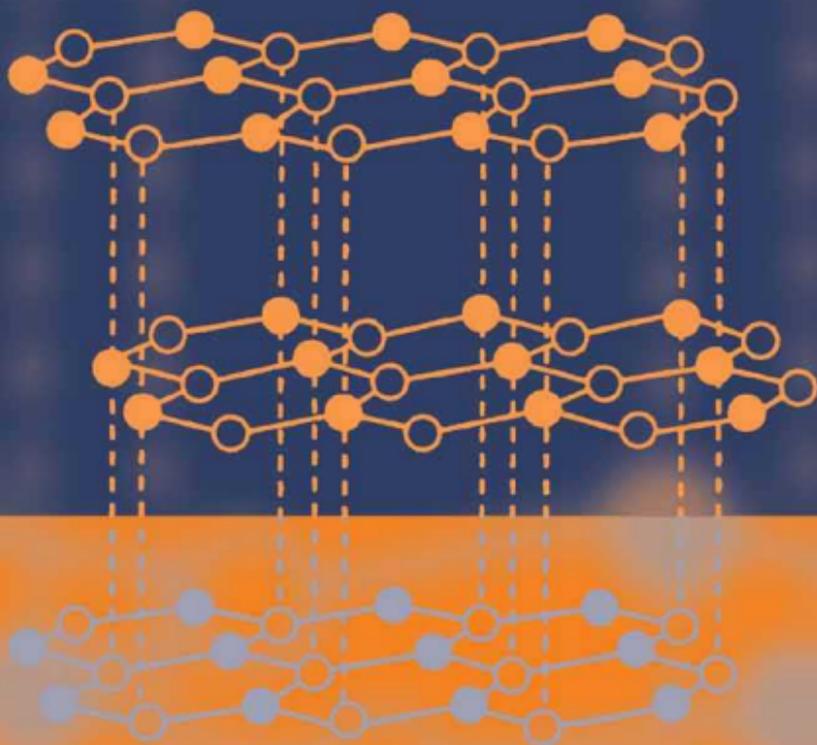


Latscha · Klein  
**Anorganische Chemie**  
Chemie-Basiswissen I

9., vollständig überarbeitete Auflage





Hans Peter Latscha  
Helmut Alfons Klein

# Anorganische Chemie

Chemie-Basiswissen I

Neunte, vollständig überarbeitete Auflage

Mit 190 Abbildungen und 37 Tabellen

 Springer

Professor Dr. Hans Peter Latscha  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg

Dr. Helmut Alfons Klein  
Bundesministerium für Arbeit und Soziales  
U-Abt. Arbeitsschutz/Arbeitsmedizin  
Rochusstr. 1, 53123 Bonn

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

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

ISBN 978-3-540-69863-0 9. Aufl. Springer Berlin Heidelberg New York  
DOI 10.1007/978-3-540-69865-4

ISBN 978-3-540-42938-8 8. Aufl. Springer Berlin Heidelberg New York

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk-sendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Springer ist ein Unternehmen von Springer Science+Business Media  
[springer.de](http://springer.de)

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1978, 1984, 1988, 1990, 1992, 1994, 1996, 2002, 2007

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z. B. DIN, VDI, VDE) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für die Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuziehen.

Satz: Digitale Druckvorlage des Autors  
Herstellung: LE- $\text{\TeX}$  Jelonek, Schmidt & Vöckler GbR, Leipzig  
Umschlaggestaltung: WMXDesign GmbH, Heidelberg

Gedruckt auf säurefreiem Papier 52/3100/YL - 5 4 3 2 1 0

# Vorwort zur neunten Auflage

Die gute Aufnahme, die unsere Lehrbücher beim Leser finden, hat uns ermutigt, auch für die neunte Auflage dieses Buches das gewählte Konzept grundsätzlich beizubehalten.

Der Inhalt wurde überarbeitet, korrigiert und stärker praxisorientiert. Es wurden Ergänzungen und Verbesserungen im Detail vorgenommen. Wesentliche Sätze und Definitionen sowie wichtige Formeln wurden durch Verwendung einer Akzentfarbe hervorgehoben. Der Text wurde dadurch didaktisch verbessert.

Das Lehrbuch „Chemie Basiswissen, Teil I“ besteht aus zwei Abschnitten. Der erste Abschnitt enthält die Grundlagen der *Allgemeinen Chemie*, der zweite Abschnitt befasst sich mit der *Anorganischen Chemie*, d. h. den Elementen und ihren Verbindungen. Beide Abschnitte sind so geschrieben, dass sie unabhängig voneinander benutzt werden können.

Das Buch soll vor allem für  
Chemiestudenten,  
Physiker,  
Geowissenschaftler,  
Studenten der Ingenieurwissenschaften und  
Lehramtskandidaten

eine Hilfe bei der Erarbeitung chemischer Grundkenntnisse sein.

In Aufbau, Stoffauswahl und Umfang haben wir versucht, den Wünschen dieser Gruppen weitgehend zu entsprechen.

Herrn Dipl. Chem. Dr. Martin Mutz sind wir zu besonderem Dank verpflichtet für konstruktive Kritik, hilfreiche Beiträge und die sorgfältige Erstellung des Layouts

Herrn Enders von der Planung Chemie des Springer-Verlags danken wir für die jahrelange verständnisvolle Zusammenarbeit.

Heidelberg, im März 2007

H. P. LATSCHA  
H. A. KLEIN

# Inhaltsverzeichnis

<b>Allgemeine Chemie</b> .....	1
<b>1 Chemische Elemente und chemische Grundgesetze</b> .....	3
Verbreitung der Elemente .....	4
Chemische Grundgesetze .....	4
<b>2 Aufbau der Atome</b> .....	7
2.1 Atomkern .....	7
Kernregeln .....	9
Atommasse .....	9
Massendefekt .....	10
Isotopieeffekte .....	10
Trennung von Isotopen .....	11
Radioaktive Strahlung .....	12
Radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit .....	12
Beispiele für natürliche und künstliche Isotope .....	13
Radioaktive Aktivität .....	14
Radioaktive Zerfallsreihen .....	18
Radioaktives Gleichgewicht .....	18
Beispiele für Anwendungsmöglichkeiten von Isotopen .....	18
Aktivierungsanalyse .....	19
2.2 Elektronenhülle .....	19
Atommodell von <i>Niels Bohr</i> .....	21
Bohrsches Modell vom <i>Wasserstoffatom</i> .....	21
Atomspektren (Absorptions- und Emissionsspektroskopie) .....	22
Verbesserungen des Bohrschen Modells .....	23
Wellenmechanisches Atommodell des <i>Wasserstoffatoms</i> .....	24

Elektronenspin.....	26
Graphische Darstellung der Atomorbitale.....	27
Mehrelektronenatome.....	33
Pauli-Prinzip, <i>Pauli-Verbot</i> .....	33
Hundsche Regel.....	33
<b>3 Periodensystem der Elemente .....</b>	<b>37</b>
Einteilung der Elemente	
auf Grund ähnlicher Elektronenkonfiguration .....	44
Edelgase .....	44
Hauptgruppenelemente	
(„repräsentative“ Elemente) .....	44
Übergangselemente bzw. Nebengruppenelemente..	44
Valenzelektronenzahl und Oxidationsstufen .....	45
Periodizität einiger Eigenschaften.....	46
1) Atom- und Ionenradien .....	46
2) Elektronenaffinität (EA) .....	47
3) Ionisierungspotential / Ionisierungsenergie .....	47
4) Elektronegativität.....	49
5) Metallischer und nichtmetallischer Charakter der Elemente.....	50
<b>4 Moleküle, chemische Verbindungen, Reaktionsgleichungen und Stöchiometrie .....</b>	<b>53</b>
Reaktionsgleichungen .....	54
Konzentrationsmaße.....	56
Stöchiometrische Rechnungen .....	64
Beispiel einer Ausbeuteberechnung .....	65
Berechnung von empirischen Formeln.....	66
<b>5 Chemische Bindung</b>	
(Bindungsarten).....	67
5.1 Ionische (polare, heteropolare) Bindungen,	
Ionenbeziehung .....	67
Gitterenergie.....	69
Spinell-Struktur .....	72
Perowskit-Struktur .....	72
Calcit-Struktur .....	73

---

	Übergang von der ionischen zur kovalenten Bindung .....	73
	Übergang von der ionischen zur metallischen Bindung .....	75
5.2	Atombindung (kovalente, homöopolare Bindung, Elektronenpaarbindung) .....	76
5.2.1	MO-Theorie der kovalenten Bindung .....	76
5.2.2	VB-Theorie der kovalenten Bindung .....	81
	Mehrfachbindungen, ungesättigte Verbindungen ...	86
	Energie von Hybridorbitalen .....	90
	Bindigkeit .....	90
	Bindungsordnung, Bindungsgrad .....	90
	Oktettregel .....	91
	Doppelbindungsregel .....	91
	Radikale .....	92
	Bindungsenergie und Bindungslänge .....	92
	Mesomerie oder Resonanz .....	93
5.2.3	Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungsmodell	93
	Geometrie von Polyedern mit sieben bis zwölf Elektronenpaaren .....	97
5.3	Metallische Bindung .....	97
	Metallgitter .....	100
	Mechanische Eigenschaften der Metalle / <i>Einlagerungsstrukturen</i> .....	102
	Legierungen .....	102
	Unbegrenzte Mischbarkeit .....	103
	Überstrukturphasen .....	104
	Eutektische Legierungen .....	105
	Mischungslücke .....	106
	Intermetallische Verbindungen oder intermetallische Phasen .....	107
	Beispiele für intermetallische Phasen .....	108
	Fe-C-System .....	110
5.4	Zwischenmolekulare Bindungskräfte / schwache Bindungen .....	112
	Wasserstoffbrückenbindungen .....	112
	Van der Waalsche Bindung (van der Waals-Kräfte, Dispersionskräfte) .....	114
<b>6</b>	<b>Komplexverbindungen</b>	
	Bindungen in Komplexen .....	117
	Chelateffekt .....	119
	$\pi$ -Komplexe .....	121
	Chargetransfer-Komplexe .....	122

Carbonyle .....	122
Herstellung .....	122
Eigenschaften .....	122
Reaktionen von Carbonylen .....	123
Koordinationszahl und räumlicher Bau von Komplexen .....	126
Isomerieerscheinungen bei Komplexverbindungen	127
Stereoisomerie .....	128
a) cis-trans-Isomerie .....	128
Komplexe mit KZ 4 .....	128
Komplexe mit KZ 6 .....	128
trans-Effekt .....	129
b) Optische Isomerie (Spiegelbildisomerie) .....	129
Komplexe mit KZ 4 .....	130
Komplexe mit KZ 6 .....	131
Strukturisomerie .....	131
Hydratisomerie .....	131
Bindungsisomerie, Salzisomerie .....	131
Bindung in Komplexen / Koordinative Bindung .....	132
Edelgas-Regel .....	132
VB-Theorie der Komplexbindung .....	133
Vorzüge und Nachteile der VB-Theorie .....	135
Kristallfeld-Ligandenfeld-Theorie .....	135
Besetzung der $e_g$ - und $t_{2g}$ -Orbitale im oktaedrischen Feld .....	138
Besetzung der $e_g$ - und $t_{2g}$ -Orbitale im tetraedrischen Feld .....	139
Absorptionsspektren .....	140
Jahn-Teller-Effekt .....	140
Vorzüge und Nachteile der Kristallfeld-Theorie .....	141
MO-Theorie der Bindung in Komplexen .....	141
Bildung der Molekülorbitale .....	142
Verteilung der Elektronen des Zentralteilchens .....	142
HSAB-Konzept bei Komplexen .....	142
$\sigma$ - und $\pi$ -Bindung in Komplexen .....	142
Komplexbildungsreaktionen .....	145
Formelschreibweise von Komplexen .....	146
Nomenklatur von Komplexen .....	146
Beispiele zur Nomenklatur .....	148
<b>7 Zustandsformen der Materie</b>	
(Aggregatzustände) .....	149
7.1 Fester Zustand .....	149
Kristalline Stoffe .....	150

	Kristallsysteme .....	150
	Raumgruppen; Bravais-Gitter .....	150
	Kristallklassen .....	151
	Eigenschaften von kristallinen Stoffen.....	151
	Schmelz- und Erstarrungspunkt; Schmelzenthalpie.....	152
	Gittertypen.....	153
7.2	Gasförmiger Zustand.....	154
	Gasgesetze — für „ideale Gase“ .....	155
	Das Verhalten realer Gase.....	159
	Zustandsgleichung realer Gase.....	160
	Kritische Daten von Gasen.....	161
	Diffusion von Gasen.....	161
7.3	Flüssiger Zustand .....	162
	Dampfdruck einer Flüssigkeit .....	163
	Siedepunkt.....	164
	Gefrierpunkt.....	164
	Durchschnittsgeschwindigkeit von Atomen und Molekülen.....	165
<b>8</b>	<b>Mehrstoffsysteme</b>	
	Lösungen .....	167
	Definition des Begriffs Phase.....	167
	Zustandsdiagramme.....	167
	Gibbssche Phasenregel (1878) .....	168
	Beispiele für das Gibbssche Phasengesetz .....	168
	Mehrstoffsysteme .....	169
	Lösungen .....	170
	Eigenschaften von Lösemitteln (Lösungsmitteln)...	170
	Echte Lösungen .....	172
	Lösungsvorgänge .....	172
	Löslichkeit.....	175
	Chemische Reaktionen bei Lösungsvorgängen.....	175
	Verhalten und Eigenschaften von Lösungen.....	175
	I. Lösungen von <i>nichtflüchtigen</i> Substanzen.....	176
	Diffusion in Lösung .....	177
	Osmose .....	178
	Dialyse.....	178
	Lösungsgleichgewichte .....	179
	1. Verteilung zwischen zwei nichtmischbaren flüssigen Phasen.....	179
	2. Verteilung zwischen einer Gasphase und der Lösung.....	180

3. Verteilung zwischen einer festen Phase und der Lösung.....	180
Elektrolytlösungen .....	180
Elektrolytische Dissoziation.....	180
Ostwaldsches Verdünnungsgesetz .....	181
Elektrodenprozesse.....	182
Beispiele für Elektrolysen .....	182
II. Lösungen <i>flüchtiger</i> Substanzen.....	185
Ideale Lösungen .....	185
Nichtideale Lösungen.....	186
Mischungslücke.....	187
Kolloide Lösungen, kolloiddisperse Systeme .....	188
Isoelektrischer Punkt (I.P.).....	190
<b>9 Redoxsysteme</b> .....	191
Oxidationszahl.....	191
Regeln zur Ermittlung der Oxidationszahl .....	191
Reduktion und Oxidation .....	193
Normalpotentiale von Redoxpaaren .....	195
Normalpotential und Reaktionsrichtung.....	199
Nernstsche Gleichung .....	201
Konzentrationskette.....	204
Praktische Anwendung	
von galvanischen Elementen .....	204
Trockenbatterie (Leclanché-Element) .....	204
Alkali-Mangan-Zelle .....	205
Nickel-Cadmium-Batterie .....	205
Quecksilber-Batterie.....	205
Brennstoffzellen .....	205
Akkumulatoren .....	206
Lithium-Ionenakku.....	206
Elektrochemische Korrosion / Lokalelement .....	207
Elektrochemische Bestimmung von pH-Werten .....	208
Elektroden 2. Art.....	209
Spezielle Redoxreaktionen .....	210
<b>10 Säure-Base-Systeme</b> .....	211
Brønstedtsäuren und –basen; pH-Wert.....	211
Säure- und Basestärke .....	215
Starke Säuren und starke Basen .....	216
Schwache Säuren und schwache Basen .....	216

Mehrwertige Säuren .....	219
Mehrwertige Basen .....	220
Protolysereaktionen beim Lösen	
von Salzen in Wasser .....	220
Neutralisationsreaktionen .....	222
Protolysegrad .....	222
Titrationskurven .....	223
pH-Abhängigkeit von Säure- und Base-Gleichgewichten, Pufferlösungen .....	225
Bedeutung der Henderson-Hasselbalch-Gleichung.	226
a) Der Bicarbonatpuffer (Kohlensäure-Hydrogencarbonatpuffer) .....	227
b) Der Phosphatpuffer .....	228
Acetatpuffer .....	228
Messung von pH-Werten .....	229
Säure-Base-Reaktionen in nichtwässrigen Systemen .....	230
Elektronentheorie der Säuren und Basen nach <i>Lewis</i> .....	231
Supersäuren .....	232
Prinzip der „harten“ und „weichen“ Säuren und Basen .....	232
<b>11 Energetik chemischer Reaktionen</b>	
(Grundlagen der Thermodynamik).....	235
I. Hauptsatz der Thermodynamik (Energieerhaltungssatz) .....	235
Veranschaulichung der Volumenarbeit $p \cdot \Delta V$ .....	236
Anwendung des I. Hauptsatzes auf chemische Reaktionen .....	238
Hess'scher Satz der konstanten Wärmesummen .....	239
II. Hauptsatz der Thermodynamik Triebkraft chemischer Reaktionen .....	240
Statistische Deutung der Entropie .....	243
III. Hauptsatz der Thermodynamik .....	243
Gibbs-Helmholtzsche Gleichung .....	244
Zusammenhang zwischen $\Delta G$ und EMK .....	247
<b>12 Kinetik chemischer Reaktionen</b> .....	249
Reaktionsordnung.....	250
Halbwertszeit.....	252

Konzentration-Zeit-Diagramm	
für eine Reaktion erster Ordnung .....	252
Konzentration-Zeit-Diagramm	
für eine Reaktion zweiter Ordnung .....	254
Molekularität einer Reaktion .....	254
Pseudo-Ordnung und Pseudo-Molekularität .....	256
Arrhenius-Gleichung .....	256
Katalyse .....	257
Darstellung von Reaktionsabläufen	
durch Energieprofile .....	258
Parallelreaktionen / Kinetische und	
thermodynamische Reaktionskontrolle .....	260
Metastabile Systeme .....	261
Kettenreaktionen .....	261
Einleitung von Kettenreaktionen .....	262
Abbruch von Kettenreaktionen .....	262

### 13 Chemisches Gleichgewicht

(Kinetische Ableitung) .....	263
Formulierung des MWG für einfache Reaktionen ..	265
Gekoppelte Reaktionen .....	265
Aktivitäten .....	266
Beeinflussung von Gleichgewichtslagen .....	267
1. Änderung der Temperatur .....	267
2. Änderung von Konzentration	
bzw. Partialdruck bei konstanter Temperatur .....	268
Das Löslichkeitsprodukt .....	268
Allgemeine Formulierung .....	269
Fließgleichgewicht .....	270

**Spezielle Anorganische Chemie**..... 271

**A) Hauptgruppenelemente**..... 273

**Wasserstoff**..... 273

- Stellung von Wasserstoff
- im Periodensystem der Elemente (PSE)..... 273
- Reaktionen und Verwendung von Wasserstoff..... 275
- Wasserstoffverbindungen..... 275

**Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)**..... 277

- Lithium..... 277
- Natrium..... 280
- Kalium..... 282
- Rubidium, Cäsium..... 284
- Francium..... 284

**Erdalkalimetalle**

**(Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)**..... 285

- Beryllium..... 285
- Magnesium..... 288
- Herstellung..... 288
- Verbindungen..... 288
- Calcium..... 289
- Verbindungen..... 290
- Mörtel..... 292
- Strontium..... 292
- Barium..... 293
- Radium..... 294

**Borgruppe (B, Al, Ga, In, Tl)**..... 295

- Bor..... 295
- Verbindungen..... 297
- Herstellung der Borane..... 298
- Eigenschaften..... 299
- Carborane..... 299
- Borhalogenide..... 300
- Sauerstoff-Verbindungen..... 300
- Borstickstoff-Verbindungen..... 302
- Aluminium..... 303
- Gallium - Indium - Thallium..... 307

<b>Kohlenstoffgruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb) ....</b>	<b>309</b>
Kohlenstoff.....	309
Graphitverbindungen.....	312
Kohlenstoff-Verbindungen.....	314
Isosterie .....	317
Boudouard-Gleichgewicht .....	317
Carbide .....	318
Silicium .....	319
Kieselsäuren .....	321
Zinn .....	325
Zinn(II)- Verbindungen.....	326
Zinn(IV)-Verbindungen .....	327
Blei .....	327
Blei(II)-Verbindungen.....	328
Blei(IV)-Verbindungen .....	328
Inert-pair-Effekt .....	329

<b>Stickstoffgruppe (N, P, As, Sb, Bi).....</b>	<b>331</b>
Stickstoff .....	331
Stickstoffhalogenide.....	335
Phosphor.....	343
Phosphoroxide.....	346
Phosphorsäuren .....	346
Halogenverbindungen .....	350
Pseudorotation (Berry-Mechanismus).....	350
Phosphor-Stickstoff-Verbindungen.....	351
Arsen .....	352
Sauerstoffverbindungen .....	353
Halogenverbindungen .....	354
Schwefelverbindungen .....	354
Antimon.....	354
Bismut (früher Wismut) .....	356
Ausnahmen von der Doppelbindungsregel .....	357

<b>Chalkogene (O, S, Se, Te, Po).....</b>	<b>359</b>
Sauerstoff .....	359
Sauerstoffverbindungen .....	363
Oxide .....	364
Schwefel.....	365
Halogenverbindungen .....	367
Schwefelchloride und Schwefelbromide.....	368
Oxidhalogenide SOX <sub>2</sub> (X = F, Cl, Br) .....	369
Schwefeloxide und Schwefelsäuren.....	369

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Schwefelsäure .....	371
Schwefel-Stickstoff-Verbindungen .....	373
Selen .....	375
Tellur .....	376

<b>Halogene (F, Cl, Br, I, At)</b> .....	377
Fluor .....	377
Sauerstoff Verbindungen .....	380
Chlor .....	381
Sauerstoffsäuren von Chlor .....	382
Oxide des Chlors .....	383
Brom .....	384
Iod .....	386
Iodoxide .....	388
Bindungsenthalpie und Acidität .....	389
Salzcharakter der Halogenide .....	389
Photographischer Prozess (Schwarz-Weiß-Photographie) .....	389
Interhalogenverbindungen .....	390
Pseudohalogene — Pseudohalogenide .....	391

<b>Edelgase (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)</b> .....	393
Verbindungen .....	395
Xenon-Oxide .....	395
„Physikalische Verbindungen“ .....	397
Beschreibung der Bindung in Edelgasverbindungen .....	397

<b>Allgemeine Verfahren zur Reindarstellung von Metallen (Übersicht)</b> .....	398
I. Reduktion der <i>Oxide</i> zu den Metallen .....	398
II. <i>Elektrolytische</i> Verfahren .....	398
III. Spezielle Verfahren .....	399

<b>B) Nebengruppenelemente</b> .....	401
Oxidationszahlen.....	405
Qualitativer Vergleich der Atom- und Ionenradien der Nebengruppenelemente.....	406
Atomradien.....	406
Lanthanoiden-Kontraktion .....	406
Ionenradien.....	407
<b>I. Nebengruppe</b> .....	409
Übersicht .....	409
Kupfer .....	409
Silber .....	412
Gold.....	413
<b>II. Nebengruppe</b> .....	415
Übersicht .....	415
Zink-Verbindungen.....	416
Cadmium-Verbindungen.....	417
Quecksilber-Verbindungen .....	417
Hg(II)-Verbindungen .....	418
<b>III. Nebengruppe</b> .....	421
Übersicht .....	421
Scandium.....	421
Yttrium.....	422
Lanthan.....	422
Actinium.....	422
<b>IV. Nebengruppe</b> .....	423
Übersicht .....	423
Titan .....	423
Zirkon und Hafnium.....	425
<b>V. Nebengruppe</b> .....	427
Übersicht .....	427
Vanadin .....	427
Niob und Tantal.....	430

<b>VI. Nebengruppe</b> .....	433
Übersicht .....	433
Chrom.....	433
Chromverbindungen.....	434
Peroxochromate $M(I)HCrO_6$ .....	436
Molybdän .....	437
Wolfram .....	439
Transportreaktionen .....	440
Wolframate, Polysäuren .....	440
<b>VII. Nebengruppe</b> .....	443
Übersicht .....	443
Mangan.....	443
Technetium.....	445
Rhenium .....	445
Halogenide .....	446
<b>VIII. Nebengruppe</b> .....	449
Eisenmetalle .....	449
Eisen.....	449
Eisenverbindungen.....	452
Cobalt und Nickel.....	455
Cobalt-Verbindungen.....	455
Nickel-Verbindungen.....	457
Platinmetalle.....	457
Verbindungen der Platinmetalle.....	458
Ruthenium und Osmium .....	458
Rhodium und Iridium .....	458
Palladium und Platin .....	458
<b>Lanthanoide, Ln</b> .....	461
Übersicht .....	461
<b>Actinoide, An</b> .....	463
Übersicht .....	463

**Anhang** ..... 465

**Edelsteine** ..... 465  
**Düngemittel** ..... 466  
Handelsdünger aus *natürlichen* Vorkommen ..... 466  
Kunstdünger ..... 467  
Mineraldünger ..... 467  
Stickstoffdünger ..... 467  
Phosphatdünger ..... 468  
Kaliumdünger ..... 468  
Mehrstoffdünger ..... 469

**Literaturauswahl und Quellennachweis** ..... 471

**Abbildungsnachweis** ..... 475

**Sachverzeichnis** ..... 477

**Ausklapptafel:** Periodensystem der Elemente  
(am Schluss des Bandes)

# **Allgemeine Chemie**

# 1 Chemische Elemente und chemische Grundgesetze

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

Die übliche Einteilung der Materie zeigt Abb. 1.

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

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

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

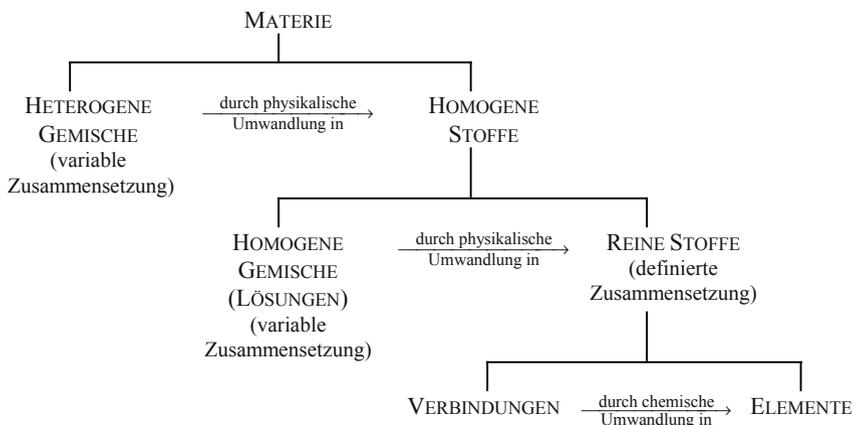


Abb. 1. Einteilung der Materie

## Verbreitung der Elemente

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

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

**Tabelle 1**

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

## Chemische Grundgesetze

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

Die quantitative Auswertung von Gasreaktionen und Reaktionen von Metallen mit Sauerstoff ergab, dass bei chemischen Umsetzungen die Masse der Ausgangsstoffe (Edukte) gleich der Masse der Produkte ist, dass also die Gesamtmasse der Reaktionspartner im Rahmen der Messgenauigkeit erhalten bleibt.

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

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

Weitere Versuchsergebnisse sind das Gesetz der konstanten Proportionen (*Proust*, 1799) und das Gesetz der multiplen Proportionen (*Dalton*, 1803).

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

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

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

*Beispiel:* Die Elemente Stickstoff und Sauerstoff bilden miteinander verschiedene Produkte ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ;  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ;  $\text{N}_2\text{O}_5$ ). Die Massenverhältnisse von Stickstoff und Sauerstoff verhalten sich in diesen Substanzen wie 1:1; 1:2; 2:1; 2:3; 2:5.

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

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

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

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

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

(Zur Definition eines idealen Gases s. S. 155.)

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

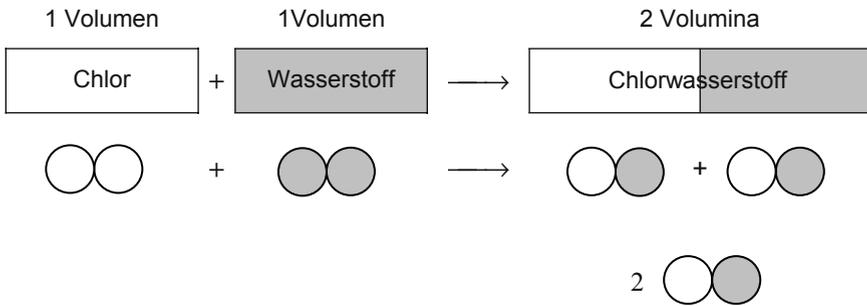


Abb. 2

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

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

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

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

### *Geschichtliches*

1661	Gesetz der Erhaltung der Elemente <i>Robert Boyle</i> (1627 – 1691)
1785	<i>Antoine Laurent Lavoisier</i> (1743 – 1794)
1799	Gesetz der konstanten Proportionen <i>Joseph Louis Proust</i> (1754 – 1826)
1803	Regel der mehrfachen Massenverhältnisse
1808	Atomhypothese <i>John Dalton</i> (1766 – 1844)
1808	<i>Joseph Louis Gay-Lussac</i> (1778 – 1850)
1811	<i>Amadeo Avogadro</i> (1776 – 1856)

## 2 Aufbau der Atome

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

Der **Durchmesser** des Wasserstoffatoms beträgt ungefähr  $10^{-10}$  m (=  $10^{-8}$  cm = 0,1 nm = 100 pm = 1Å). Der Durchmesser eines Atomkerns liegt bei  $10^{-12}$  cm, d.h. er ist um ein Zehntausendstel kleiner. Die Dichte des Atomkerns hat etwa den Wert  $10^{14}$  g/cm<sup>3</sup>.

### 2.1 Atomkern

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

**Tabelle 2.** Wichtige Elementarteilchen (subatomare Teilchen)

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

Aus den Massen von Elektron und Proton sieht man, dass das Elektron nur den  $1/1837$  Teil der Masse des Protons besitzt. (Über die Bedeutung von u s. S. 9 und S. 55.)

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

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

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

Die Protonenzahl heißt auch **Kernladungszahl**. Diese Zahl ist gleich der **Ordnungszahl**, nach der die Elemente im Periodensystem (s. S. 43) angeordnet sind. Die Anzahl der Protonen nimmt von Element zu Element jeweils um 1 zu. Ein chemisches Element besteht also aus Atomen gleicher Kernladung.

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

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

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

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

Die Massenzahl entspricht in den meisten Fällen nur ungefähr der Atommasse eines Elements. Chlor z.B. hat die Atommasse 35,45. Genauere Untersuchungen ergaben, dass Chlor in der Natur mit zwei **Atomarten (Nucliden)** vorkommt, die 18 bzw. 20 Neutronen neben jeweils 17 Protonen im Kern enthalten. Derartige Atome mit unterschiedlicher Massenzahl, aber gleicher Protonenzahl, heißen **Isotope** des betreffenden Elements. Nur 20 der natürlich vorkommenden Elemente sind sog. **Reinelemente**, z.B. F, Na, Al, P. Die übrigen Elemente sind Isotopengemische, sog. **Mischelemente**.

Die Isotope eines Elements haben chemisch die gleichen Eigenschaften. Wir ersehen daraus, dass ein Element nicht durch seine Massenzahl, sondern durch seine Kernladungszahl charakterisiert werden muss. Sie ist bei allen Atomen eines Elements gleich, während die Anzahl der Neutronen variieren kann. Es ist daher notwendig, zur Kennzeichnung der Nuclide und speziell der Isotope eine besondere Schreibweise zu verwenden. Die vollständige Kennzeichnung eines Nuclids von einem Element ist auf folgende Weise möglich:

Nucleonenzahl  
(Massenzahl)

Ladungszahl

Elementsymbol

Ordnungszahl

*Beispiel:*

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

*Anmerkung:* Im PSE S. 43 und in der Ausklapptafel ist bei den Elementsymbolen die Atommasse angegeben. Sie bezieht sich dort auf das jeweilige **Nuclidgemisch** des entsprechenden Elements.

## Kernregeln

Die **Aston-Regel** lautet: Elemente mit ungerader Kernladungszahl haben höchstens zwei Isotope.

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

Einige Begriffe aus der Atomphysik

**Nuclid:** Atomart, definiert durch Kernladungszahl und Massenzahl. *Beispiel:*  ${}^1_1\text{H}$

**Isotope:** Nuclide gleicher Kernladungszahl und verschiedener Massenzahl.  
*Beispiel:*  ${}^1_1\text{H}$ ,  ${}^2_1\text{H}$ ,  ${}^3_1\text{H}$

**Isobare:** Nuclide gleicher Massenzahl und verschiedener Kernladungszahl.  
*Beispiel:*  ${}^{97}_{40}\text{Sr}$ ,  ${}^{97}_{42}\text{Mo}$

**Reinelement** besteht aus einer einzigen Nuclidgattung.

**Mischelement** besteht aus verschiedenen Nucliden gleicher Kernladungszahl.

## Atommasse

**Die Atommasse ist die Masse eines Atoms in der gesetzlichen atomphysikalischen Einheit: atomare Masseneinheit: Kurzzeichen: u** (engl. amu von atomic mass unit), **amu oder Dalton.**

**Eine atomare Masseneinheit u ist 1/12 der Masse des Kohlenstoffisotops der Masse 12 ( ${}^{12}_6\text{C}$ , s.S. 55).** In Gramm ausgedrückt ist  $u = 1,66053 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 1,66053 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .

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

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

*Beispiele:*

**Die Atommasse von Wasserstoff ist:**

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

**Die Atommasse von Chlor ist:**

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

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

## Massendefekt

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

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

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

*Beispiel:* Der Heliumkern besteht aus 2 Protonen und 2 Neutronen. Addiert man die Massen der Nucleonen, erhält man für die berechnete Kernmasse 4,0338 u. Der Wert für die experimentell gefundene Kernmasse ist 4,0030 u. Die Differenz — der Massendefekt — ist 0,0308 u. Dies entspricht einer nuclearen Bindungsenergie von  $E = m \cdot c^2 = 0,0308 \cdot 1,6 \cdot 10^{-27} \cdot 9 \cdot 10^{16} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 4,4 \cdot 10^{-12} \text{ J} = 28,5 \text{ MeV}$ . (1 MeV =  $10^6 \text{ eV}$ ; 1 u = 931 MeV,  $c = 2,99793 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

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

## Isotopieeffekte

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

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

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

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

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

Die Tabellen 3 und 4 zeigen einige Beispiele für Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften von H<sub>2</sub>, HD, D<sub>2</sub> und T<sub>2</sub> sowie von H<sub>2</sub>O (Wasser) und D<sub>2</sub>O (schweres Wasser).

**Tabelle 3.** Physikalische Eigenschaften von Wasserstoff

Eigenschaften	H <sub>2</sub>	HD	D <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>
Siedepunkt in K	20,39	22,13	23,67	25,04
Gefrierpunkt in K	13,95	16,60	18,65	–
Verdampfungswärme beim Siedepunkt in J·mol <sup>-1</sup>	904,39	–	1226,79	1394,27

**Tabelle 4.** Physikalische Eigenschaften von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O

Eigenschaften	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
Siedepunkt in °C	100	101,42
Gefrierpunkt in °C	0	3,8
Temperatur des Dichtemaximums in °C	3,96	11,6
Verdampfungswärme bei 25°C in kJ·mol <sup>-1</sup>	44,02	45,40
Schmelzwärme in kJ·mol <sup>-1</sup>	6,01	6,34
Dichte bei 20°C in g·cm <sup>-3</sup>	0,99823	1,10530
Kryoskopische Konstante in grad·g·mol <sup>-1</sup>	1,859	2,050
Ionenprodukt bei 25°C in mol <sup>2</sup> ·L <sup>-2</sup>	1,01·10 <sup>-14</sup>	0,195·10 <sup>-14</sup>

### Trennung von Isotopen

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

Eine exakte Trennung erfolgt im *Massenspektrometer*. In diesem Gerät wird ein ionisierter Gasstrom dem Einfluss eines elektrischen und eines magnetischen Feldes ausgesetzt (s. Bd. III). Die Ionen mit verschiedener Masse werden unterschiedlich stark abgelenkt und treffen an verschiedenen Stellen eines Detektors (z.B. Photoplatte) auf.

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

### Radioaktive Strahlung

(Zerfall instabiler Isotope)

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

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

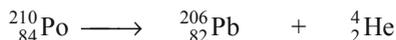
### Radioaktive Zerfallsgeschwindigkeit

Die *Zerfallsgeschwindigkeiten* aller radioaktiven Substanzen folgen einem **Gesetz erster Ordnung**: Die Zerfallsgeschwindigkeit hängt von der Menge des radioaktiven Materials ab. Sie ist für ein radioaktives Nuclid eine charakteristische Größe. Zum Begriff der Halbwertszeit s. S. 252.

Für uns wichtig sind folgende **Strahlungsarten**:

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

*Beispiel* für eine Kernreaktion mit Emission von  $\alpha$ -Teilchen:



Mutterkern      Tochterkern       $\alpha$ -Teilchen

Für solche Reaktionen gilt der **1. radioaktive Verschiebungssatz**: Werden bei einer Kernreaktion  $\alpha$ -Teilchen emittiert, wird die Massenzahl um *vier* und die Kernladungszahl um *zwei* Einheiten verringert.

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

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



Für Reaktionen, bei denen  $\beta$ -Strahlen aus dem Kern emittiert werden, gilt der

## 2. Verschiebungssatz:

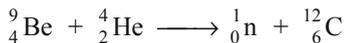
Durch Emission eines Elektrons aus dem Atomkern bleibt die Masse des Kerns *unverändert* und die Kernladungszahl wird um *eine* Einheit erhöht. (Zur Erklärung nimmt man die Umwandlung von einem Neutron in ein Proton an.)

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

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

$\gamma$ -Strahlung begleitet häufig die anderen Arten radioaktiver Strahlung.

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



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

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

## Beispiele für natürliche und künstliche Isotope

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

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

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

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

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

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

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

**Messung radioaktiver Strahlung:** Die meisten Messverfahren nutzen die ionisierende Wirkung der radioaktiven Strahlung aus. *Photographische Techniken* (Schwärzung eines Films) sind nicht sehr genau, lassen sich aber gut zu Dokumentationszwecken verwenden. *Szintillationszähler* enthalten Stoffe (z.B. Zinksulfid, ZnS), welche die Energie der radioaktiven Strahlung absorbieren und in sichtbare Strahlung (Lichtblitze) umwandeln, die photoelektrisch registriert wird. Weitere Messgeräte sind die *Wilsonsche Nebelkammer* und das *Geiger-Müller-Zählrohr*.

### Radioaktive Aktivität

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

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

Da die Aktivität nur die Zahl der Zerfallsprozesse pro Sekunde angibt, sagt sie nur wenig aus über die biologische Wirksamkeit einer radioaktiven Substanz. Letztere muss daher auf andere Weise gemessen werden. Biologisch wirksam ist ein Radionuclid dadurch, dass die von ihm ausgehende Strahlung ionisierend wirkt. Dies hängt von der Art der Strahlung und ihrer Energie ab. Die sog. *Dosimetrie* basiert dabei auf der Ionisation der Luft in sog. Ionisationskammern. Diese dienen auch zur Eichung anderer Dosisinstrumente wie z.B. Filmstreifen. Hierbei sind folgende Angaben zu unterscheiden.

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

- *Energiedosisrate* („*Energiedosisleistung*“):  $dD/dt$ ; SI-Einheit:  $\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $= \text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$ ).

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

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

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

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

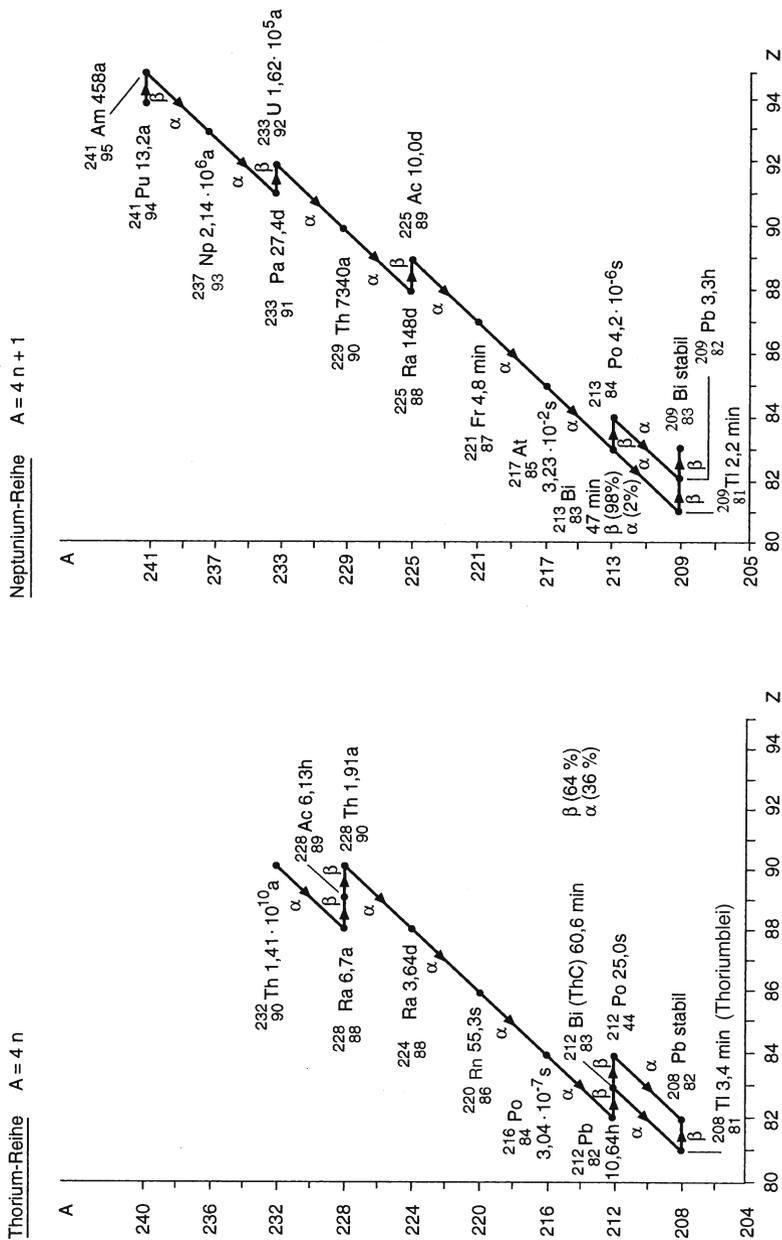
$${}_{53}^{131}\text{I}: \quad t_{1/2\text{P}} = 8 \text{ d}; \quad t_{1/2\text{B}} = 138 \text{ d}; \quad t_{1/2\text{eff}} = 7,6 \text{ d}$$

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

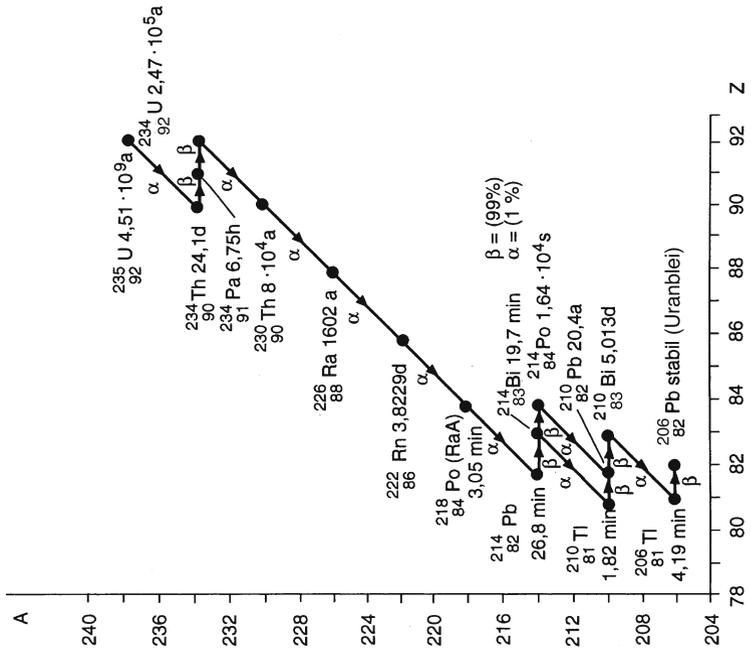
$${}_{55}^{137}\text{Cs}: \quad t_{1/2\text{P}} = 30,2 \text{ a}; \quad t_{1/2\text{B}} = 70 \text{ d}; \quad t_{1/2\text{eff}} = 69,5 \text{ d}$$

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

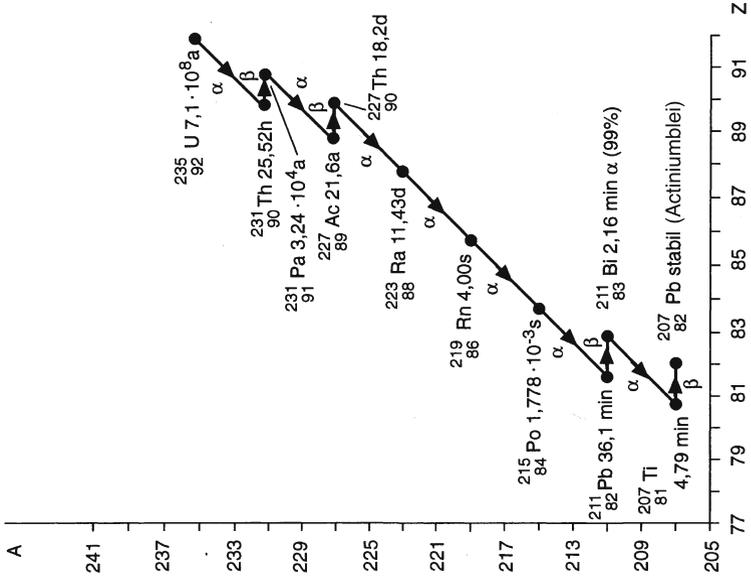
**Tabelle 5.** Radioaktive Zerfallsreihen. Zweige, die weniger als 1% Atome betreffen, wurden weggelassen. Bei der Mehrheit der Zerfallsprozesse wird Gammastrahlung emittiert



Uran-Reihe  $A = 4n + 2$



Aktinium-Reihe  $A = 4n + 3$



## Radioaktive Zerfallsreihen

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

*Beachte:* In den Klammern sind die Reihen angegeben, mit denen sich die Massenzahlen der Glieder der Reihe errechnen lassen;  $n$  ist dabei eine ganze Zahl. S. hierzu Tabelle 5!

### Radioaktives Gleichgewicht

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

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

### Beispiele für Anwendungsmöglichkeiten von Isotopen

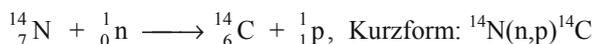
**Altersbestimmung von uranhaltigen Mineralien:** Uran geht durch radioaktiven Zerfall in Blei über. Ermittelt man in uranhaltigen Mineralien den Gehalt an Uranblei  ${}_{82}^{206}\text{Pb}$ , so kann man mit Hilfe der Gleichung

$$\ln[A_0]/[A] = k \cdot t \quad (\text{s. S. 234})$$

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

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

**Altersbestimmungen von organischen Substanzen** sind mit Hilfe des Kohlenstoffisotops  ${}_{6}^{14}\text{C}$  (Radiocarbonmethode) möglich. Das Isotop entsteht in der Ionosphäre nach der Gleichung



Es ist eine (n,p)-Reaktion. Die Neutronen werden durch die kosmische Strahlung erzeugt. Wegen des Gleichgewichts zwischen gebildetem und zerfallendem  ${}^{14}\text{C}$  ist das Mengenverhältnis zwischen  ${}^{12}\text{C}$  und  ${}^{14}\text{C}$  in der Luft und folglich im lebenden Organismus konstant. Nach dem Tode des Organismus bleibt der  ${}^{12}\text{C}$ -Gehalt konstant, der  ${}^{14}\text{C}$ -Gehalt ändert sich mit der Zeit. Aus dem Verhältnis  ${}^{12}\text{C}$  zu  ${}^{14}\text{C}$  kann

man das Alter der toten organischen Substanz ermitteln (*Libby*, 1947). *Beispiel*: Grabtuch von Turin, „Ötzi“.

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

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

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

### Aktivierungsanalyse

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

*Beispiel*: Nachweis von Quecksilber in biologischen und organischen Materialien.

## 2.2 Elektronenhülle

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

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

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

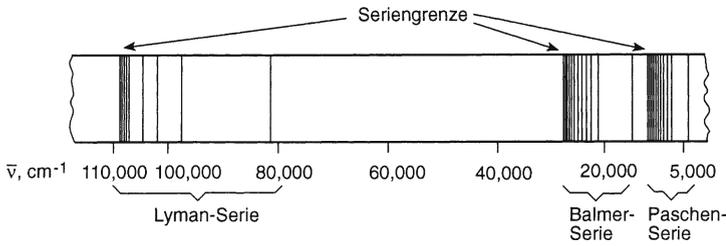


Abb. 3

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

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

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

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

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

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

Für die einzelnen Serien ergibt sich damit:

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

( $\lambda$  ist das Symbol für Wellenlänge)

## Atommodell von Niels Bohr (1913)

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

### Bohrsches Modell vom Wasserstoffatom

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

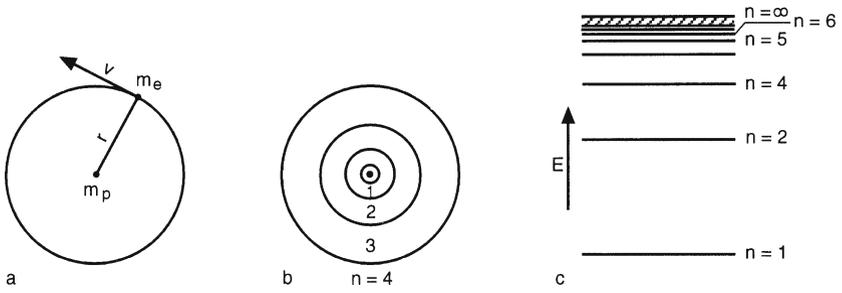
Der Energieabstand der Bohrschen Kreisbahnen nimmt wegen  $1/n^2$  (in der Energieformel) mit zunehmenden  $n$  ab.

### Atomspektren (Absorptions- und Emissionsspektroskopie)

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

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

$$E = h \cdot \nu$$

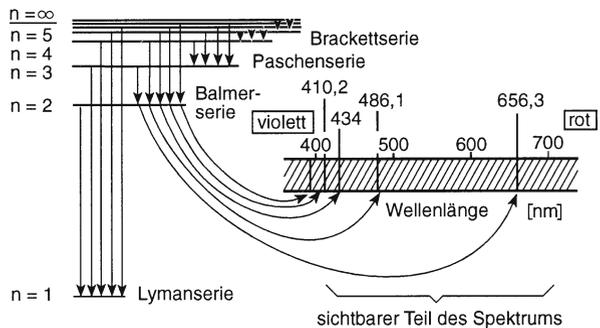


**Abb. 4 a-c.** Bohrsches Atommodell. **a** Bohrsche Kreisbahn. **b** Bohrsche Kreisbahnen für das Wasserstoffatom mit  $n = 1, 2, 3$  und  $4$ . **c** Energieniveaus für das Wasserstoffatom mit  $n = 1, 2, 3, 4 \dots, \infty$

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

### Verbesserungen des Bohrschen Modells

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



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

**Die Nebenquantenzahl  $\ell$  bestimmt den Bahndrehimpuls des Elektrons.**

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

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

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

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

### Wellenmechanisches Atommodell des Wasserstoffatoms

Das wellenmechanische Modell berücksichtigt die Beobachtung, dass sich freie Elektronen je nach Versuchsanordnung wie Teilchen mit Masse, Energie und Impuls

oder aber wie Wellen (*L. de Broglie*) verhalten. Ferner beachtet es die **Heisenbergsche Unschärfebeziehung**, wonach es im atomaren Bereich unmöglich ist, von einem Teilchen gleichzeitig Ort und Impuls mit beliebiger Genauigkeit zu bestimmen. D.h. es gibt keine genaue Flugbahn für ein Teilchen.

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

$\psi$  selbst hat keine anschauliche Bedeutung. Nach *M. Born* kann man jedoch das Produkt  $|\psi|^2 dx dy dz$  als die Wahrscheinlichkeit interpretieren, das Elektron in dem Volumenelement  $dV = dx dy dz$  anzutreffen (**Aufenthaltswahrscheinlichkeit**). Nach *E. Schrödinger* lässt sich das Elektron auch als Ladungswolke mit der Dichte  $\psi^2$  auffassen (**Elektronendichteverteilung**).

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

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

**Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung ist:**

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

oder in Polarkoordinaten (vgl. Abb. 6):

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

oder in stark vereinfachter Form:

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

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

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

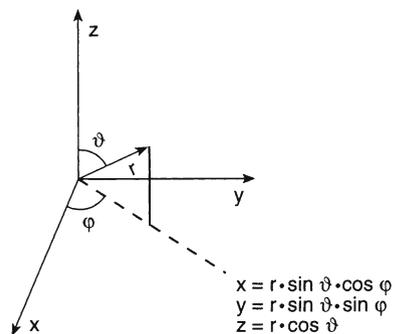
Die möglichen Energiewerte werden durch Randbedingungen festgelegt. Die Eigenfunktionen entsprechen den stationären Zuständen des Atoms im Bohrschen Modell.

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

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

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

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



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

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

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

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

Aus mathematischen Gründen gilt:

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

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

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

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

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

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

$$\begin{array}{ccccccc} \ell = & 0, & 1, & 2, & 3, & \dots & \\ & | & | & | & | & & \\ & \mathbf{s}, & \mathbf{p}, & \mathbf{d}, & \mathbf{f}, & \dots & \end{array}$$

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

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

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

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

### Elektronenspin

Die Quantenzahlen  $n, \ell$  und  $m$  genügen nicht zur vollständigen Erklärung der Atomspektren, denn sie beschreiben gerade die Hälfte der erforderlichen Elektronenzustände. Dies veranlasste 1925 *Uhlenbeck* und *Goudsmit* zu der Annahme,

dass jedes Elektron neben seinem räumlich gequantelten Bahndrehimpuls einen Eigendrehimpuls hat. Dieser kommt durch eine Drehung des Elektrons um seine eigene Achse zustande und wird **Elektronenspin** genannt. Der Spin ist ebenfalls gequantelt. Je nachdem ob die Spinrichtung parallel oder antiparallel zum Bahndrehimpuls ist, nimmt die **Spinquantenzahl**  $s$  die Werte  $+1/2$  oder  $-1/2$  an. Die Spinrichtung wird durch einen Pfeil angedeutet:  $\uparrow$  bzw.  $\downarrow$ . (Die Werte der Spinquantenzahl wurden spektroskopisch bestätigt.)

**Beachte:** Mit dem Elektronenspin ist ein magnetisches Moment verbunden

**Durch die vier Quantenzahlen  $n$ ,  $\ell$ ,  $m$  und  $s$  ist der Zustand eines Elektrons im Atom eindeutig charakterisiert.**

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

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

### Graphische Darstellung der Atomorbitale

Der Übersichtlichkeit wegen zerlegt man oft die Wellenfunktion  $\psi_{n,\ell,m}$  in ihren sog. **Radialteil**  $R_{n,\ell}(r)$ , der nur eine Funktion vom Radius  $r$  ist, und in die sog. **Winkelfunktion**  $Y_{\ell,m}(\varphi,\theta)$ . Beide Komponenten von  $\psi$  werden meist getrennt betrachtet.

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

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

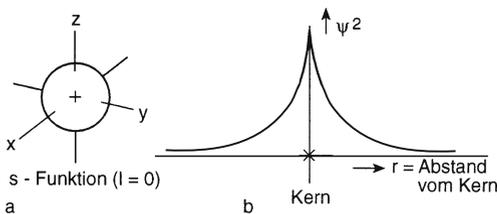
*Beachte:* Die Winkelfunktionen  $Y_{\ell,m}$  sind von der Hauptquantenzahl  $n$  unabhängig. Sie sehen daher für alle Hauptquantenzahlen (und damit für alle Elemente) gleich aus.  $Y_{\ell,m}$  bestimmt das räumliche „Aussehen“ der Orbitale.

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

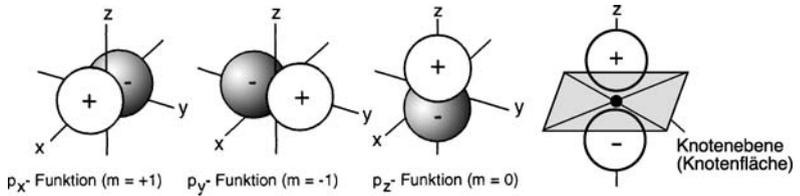
Für **s-Orbitale** ist  $\ell = 0$ . Daraus folgt:  $m$  kann  $2 \cdot 0 + 1 = 1$  Wert annehmen, d.h.  $m$  kann nur Null sein. Das Polardiagramm für s-Orbitale ist daher **kugelsymmetrisch**.

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

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

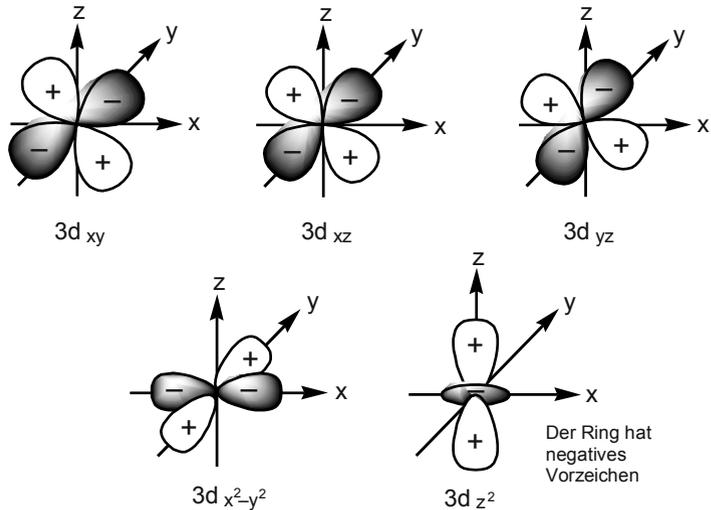


**Abb. 7. a** Graphische Darstellung der Winkelfunktion  $Y_{0,0}$ . Es ist nur eine Konturlinie gezeichnet, welche etwa 99% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons entspricht. **b** Elektronendichteverteilung im 1s-AO



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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Z ist die Kernladung. Für das Wasserstoffatom ist  $Z = 1$ .  
 $r$  = Radius;  $a_0 = 52,84$  pm (Bohrscher Atomradius)

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

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

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

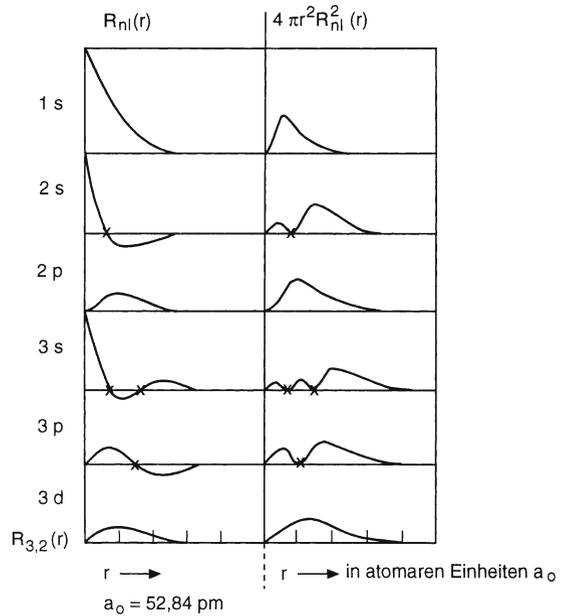


Abb. 10

Atomorbitale sind das *Produkt* aus Radialfunktion und Winkelfunktion.

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

Für das 1s-AO ergibt sich:

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

und entsprechend für das 2s-AO:

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

Abb. 11 veranschaulicht  $\psi^2$  für 2s-Elektronen.

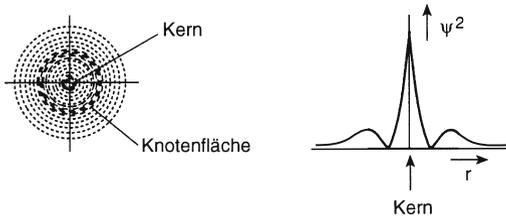


Abb. 11.  $\psi^2$  von 2s-Elektronen

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

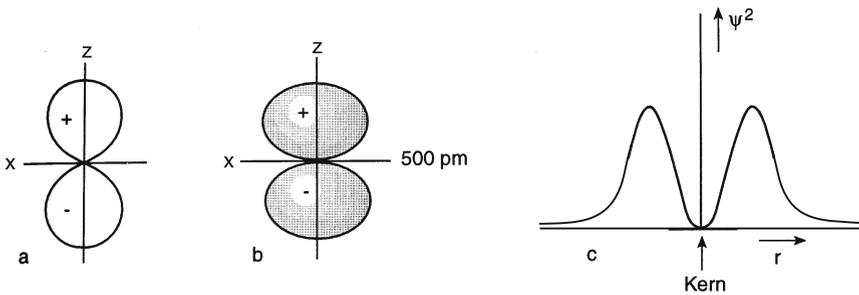


Abb. 12. **a** Darstellung der Winkel- und Radialfunktion:  $Y_{1,m}$ . **b** Darstellung eines „kompletten“ 2p-Orbitals des H-Atoms durch Begrenzungslinien. Durch Rotation um die senkrechte Achse entsteht das dreidimensionale Orbital, wobei ein Elektron in diesem Orbital mit 99 %iger Wahrscheinlichkeit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

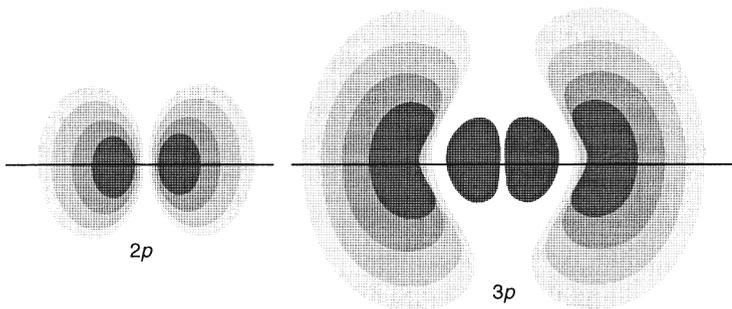


Abb. 13. Konturliniendiagramm für 2p- und 3p-Orbitale. Die verschiedenen schraffierten Zonen entsprechen von innen nach außen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 20 %, 40 %, 60 % und 80 %. (Nach Becker u. Wentworth, 1976)

## Mehrelektronenatome

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

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

## Pauli-Prinzip, *Pauli-Verbot*

Nach einem von *Pauli* ausgesprochenen Prinzip stimmen keine zwei Elektronen in allen vier Quantenzahlen überein.

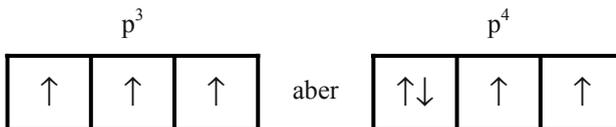
Haben zwei Elektronen z.B. gleiche Quantenzahlen  $n$ ,  $\ell$ ,  $m$ , müssen sie sich in der Spinquantenzahl  $s$  unterscheiden. Hieraus folgt:

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

## Hundsche Regel

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

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



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

Die Elektronenzahl in einem Niveau wird als Index rechts oben an das Orbital-symbol geschrieben. Die Kennzeichnung der Schale, zu welcher das Niveau gehört, erfolgt so, dass man die zugehörige Hauptquantenzahl vor das Orbital-symbol schreibt. *Beispiel:*  $1s^2$  (sprich: eins s zwei) bedeutet: In der K-Schale ist das s-Niveau mit zwei Elektronen besetzt.

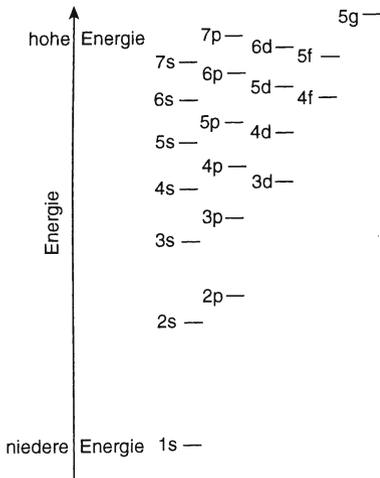


Abb. 14. Energieniveauschema für vielelektronige Atome

Die Elektronenanordnung in einem Atom nennt man auch seine **Elektronenkonfiguration**. Jedes Element hat seine charakteristische Elektronenkonfiguration, s. S. 40.

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

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

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

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

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

Für die Reihenfolge der Besetzung beachte Abb. 14!

*Beachte:* In Abb. 14 sieht man 1. Die Abstände zwischen den einzelnen Energieniveaus werden mit höherer Hauptquantenzahl  $n$  kleiner. 2. Bei gleichem Wert für  $n$  ergeben sich wegen verschiedener Werte für  $\ell$  und  $m$  unterschiedliche Energiewerte; so ist das 4s-Niveau energetisch günstiger (tieferer Energiewert) als das 3d-Niveau. Siehe auch S. 38 und 40.

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

Abb. 15

*Geschichtliches:*

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

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

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

### 3 Periodensystem der Elemente

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

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

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

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

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

#### *Geschichtliches*

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

Eine logische Ableitung des Periodensystems aus den Elektronenzuständen der Elemente erlaubt das „**Aufbauprinzip**“. Ausgehend vom Wasserstoffatom werden die Energieniveaus entsprechend ihrer energetischen Reihenfolge mit Elektronen

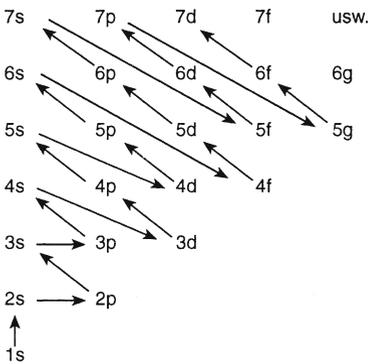
besetzt. Abb. 16 zeigt die Reihenfolge der Besetzung. Tabelle 6 und Abb. 17 enthalten das Ergebnis in Auszügen.

*Erläuterungen zu Abb. 16 und Abb. 17:*

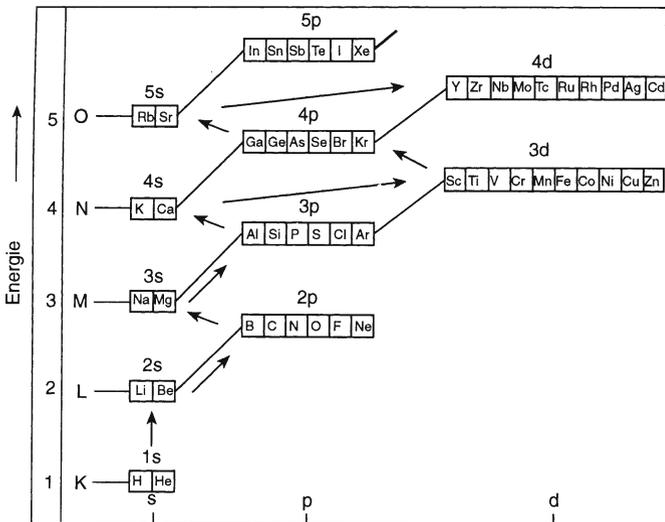
Bei der Besetzung der Energieniveaus ist auf folgende Besonderheit zu achten:

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

Jetzt wird bei **Sc** das erste Elektron in das **3d**-Niveau eingebaut. Sc ist somit das *erste Übergangselement* (s. S. 40). Es folgen: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Zn hat die Elektronenkonfiguration  $4s^23d^{10}$ .



**Abb. 16.** Reihenfolge der Besetzung von Atomorbitalen

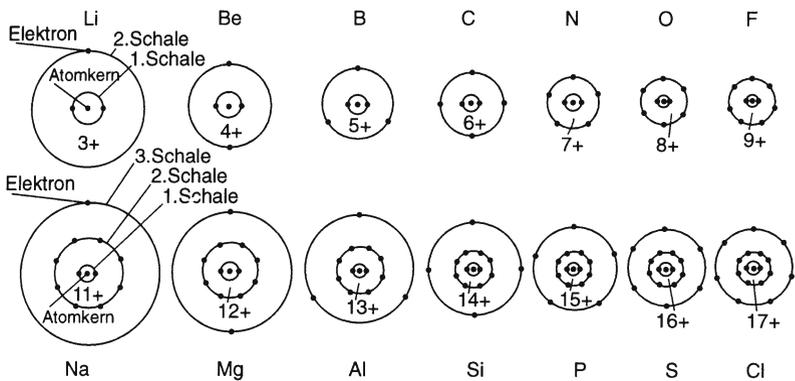


**Abb. 17.** Energieniveauschemata der wichtigsten Elemente. Die Niveaus einer Schale sind jeweils miteinander verbunden. Durch Pfeile wird die Reihenfolge der Besetzung angezeigt

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

Aus *Tabelle 6* geht hervor, dass es Ausnahmen von der in Abb. 16 angegebenen Reihenfolge gibt. **Halb-** und **vollbesetzte** Niveaus sind nämlich besonders stabil; außerdem ändern sich die Energiewerte der Niveaus mit der Kernladungszahl. Bei höheren Schalen werden zudem die Energieunterschiede zwischen einzelnen Niveaus immer geringer, vgl. Abb. 14, S. 34.

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



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

**Tabelle 6**

Z	K	L	M	N	O	P	Q
	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s
1	H	1					
2	<b>He</b>	<b>2</b>					
3	Li	2	1				
4	Be	2	2				
5	B	2	2	1			
6	C	2	2	2			
7	N	2	2	3			
8	O	2	2	4			
9	F	2	2	5			
10	<b>Ne</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>6</b>			

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Z		K			L			M			N				O				P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s			
11	Na	2	2	6	1																	
12	Mg	2	2	6	2																	
13	Al	2	2	6	2	1																
14	Si	2	2	6	2	2																
15	P	2	2	6	2	3																
16	S	2	2	6	2	4																
17	Cl	2	2	6	2	5																
18	<b>Ar</b>	2	2	6	<b>2</b>	<b>6</b>																
19	K	2	2	6	2	6		1														
20	Ca	2	2	6	2	6		2														
21	Sc	2	2	6	2	6	<b>1</b>	2														
22	Ti	2	2	6	2	6	2	2														
23	V	2	2	6	2	6	3	2														
24	<b>Cr</b>	2	2	6	2	6	<b>5</b>	<b>1</b>														
25	Mn	2	2	6	2	6	5	2														
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2														
27	Co	2	2	6	2	6	7	2														
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2														
29	<b>Cu</b>	2	2	6	2	6	<b>10</b>	<b>1</b>														
30	Zn	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2														
31	Ga	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	1													
32	Ge	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	2													
33	As	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	3													
34	Se	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	4													
35	Br	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	5													
36	<b>Kr</b>	2	2	6	2	6	<b>10</b>	<b>2</b>	<b>6</b>													
37	Rb	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	6					1								
38	Sr	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	6					2								
39	Y	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	6	1				2								
40	Zr	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	6	2				2								
41	Nb	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	6	4				1								
42	Mo	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	6	5				1								
43	Tc	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	6	6				1								
44	Ru	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	6	7				1								
45	Rh	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	6	8				1								
46	Pd	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	6	10												
47	Ag	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	6	10				1								
48	Cd	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	6	10				2								
49	In	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	6	10				2	1							
50	Sn	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	6	10				2	2							
51	Sb	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	6	10				2	3							
52	Te	2	2	6	2	6	<b>10</b>	2	6	10				2	4							

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Z		K			L			M			N				O				P			Q
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s			
53	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5									
54	<b>Xe</b>	2	2	6	2	6	10	2	6	10		<b>2</b>	<b>6</b>									
55	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6					1				
56	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6					2				
57	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1				2				
58	Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6					2				
59	Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6					2				
60	Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6					2				
61	Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6					2				
62	Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6					2				
63	Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6					2				
64	Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1				2				
65	Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6					2				
66	Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6					2				
67	Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6					2				
68	Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6					2				
69	Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6					2				
70	Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6					2				
71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1				2				
72	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2				2				
73	Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3				2				
74	W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4				2				
75	Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5				2				
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6				2				
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7				2				
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9				1				
79	Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				1				
80	Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2				
81	Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	1				
82	Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	2				
83	Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	3				
84	Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	4				
85	At.	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	5				
86	<b>Rn</b>	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			<b>2</b>	<b>6</b>				
87	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6	1			
88	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6	2			
89	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6	1	2		
90	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10			2	6	2	2		
91	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2		2	6	1	2		
92	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3		2	6	1	2		
93	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4		2	6	1	2		
94	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6		2	6		2		

**Tabelle 6** (Fortsetzung)

Z	K	L			M			N				O				P			Q
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
95	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	2	
<b>96</b>	<b>Cm</b>	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
<b>97</b>	<b>Bk</b>	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8	2	6	1	2
98	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6	2	
99	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6	2	
100	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6	2	
101	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6	2	
102	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	
103	Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2
104	Ku	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	2

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

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

**Es gibt 7 Perioden und 16 Gruppen (8 Haupt- und 8 Nebengruppen, ohne Lanthanoide und Actinoide), s. auch Abb. 19 S. 43.**

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

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

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

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

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



## Einteilung der Elemente auf Grund ähnlicher Elektronenkonfiguration

### Edelgase

Bei den Edelgasen sind die Elektronenschalen voll besetzt. Die Elektronenkonfiguration  $s^2$  (bei Helium) und  $s^2p^6$  in der äußeren Schale bei den anderen Edelgasen ist energetisch besonders günstig (= „**Edelgaskonfiguration**“). Edelgase sind demzufolge extrem reaktionsträge und haben hohe Ionisierungsenergien (s. S. 48). Lediglich mit Fluor und Sauerstoff ist bei den schweren Edelgasen Verbindungsbildung möglich; s. hierzu S. 393.

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

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

Die Hauptgruppenelemente sind — nach Gruppen eingeteilt —:

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

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

### Übergangselemente bzw. Nebengruppenelemente

Bei den sog. Übergangselementen werden beim Durchlaufen einer Periode von links nach rechts Elektronen in **innere Schalen** eingebaut. Es werden die 3d-, 4d-, 5d- und 6d-Zustände besetzt. Übergangselemente nennt man üblicherweise die

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

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

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

Bei den sog. **inneren Übergangselementen** werden die 4f- und 5f-Zustände der **dritt**äußersten Schale besetzt. Es sind die **Lanthanoiden** oder *Seltenen Erden* (Ce bis Lu, Ordnungszahl 58 - 71) und die **Actinoiden** (Th bis Lr, Ordnungszahl 90 - 103). Vgl. hierzu auch S. 461, 463.

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

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

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

### Valenzelektronenzahl und Oxidationsstufen

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

### Die Valenzelektronen bestimmen das chemische Verhalten der Elemente.

Wird einem neutralen chemischen Element durch irgendeinen Vorgang **ein** Valenzelektron entrissen, wird es **einfach** positiv geladen. Es entsteht ein **einwertiges Kation** (s. S. 180). Das Element wird oxidiert (s. S. 193), seine **Oxidationsstufe/Oxidationszahl** (s. S. 192), ist +1. Die Oxidationsstufe -1 erhält man, wenn einem neutralen Element ein Valenzelektron zusätzlich hinzugefügt wird. Es entsteht ein **Anion** (s. S. 180). Höhere bzw. tiefere Oxidationsstufen/Oxidations-

zahlen werden entsprechend durch Subtraktion bzw. Addition mehrerer Valenzelektronen erhalten.

*Beachte:* Als **Ionen** bezeichnet man geladene Atome und Moleküle. Positiv geladene heißen **Kationen**, negativ geladene **Anionen**. Die jeweilige Ladung wird mit dem entsprechenden Vorzeichen oben rechts an dem Element, Molekül etc. angegeben, z.B.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ .

## Periodizität einiger Eigenschaften

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

### 1) Atom- und Ionenradien

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

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

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

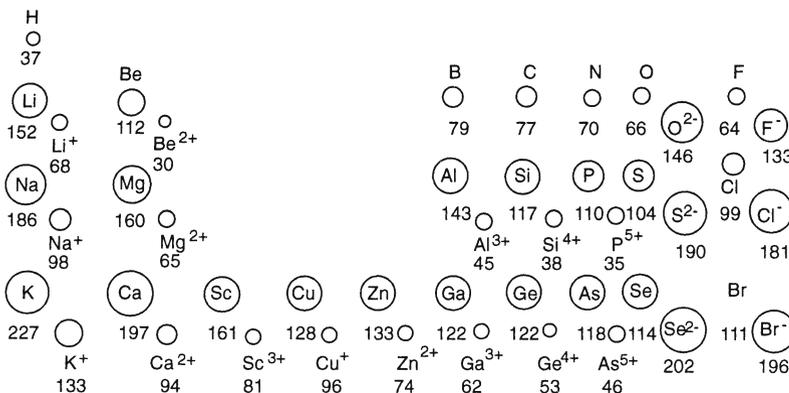
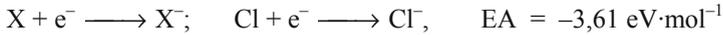


Abb. 20. Atom- und Ionenradien (in pm)

## 2) Elektronenaffinität (EA)

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



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

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

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

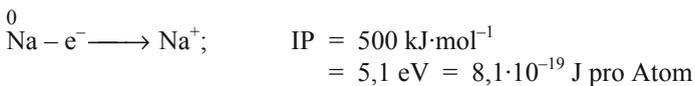
H	-0,75	C	-1,26	F	-3,39	He	+0,5
Li	-0,61	$\text{O} + e^- \longrightarrow \text{O}^-$	-1,46	Cl	-3,61	Ne	+1,2
Na	-0,54	$\text{O}^- + e^- \longrightarrow \text{O}^{2-}$	+8,75	Br	-3,36	Ar	+1,0
K	-0,50	$\text{S} + e^- \longrightarrow \text{S}^-$	-2,07	I	-3,05	Kr	+1,0
Rb	-0,48	$\text{S}^- + e^- \longrightarrow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

(Nach *H. Hotop* und *W.C. Lineberger*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**(3), 731 (1985). *Beachte:* Die Vorzeichengebung ist in der Literatur uneinheitlich.)

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

## 3) Ionisierungspotential / Ionisierungsenergie

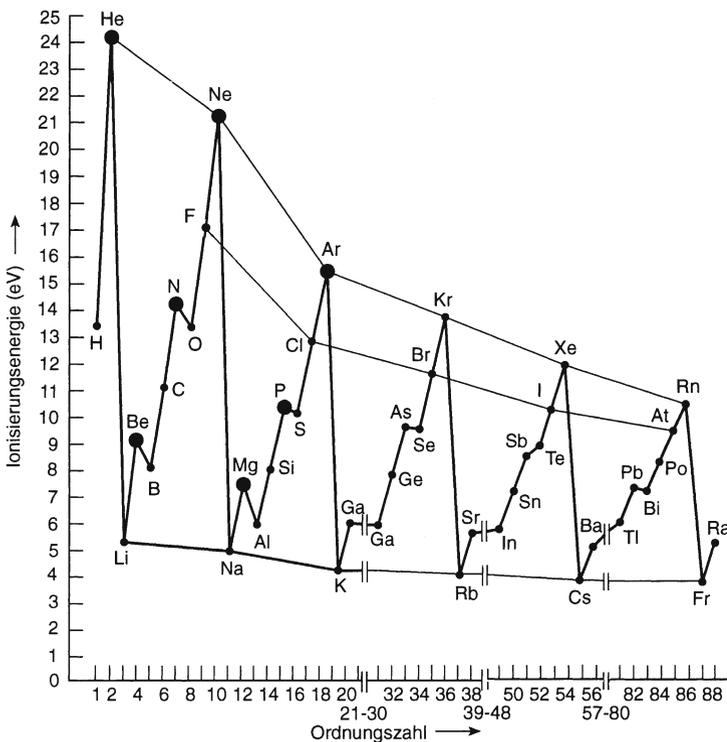
Unter dem Ionisierungspotential IP (Ionisierungsenergie) versteht man die Energie, die aufgebracht werden muss, um von einem gasförmigen Atom oder Ion ein Elektron vollständig abzutrennen:



Wird das *erste* Elektron abgetrennt, spricht man vom *1. Ionisierungspotential* usw. Das Ionisierungspotential ist direkt messbar und ein Maß für den Energiezustand des betreffenden Elektrons bzw. der Stabilität der Elektronenstruktur des Atoms oder Ions (Abb. 21).

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

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



**Abb. 21.** „Erste“ Ionisierungspotentiale (in eV) der Hauptgruppenelemente. Elemente mit halb- und vollbesetzten Energieniveaus in der K-, L- und M-Schale sind durch einen ausgefüllten Kreis gekennzeichnet.  $1 \text{ eV} \hat{=} 96,485 \text{ kJ/mol}$

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

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

#### 4) Elektronegativität

**Die Elektronegativität EN oder  $\chi$  ist nach L. Pauling ein Maß für das Bestreben eines Atoms, in einer kovalenten Einfachbindung das bindende Elektronenpaar an sich zu ziehen.**

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

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

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

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

**Abb. 22.** Elektronegativitäten nach *Pauling*

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

Eine einfache Beziehung für die experimentelle Bestimmung der Elektronegativitätswerte wurde auch von R. Mulliken angegeben:

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

$\chi$  = Elektronegativität; IP = Ionisierungspotential; EA = Elektronenaffinität

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

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

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

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

## 5) *Metallischer und nichtmetallischer Charakter der Elemente*

(Abb. 23)

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

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

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

**Charakterisierung der Metalle.** 3/4 aller Elemente sind Metalle, und 9/16 aller binären Systeme sind Metallsysteme. Metalle haben hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit, metallischen Glanz, kleine Elektronegativitäten, Ionisierungspotentiale ( $< 10$  eV) und Elektronenaffinitäten. Sie können Oxide bilden und sind in Verbindungen (besonders in Salzen) fast immer der positiv geladene Partner. Metalle sind dehnbar, formbar usw. Sie kristallisieren in sog. Metallgittern, s. S. 100 (über die Bindung in Metallen s. S. 97).

**Charakterisierung der Nichtmetalle.** Die Nichtmetalle stehen mit Ausnahme des Wasserstoffs im Periodensystem **eine bis vier** Positionen vor einem Edelgas. Ihre Eigenschaften ergeben sich aus den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten im Periodensystem. Nichtmetalle haben relativ hohe Ionisierungspotentiale, große Elektronenaffinitäten (für die einwertigen Anionen) und größere Elektronegativitätswerte als

Nichtmetallcharakter zunehmend →

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

Abb. 23

Metalle (außer den Edelgasen). Hervorzuheben ist, dass sie meist Isolatoren sind und untereinander **typisch kovalente** Verbindungen bilden, wie  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $S_8$ ,  $Cl_2$ , Kohlendioxid ( $CO_2$ ), Schwefeldioxid ( $SO_2$ ) und Stickstoffdioxid ( $NO_2$ ). Nichtmetalloxide sind so genannte *Säureanhydride* und reagieren im Allgemeinen mit Wasser zu Säuren. *Beispiele:*  $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$ ;  $SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$ ;  $SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4$ . *Ausnahme:* Sauerstofffluoride, z.B.  $F_2O$ .

## 4 Moleküle, chemische Verbindungen, Reaktionsgleichungen und Stöchiometrie

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

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

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

$2 H \longrightarrow H_2$ ;  $2 Br \longrightarrow Br_2$ ; ein Schwefelmolekül  $S_8$  ist aus 8 S-Atomen aufgebaut.

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

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

Auskunft über die räumliche Anordnung der einzelnen Elemente in einer Verbindung und die Molekülgröße gibt die **Strukturformel** (Konstitutionsformel) bzw. das **Raumgitter** bei Salzen und anderen festen Stoffen (vgl. S. 69, 150).

Einige Beispiele sollen die Unterschiede erläutern:

Methan	<b>Summenformel:</b> CH <sub>4</sub>	Strukturformel:	Abb. 48	S. 82
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	Strukturformel:	Abb. 52	S. 85
Phosphor(III)-oxid	P <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Strukturformel:	Abb. 26	
Natriumchlorid	(NaCl) <sub>n</sub>	Raumgitter:	Abb. 29	S. 69
Siliciumdioxid (Cristobalit)	(SiO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Raumgitter:	Abb. 24	
Pyrophosphorsäure	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Strukturformel:	Abb. 25	
Arsenoxid (kubisch)	As <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	Strukturformel:	Abb. 26	

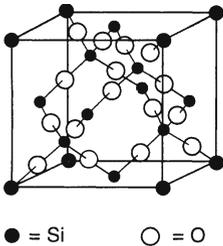


Abb. 24. Cristobalit

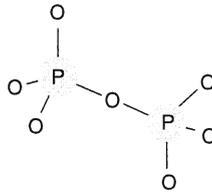


Abb. 25. P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>

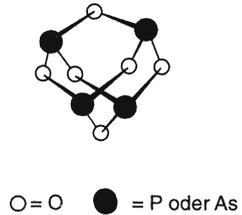


Abb. 26. P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> oder As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>

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

## Reaktionsgleichungen

Die auf S. 3 angegebenen Grundgesetze der Chemie bilden die Grundlage für die **quantitative** Beschreibung chemischer Reaktionen in Form chemischer **Reaktionsgleichungen**. Hierbei schreibt man die *Ausgangsstoffe* (Reaktionspartner, Reaktanden, Edukte) auf die linke Seite und die *Produkte* auf die rechte Seite des Gleichheitszeichens. Das Wort Gleichung besagt:

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

Die Reaktion von Chlor, Cl<sub>2</sub>, mit Wasserstoff, H<sub>2</sub>, zu Chlorwasserstoff, HCl, kann folgendermaßen wiedergegeben werden:



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



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



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

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

*Beispiele:* Die Molekülmasse von HCl ist  $1 + 35,5 = 36,5$ ; die Molekülmasse von Methan ( $\text{CH}_4$ ) ist  $12 + 4 \cdot 1 = 16$ .

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

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

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

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

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

(ppm = **parts per million**, = 1 Teil auf  $10^6$  Teile)

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

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

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

Mit dem Mol als Stoffmengeneinheit werden die früher üblichen Stoffmengenangaben *Gramm-Atom* (= Substanzmenge in so viel Gramm, wie die Atommasse angibt) und *Gramm-Molekül* (= Substanzmenge in so viel Gramm einer Verbindung, wie ihre Molekülmasse angibt) überflüssig.

*Beispiele:*

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

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

Unter *1 mol Methan* (CH<sub>4</sub>) versteht man  $N_A$  Moleküle Methan mit der in Gramm ausgedrückten Substanzmenge 1 mol:

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

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

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

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

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

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

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

## Konzentrationsmaße

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

*Für die Konzentrationen von Lösungen sind verschiedene Angaben gebräuchlich:*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Die Molalität ist unabhängig von Volumenänderungen bei unterschiedlicher Temperatur.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

*Beispiele:*

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

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

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

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

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

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

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

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

Bei mehr Komponenten gelten entsprechende Gleichungen.

Die Angabe des Volumenanteils erfolgt meist durch die Größengleichung, z.B.  $(\text{H}_2) = 0,25$  oder *in Worten*: Der Volumenanteil an  $\text{H}_2$  beträgt 0,25 bzw. 25%.

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

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

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

Bei mehr Komponenten gelten entsprechende Gleichungen.

**Die Summe aller Stoffmengenanteile einer Mischung ist 1.**

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

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

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

*Beispiele*:

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

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

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

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

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

*Antwort*: 100 ml 90%-iger Alkohol enthalten 90 ml Alkohol. Daraus können  $100 \cdot 90 / 70 = 128,6 \text{ ml}$  70%-iger Alkohol hergestellt werden, indem man 28,6 ml Wasser zugibt. (Die Alkoholmenge ist in beiden Lösungen gleich, die Konzentrationsverhältnisse sind verschieden.)

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

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

## Mit dem Mol als Stoffmengeneinheit ergibt sich:

### Die Äquivalentkonzentration

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

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

*Beispiele:*

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

*Gesucht:* m in Gramm

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

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

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

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

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

- Wie viel Gramm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält ein Liter einer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung mit  $c_{\text{eq}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ?

*Gesucht:* m in Gramm

*Formel:*

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

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

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

*Ergebnis:*  $m = 1 \cdot 98 \text{ g} \cdot 1 = 98 \text{ g}$

Ein Liter einer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung mit der Äquivalentkonzentration  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  enthält 98 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

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

*Gleichungen:*

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

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

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

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

*Gleichungen:*

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

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

Es liegt eine 2 N NaOH-Lösung vor.

- Wie groß ist die Äquivalentmenge von 63,2 g  $\text{KMnO}_4$  bei Redoxreaktionen im alkalischen bzw. im sauren Medium (es werden jeweils 3 bzw. 5 Elektronen aufgenommen)?

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

Im **sauren Medium** gilt:

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

Löst man 63,2 g  $\text{KMnO}_4$  in Wasser zu 1 Liter Lösung, so erhält man eine Lösung mit der Äquivalentkonzentration  $c_{\text{eq}} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  für Reaktionen in saurem Medium.

Im **alkalischen Medium** gilt:

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

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

- Ein Hersteller verkauft 0,02 molare  $\text{KMnO}_4$ -Lösungen. Welches ist der chemische Wirkungswert bei Titrationen?

*Gleichungen:*

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

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

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

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

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

Im sauren Medium entspricht eine 0,02 M  $\text{KMnO}_4$ -Lösung also einer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung mit  $c_{\text{eq}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , im alkalischen Medium einer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung mit  $c_{\text{eq}} = 0,06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Wie groß ist die Äquivalentmenge von 63,2 g  $\text{KMnO}_4$  in Bezug auf Kalium ( $\text{K}^+$ )?

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

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

- Wie viel Gramm  $\text{KMnO}_4$  werden für 1 Liter einer Lösung mit  $c_{\text{eq}} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  benötigt? (Oxidationswirkung im sauren Medium)

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

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

Einsetzen von (2) in (1) gibt:

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

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

- a) Für die Redox titration von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen mit  $\text{KMnO}_4$ -Lösung in saurer Lösung ( $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ ) gilt:

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

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

Es sollen 303,8 g  $\text{FeSO}_4$  oxidiert werden. Wie viel g  $\text{KMnO}_4$  werden hierzu benötigt?

Für  $\text{FeSO}_4$  gilt:

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

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

Für  $\text{KMnO}_4$  gilt:

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

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

Eingesetzt in (1) ergibt:

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

b) Wie viel Liter einer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung mit  $c_{\text{eq}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  werden für die Titration in Aufgabe a) benötigt?

63,2 g  $\text{KMnO}_4$  entsprechen bei dieser Titration einer Äquivalentmenge von  $n_{\text{eq}} = 5 \cdot \frac{63,2}{158} \text{ mol} = 2 \text{ mol}$ .

Gleichungen:

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

Ergebnis: Es werden 2 Liter Titratorlösung gebraucht.

Zusammenfassende Gleichung für die Aufgabe b):

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

– Für eine Neutralisationsreaktion gilt die Beziehung:

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

Für die Neutralisation von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{NaOH}$  gilt demnach:

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

*Aufgabe a):* Es sollen 49 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  titriert werden. Wie viel g NaOH werden hierzu benötigt?

Für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gilt:

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

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

Für NaOH gilt:

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

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

Eingesetzt in die Gleichung (2) ergibt:

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

*Ergebnis:* Es werden 40 g NaOH benötigt.

*Aufgabe b):* Wie viel Liter einer NaOH-Lösung mit  $c_{\text{eq}} = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  werden für die Titration von 49 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  benötigt?

*Gleichungen:*

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

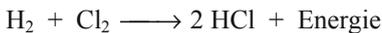
$$c_{\text{eq}} = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}; V = ?$$

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

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

## Stöchiometrische Rechnungen

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



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

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

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

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

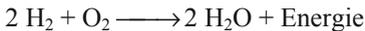
Dies ist ein Beispiel einer stöchiometrischen Rechnung.

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

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

### **Beispiel einer Ausbeuteberechnung**

Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und Sauerstoff (O<sub>2</sub>) setzen sich zu Wasser (H<sub>2</sub>O) um nach der Gleichung:



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

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

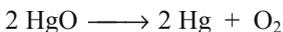
$$2 \cdot 2 + 2 \cdot 16 = 2 \cdot 18 \quad \text{oder} \quad 4 \text{ g} + 32 \text{ g} = 36 \text{ g},$$

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

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

Stöchiometrische Rechnungen versucht man so einfach wie möglich zu machen.

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



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

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

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

3. *Beispiel*: Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  (Molekülmasse = 18) besteht zu  $2 \cdot 100/18 = 11,1\%$  aus Wasserstoff und zu  $16 \cdot 100/18 = 88,9\%$  aus Sauerstoff.

### **Berechnung von empirischen Formeln**

Etwas schwieriger ist die Berechnung der Summenformel aus den Prozentwerten.

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

**Dividiert man die Massenanteile (in %) durch die Atommassen der betreffenden Elemente, erhält man das Atomzahlenverhältnis der unbekanntem Verbindung.** Dieses wird nach dem Gesetz der multiplen Proportionen in ganze Zahlen umgewandelt:

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

Die einfachste Formel ist  $\text{SO}_2$ .

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

# 5 Chemische Bindung, Bindungsarten

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

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

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

## 5.1 Ionische (polare, heteropolare) Bindungen, Ionenbeziehung

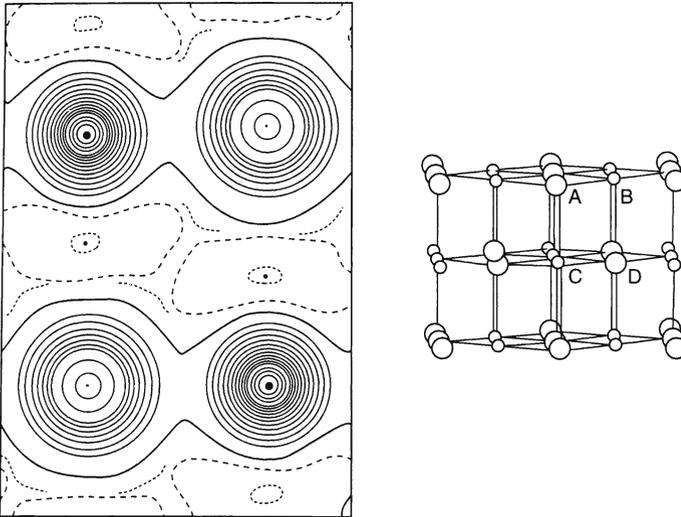
**Voraussetzung für die Bildung einer ionisch gebauten Substanz ist, dass ein Bestandteil ein relativ niedriges Ionisierungspotential hat und der andere eine hohe Elektronegativität besitzt.** Die Mehrzahl der ionisch gebauten Stoffe bildet sich demnach durch Kombination von Elementen mit stark unterschiedlicher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

### Salze bilden sich zwischen Metallen und Nichtmetallen.

Ionische Verbindungen sind u.a. **Halogenide** ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ), **Oxide** ( $\text{CaO}$ ), **Sulfide** ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), **Hydroxide** ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), **Carbonate** ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ), **Sulfate** ( $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ).

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

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



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

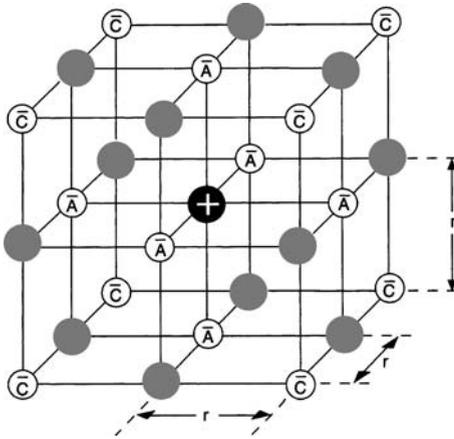
Stellt man sich die Ionen in erster Näherung als positiv und negativ geladene, nichtkompressible Kugeln vor, dann gilt für die Kraft, mit der sie sich anziehen, das **Coulombsche Gesetz**:

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

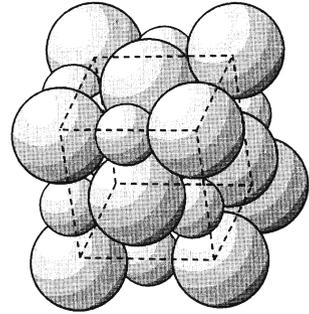
mit den Ladungen  $e_1$  bzw.  $e_2$  und  $r$  als Abstand zwischen den als Punktladungen gedachten Ionenkugeln.  $\epsilon$  ist die Dielektrizitätskonstante des Mediums. Über die Bedeutung von  $\epsilon$  s. S. 160.

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

Die Coulombsche Anziehungskraft bevorzugt keine Raumrichtung, d.h. sie ist **ungerichtet** (elektrostatisches Feld). Dies führt dazu, dass sich um jedes Ion eine möglichst große Anzahl von entgegengesetzt geladenen Ionen um ein als Zentralion herausgegriffenes Ion gruppieren (**große Koordinationszahl, KZ**). Abb. 28 zeigt dies deutlich.



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



**Abb. 29.** Natriumchloridgitter (NaCl) Die großen Kugeln sind die  $\text{Cl}^-$ -Ionen

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

*Beachte:* Das Kristallgitter des NaCl ist kubisch gebaut.

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

### Gitterenergie

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



( $U_G$  gilt für den Kristall am absoluten Nullpunkt.)

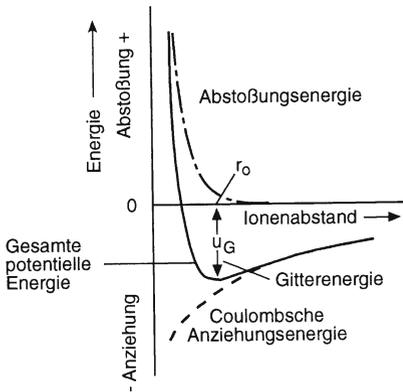
Für NaCl ist die Gitterenergie  $-770 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Um diesen Energiebetrag ist das Ionengitter **stabiler** als die isolierten Ionen.

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

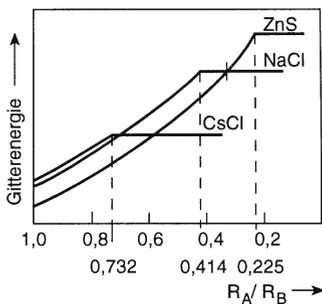
In einem Ionengitter sind Ionen entgegengesetzter Ladung und meist unterschiedlicher Größe in einem stöchiometrischen Verhältnis so untergebracht, dass das **Prin-**

zip der elektrischen Neutralität gewahrt ist, und dass die elektrostatischen Anziehungskräfte die Abstoßungskräfte überwiegen. Da in den meisten Ionengittern die Anionen größer sind als die Kationen, stellt sich dem Betrachter das Gitter als ein **Anionengitter** dar (dichteste Packung aus Anionen), bei dem die **Kationen in den Gitterzwischenräumen** (Lücken) sitzen und für den Ladungsausgleich sowie den Gitterzusammenhalt sorgen. Es leuchtet unmittelbar ein, dass somit für den Bau eines Ionengitters das **Verhältnis der Radien** der Bausteine eine entscheidende Rolle spielt (Abb. 29). Abb. 37 gibt die Abhängigkeit der Koordinationszahl und des Gittertyps vom Radienverhältnis wieder. Den Zusammenhang zwischen Radienverhältnis und Gitterenergie zeigt Abb. 31.

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



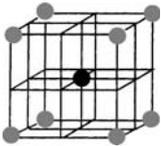
**Abb. 30.** Energiekurven in Abhängigkeit vom Ionenabstand für ein Ionenpaar im Gitterverband des NaCl. Strich-punktiert: Abstoßungsenergie; gestrichelt: Anziehungsenergie; ausgezogen: resultierende potentielle Energie;  $r_0$  = Gleichgewichtsabstand



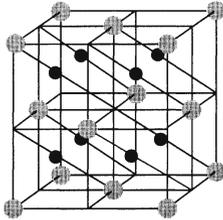
**Abb. 31.** Zusammenhang zwischen Radienverhältnis und Gitterenergie. (Nach Born und Mayer)  $R_A/R_B > 0,73$ : Fluoritstruktur,  $R_A/R_B = 0,22 - 0,414$ : Cristobalitstruktur

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

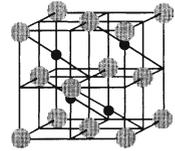
Die Abb. 32 - 36 zeigen typische Ionengitter. Die schwarzen Kugeln stellen die Kationen dar. Tabelle 8 enthält Beispiele für ionisch gebaute Verbindungen.



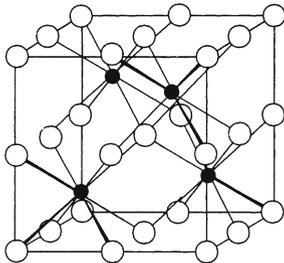
**Abb. 32.** Cäsiumchlorid ( $\text{CsCl}$ ). Die  $\text{Cs}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen sitzen jeweils im Zentrum eines Würfels



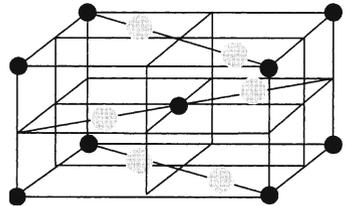
**Abb. 33.** Antifluorit-Gitter (z.B.  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ )



**Abb. 34.** Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ). Die Zn- und S-Atome sitzen jeweils in der Mitte eines Tetraeders



**Abb. 35.** Calciumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ). Die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen sind würfelförmig von  $\text{F}^-$ -Ionen umgeben. Jedes  $\text{F}^-$ -Ion sitzt in der Mitte eines Tetraeders aus  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen



**Abb. 36.** Rutil ( $\text{TiO}_2$ ). Jedes  $\text{Ti}^{4+}$ -Ion sitzt in einem verzerrten Oktaeder von  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Jedes  $\text{O}^{2-}$ -Ion sitzt in der Mitte eines gleichseitigen Dreiecks von  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen

**Tabelle 8.** Kristallstrukturen einiger ionischer Verbindungen

Struktur	Beispiele	
AB	Cäsiumchlorid KZ 8	CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr, TlI, NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> Br
	Natriumchlorid KZ 6	Halogenide des Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> Oxide und Sulfide des Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> AgF, AgCl, AgBr, NH <sub>4</sub> I
	Zinkblende KZ 4	Sulfide des Be <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> CuCl, CuBr, CuI, AgI, ZnO
AB <sub>2</sub>	Fluorit KZ 8 : 4	Fluoride des Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> BaCl <sub>2</sub> , SrCl <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub>
	Antifluorit	Oxide und Sulfide des Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup>
	Rutil KZ 6 : 3	Fluoride des Mg <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> Oxide des Ti <sup>4+</sup> , Mn <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup> , Te <sup>4+</sup>
	Cristobalit KZ 4 : 2	SiO <sub>2</sub> , BeF <sub>2</sub>

Abb. S. 54

### Spinell-Struktur

Spinelle haben die Zusammensetzung **AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**. Es gibt eine dichteste Kugelpackung von O<sup>2-</sup>-Ionen mit tetraedrischen und oktaedrischen Lücken. Man unterscheidet zwei Arten:

**Normale Spinelle:** **A(BB)O<sub>4</sub>**. Die Ionen in den Oktaederlücken sind in Klammern gesetzt. *Beispiele:* Zn(Al<sub>2</sub>)O<sub>4</sub>, Zn(Fe<sub>2</sub>)O<sub>4</sub>, W<sup>6+</sup>(Na<sub>2</sub>)O<sub>4</sub>.

**Inverse Spinelle:** **B(AB)O<sub>4</sub>**. *Beispiele:* Mg<sup>+4</sup>(Mg<sup>+3</sup>Ti<sup>+2</sup>)O<sub>4</sub>, Fe<sup>+3</sup>(Fe<sup>+2</sup>Fe<sup>+3</sup>)O<sub>4</sub>.

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

*Beachte:* Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> bevorzugen meist die oktaedrischen Lücken.

### Perowskit-Struktur

Substanzen mit dieser Struktur haben die Zusammensetzung **ABX<sub>3</sub>**.

Das kleinere Kation hat die KZ 6 (Oktaeder); das größere Kation hat die KZ 12 („Kubooktaeder“: Auf den 12 Kanten eines Würfels sind jeweils die Mitten durch X besetzt, das größere Kation sitzt im Zentrum des Würfels, dessen Gitterpunkte von dem kleineren Kation besetzt sind). Die Summe der Ladungen der Kationen muss gleich der Summe der Ladungen der Anionen sein. *Beispiele:* CaTiO<sub>3</sub> (Perowskit); KMgF<sub>3</sub>.

### Calcit-Struktur

In Richtung einer dreizähligen Achse „gestauchtes“ NaCl-Gitter, in dem  $\text{Na}^+$  durch  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Cl}^-$  durch planare  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppen ersetzt sind. Die  $\text{CO}_3^{2-}$ -Gruppen liegen parallel zueinander. *Beispiele:*  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ .

*Beachte:*  $\text{KNO}_3$  kristallisiert in der Aragonitstruktur, einer weiteren Modifikation von  $\text{CaCO}_3$ .

### Übergang von der ionischen zur kovalenten Bindung

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

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

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

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

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

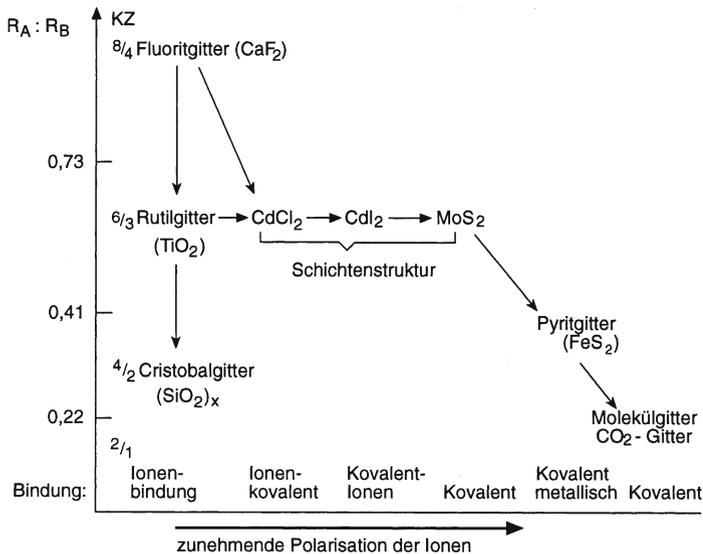
Abnehmende Polarisierbarkeit; zunehmende polarisierende Wirkung  
Abnehmender Ionenradius; zunehmende positive Ladung

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

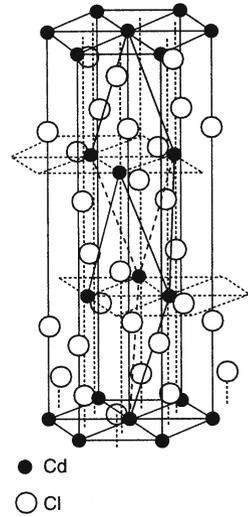
Eine Zwischenstufe stellen die **Schichtengitter** dar, bei denen große Anionen von relativ kleinen Kationen so stark polarisiert werden, dass die Kationen zwar symmetrisch von Anionen umgeben sind, die Anionen aber unsymmetrisch teils Kationen, teils Anionen als Nachbarn besitzen. *Beispiele für Substanzen mit Schichtengittern sind:*  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ .

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

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



**Abb. 37.** Abhängigkeit des Gittertyps und der Bindungsart für Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{AB}_2$  vom Radienverhältnis und der Polarisation der Ionen. KZ = Koordinationszahl



**Abb. 38.** Das  $\text{CdCl}_2$ -Gitter als Beispiel für ein Schichten-gitter. (Nach Hiller)

## Übergang von der ionischen zur metallischen Bindung

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

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

*Beispiele für Verbindungen mit NiAs-Gitter:* NiAs, NiSb, NiBi, NiS, NiSe, FeS, FeSe, MnAs.

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

Die Lösungen und Schmelzen leiten den elektrischen Strom infolge Ionenwanderung. Über den Zusammenhang von Gitterenergie und Löslichkeit von Ionenkristallen s. S. 173.

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

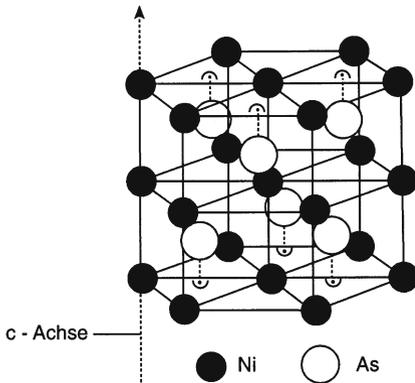


Abb. 39. Rotnickelkies-Gitter (NiAs)

## 5.2 Atombindung (kovalente, homöopolare Bindung, Elektronenpaarbindung)

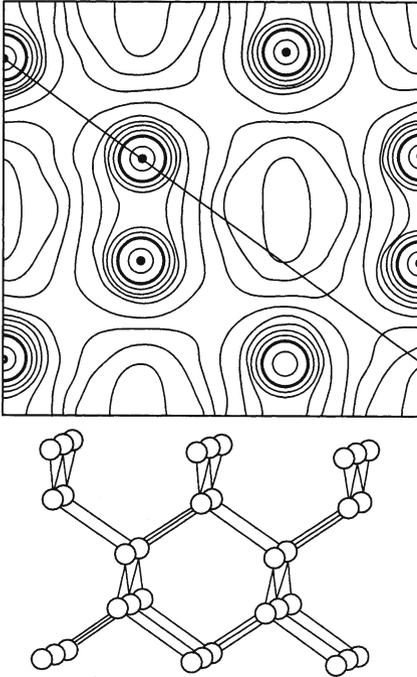
Die kovalente Bindung (Atom-, Elektronenpaarbindung) bildet sich zwischen Elementen ähnlicher Elektronegativität aus: „Ideale“ kovalente Bindungen findet man nur zwischen Elementen gleicher Elektronegativität bzw. bei Kombination der Elemente selbst (z.B.  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $N_2$ ). Im Gegensatz zur elektrostatischen Bindung ist sie *gerichtet*, d.h. sie verbindet ganz bestimmte Atome miteinander. Zwischen den Bindungspartnern existiert eine erhöhte Elektronendichte. Besonders deutlich wird der Unterschied zwischen ionischer und kovalenter Bindung beim Vergleich der Abb. 27, S. 68, und Abb. 40.

Zur Beschreibung dieser Bindungsart benutzt der Chemiker im wesentlichen zwei Theorien. Diese sind als **Molekülorbitaltheorie** (MO-Theorie) und **Valenzbindungstheorie** (VB-Theorie) bekannt. Beide Theorien sind Näherungsverfahren zur Lösung der Schrödinger-Gleichung für Moleküle.

### 5.2.1 MO-Theorie der kovalenten Bindung

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

Zu jedem  $\psi_{MO}$  gehört ein bestimmter Energiewert.  $|\psi^2| dx dy dz$  kann wieder als die Wahrscheinlichkeit interpretiert werden, mit der das Elektron in dem Volumenelement  $dx dy dz$  angetroffen wird. Im Gegensatz zu den Atomorbitalen sind die



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

MO **mehrzentrig**, z.B. zweizentrig für ein Molekül A–A (z.B. H<sub>2</sub>). Eine exakte Formulierung der Wellenfunktion ist in fast allen Fällen unmöglich. Man kann sie aber näherungsweise formulieren, wenn man die Gesamtwellenfunktion z.B. durch *Addition* oder *Subtraktion* (Linearkombination) einzelner isolierter Atomorbitale zusammensetzt (LCAO-Methode = linear combination of atomic orbitals):

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

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

Durch die Linearkombination **zweier** Atomorbitale (AO) erhält man **zwei** Molekülorbitale, nämlich MO(I) durch Addition der AO und MO(II) durch Subtraktion der AO. MO(I) hat eine **geringere** potentielle Energie als die isolierten AO. Die Energie von MO(II) ist höher als die der isolierten AO. **MO(I)** nennt man ein **bindendes Molekülorbital** und **MO(II)** ein **antibindendes** oder **lockerndes**. (Das antibindende MO wird oft mit \* markiert.) Abb. 41 zeigt das Energieniveauschema des H<sub>2</sub>-Moleküls.

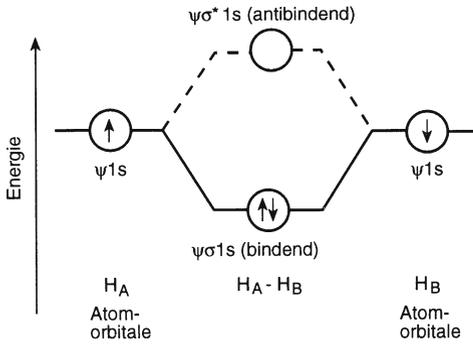


Abb. 41. Bildung der MO beim  $H_2$ -Molekül

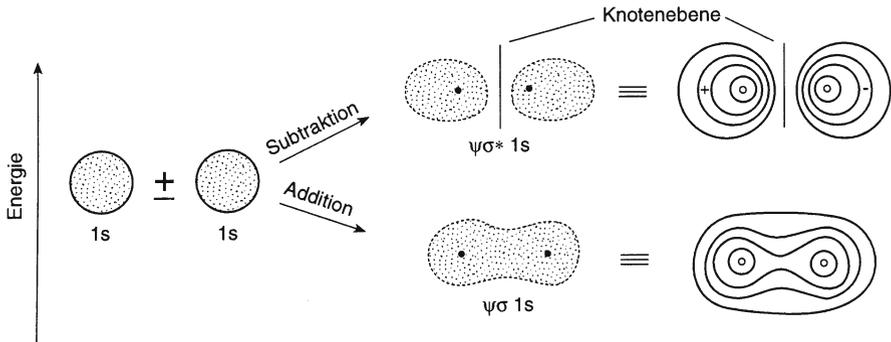


Abb. 42. Graphische Darstellung der Bildung von  $\psi 1s$ -MO

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

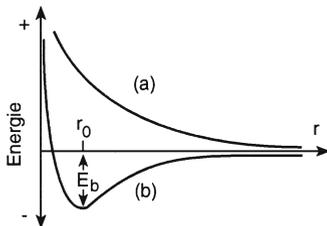


Abb. 43. (a) entspricht der Energie des antibindenden MO. (b) entspricht der Energie des bindenden MO.  $E_b$  = Bindungsenergie im  $H_2$ -Molekül.  $r_0$  = Kernabstand der H-Atome (Gleichgewichtsabstand)

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

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

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

In Molekülen mit ungleichen Atomen wie CO können auch sog. *nichtbindende* MO auftreten, s. S. 142.

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

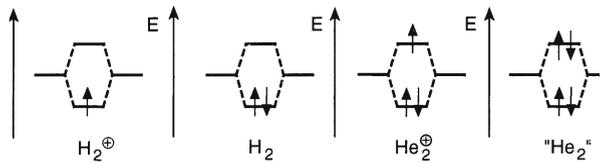


Abb. 44

**Tabelle 10.** Bindungseigenschaften einiger zweiatomiger Moleküle

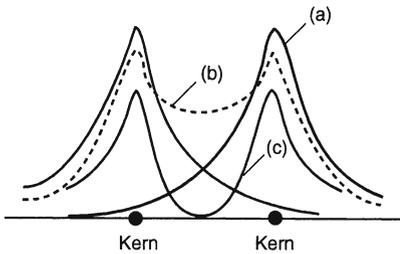
Molekül	Valenzelektronen	Bindungsenergie kJ/mol	Kernabstand pm
$H_2^+$	1	269	106
$H_2$	2	436	74
$He_2^+$	3	~ 300	108
„ $He_2$ “	4	0	–

s. auch S. 84!

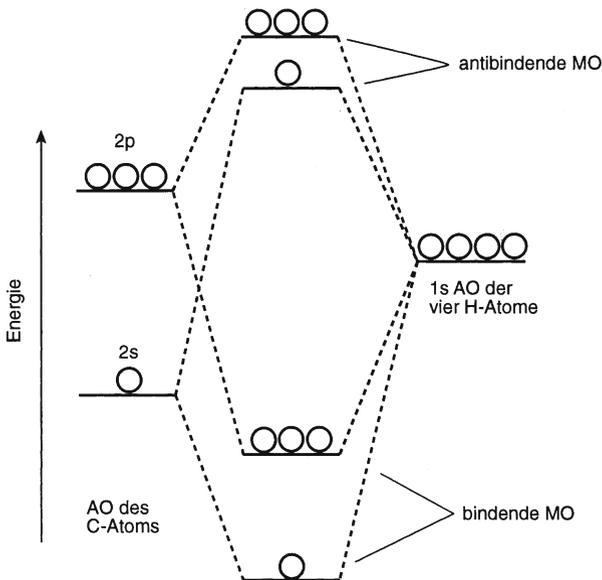
Aus Tabelle 10 kann man entnehmen, dass  $H_2$  die stärkste Bindung hat. In diesem Molekül sind beide Elektronen in dem bindenden MO. Ein „ $He_2$ “ existiert nicht, weil seine vier Elektronen sowohl das bindende als auch das antibindende MO besetzen würden.

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

Die Konstruktion der MO von *mehratomigen* Molekülen erfolgt prinzipiell auf dem gleichen Weg. Jedoch werden die Verhältnisse mit zunehmender Zahl der Bindungspartner immer komplizierter. Es können auch nur Atomorbitale **gleicher** Symmetrie in Bezug auf die Kernverbindungsachse und vergleichbarer Energie und Größe miteinander kombiniert werden. Ist ein MO **rotationssymmetrisch** um die Kernverbindungsachse, so heißt es  **$\sigma$ -MO**. Besitzt es eine **Knotenfläche** nennt man es  **$\pi$ -MO**. Abb. 46 zeigt das MO-Diagramm von  $\text{CH}_4$ . Weitere Beispiele finden sich auf den S. 137, 333, 362.



**Abb. 45.** zeigt die Elektronendichteverteilung für das  $\text{H}_2^+$ -Ion. Kurve (a) entspricht getrennten Atomen. Kurve (b) entspricht dem bindenden MO. Kurve (c) entspricht dem antibindenden MO



**Abb. 46.** MO-Diagramm von  $\text{CH}_4$

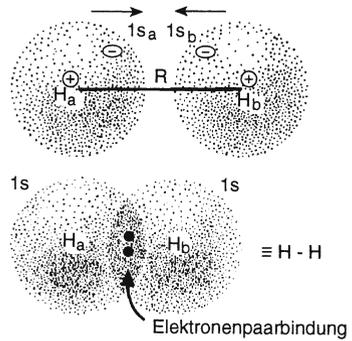


Abb. 47

### 5.2.2 VB-Theorie der kovalenten Bindung

Erläuterung der Theorie an Hand von Beispielen

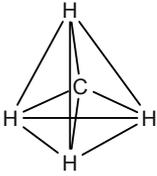
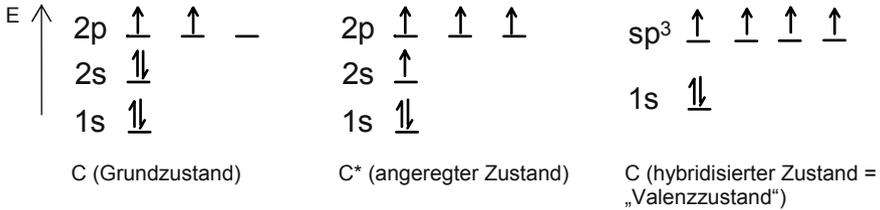
1. *Beispiel:* Das **Wasserstoff-Molekül H<sub>2</sub>**. Es besteht aus zwei Protonen und zwei Elektronen. Isolierte H-Atome besitzen je ein Elektron in einem 1s-Orbital. Eine Bindung zwischen den H-Atomen kommt nun dadurch zustande, dass sich ihre Ladungswolken durchdringen, d.h. dass sich ihre 1s-Orbitale **überlappen** (s. Abb. 47). *Der Grad der Überlappung ist ein Maß für die Stärke der Bindung.* In der Überlappungszone ist eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit für beide Elektronen vorhanden.

Die reine kovalente Bindung ist meist eine **Elektronenpaarbindung**. Beide Elektronen der Bindung stammen von beiden Bindungspartnern. Nach der Bindungsbildung gehören sie **beiden** Bindungspartnern. Diese erreichen damit formal jeder für sich eine Edelgasschale. Es ist üblich, ein Elektronenpaar, das die Bindung zwischen zwei Atomen herstellt, durch einen Strich (**Valenzstrich**) darzustellen. *Beispiel:*  $\text{H}\cdot + \cdot\text{H} = \text{H}\cdot\cdot\text{H}$  bzw.  $\text{H}:\text{H} = \text{H}-\text{H}$ . H<sub>2</sub> hat formal eine dem He entsprechende Elektronenkonfiguration. Eine mit Valenzstrichen aufgebaute Molekülstruktur nennt man **Valenzstruktur** (Lewis-Formel). Die Formel ist die **Valenzstrichformel**.

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

*Beispiele:*  $\text{H}_2\bar{\text{O}}$ ,  $|\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\bar{\text{S}}$ ,  $\text{R}-\bar{\text{O}}\text{H}$ ,  $\text{R}-\bar{\text{O}}-\text{R}$ ,  $\text{H}-\bar{\text{F}}$ ,  $\text{R}-\bar{\text{N}}\text{H}_2$ .

2. *Beispiel:* das **Methan-Molekül CH<sub>4</sub>**. Strukturbestimmungen am CH<sub>4</sub>-Molekül haben gezeigt, dass das Kohlenstoffatom von **vier** Wasserstoffatomen in Form eines Tetraeders umgeben ist. Die Bindungswinkel H-C-H sind 109°28' (Tetra-

Abb. 48. CH<sub>4</sub>-Tetraeder

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

ederwinkel). Die Abstände vom C-Atom zu den H-Atomen sind gleich lang (gleiche Bindungslänge) (vgl. Abb. 48). Eine mögliche Beschreibung der Bindung im CH<sub>4</sub> ist folgende:

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

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

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

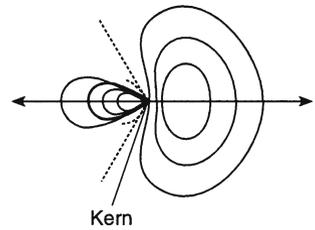


Abb. 50.  $sp^3$ -Hybrid-Orbital eines C-Atoms

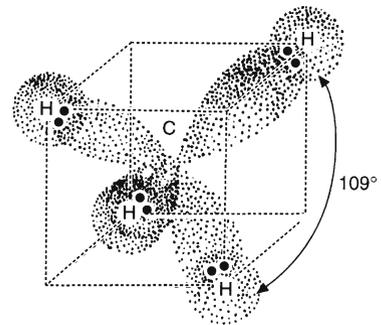


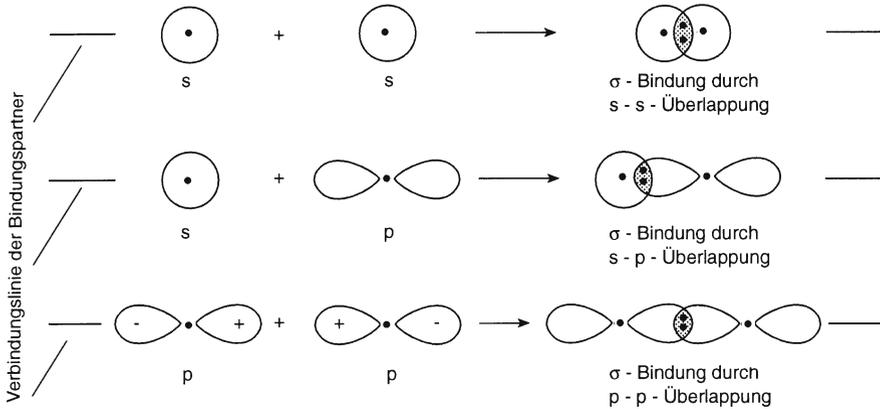
Abb. 51a. VB-Struktur von  $CH_4$ . In dieser und allen weiteren Darstellungen sind die Orbitale vereinfacht gezeichnet

Aus Abb. 50 und 58 geht deutlich hervor: Die Hybrid-Orbitale haben nicht nur eine **günstigere** Orientierung auf die Bindungspartner, sie besitzen auch eine **größere** räumliche Ausdehnung als die nicht hybridisierten AO. Dies ergibt eine **bessere** Überlappung und somit eine stärkere Bindung. Die Bindung zwischen dem C-Atom und den vier Wasserstoffatomen im  $CH_4$  kommt nämlich dadurch zustande, dass jedes der vier Hybrid-Orbitale des C-Atoms mit je einem  $1s$ -Orbital eines Wasserstoffatoms überlappt (Abb. 51).

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

$\sigma$ -Bindungen können beim Überlappen folgender AO entstehen:  $s + s$ ,  $s + p$ ,  $p + p$ ,  $s + sp$ -Hybrid-AO,  $s + sp^2$ -Hybrid-AO,  $s + sp^3$ -Hybrid-AO,  $sp + sp$ ,  $sp^2 + sp^2$ ,  $sp^3 + sp^3$  usw.

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



**Abb. 51b.** Möglichkeiten der Bildung von  $\sigma$ -Bindungen (schematisch)

Substanzen, die wie Methan die größtmögliche Anzahl von  $\sigma$ -Bindungen ausbilden, nennt man **gesättigte** Verbindungen.  $\text{CH}_4$  ist also ein gesättigter Kohlenwasserstoff (s. Bd. II).

**Auch Moleküle wie  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ,** die nicht wie  $\text{CH}_4$  von vier H-Atomen umgeben sind, **zeigen eine Tendenz zur Ausbildung eines Tetraederwinkels.** Der Grund liegt darin, dass bei ihnen das Zentralatom (O bzw. N) auch  $\text{sp}^3$ -hybridisiert ist.

Die Valenzelektronenkonfiguration des **Stickstoffatoms** ist  $2\text{s}^22\text{p}^3$ . Das **Sauerstoffatom** hat die Konfiguration  $2\text{s}^22\text{p}^4$ . Durch Mischen von einem s-AO mit drei p-AO entstehen vier gleichwertige  $\text{sp}^3$ -Hybrid-Orbitale.

Im  **$\text{NH}_3$ -Molekül** können drei Hybrid-Orbitale mit je einem 1s-AO eines H-Atoms überlappen. Das vierte Hybrid-Orbital wird durch das freie Elektronenpaar am N-Atom besetzt.

Im  **$\text{H}_2\text{O}$ -Molekül** überlappen zwei Hybrid-Orbitale mit je einem 1s-AO eines H-Atoms, und zwei Hybrid-Orbitale werden von jeweils einem freien Elektronenpaar des O-Atoms besetzt. Da letztere einen größeren Raum einnehmen als bindende Paare, führt dies zu einer Verringerung des H–Y–H-Bindungswinkels auf  $107^\circ$  ( $\text{NH}_3$ ) bzw.  $105^\circ$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

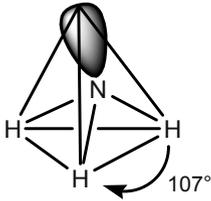


Abb. 52. Ammoniak ( $\text{NH}_3$ )  
( $\text{sp}^3 = 1 \text{ s-AO} + 3 \text{ p-AO}$ )

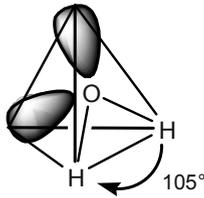


Abb. 53. Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ )

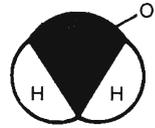


Abb. 54. „Kalottenmodell“ von  $\text{H}_2\text{O}$ . Es gibt die maßstabgerechten Kernabstände, Wirkungsradien der Atome sowie die Bindungswinkel (Valenzwinkel) wieder. (Kalotte = Kugelkappe)

3. *Beispiel: Ethan*  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Aus Abb. 55 geht hervor, dass **beide C-Atome** in diesem gesättigten Kohlenwasserstoff mit jeweils vier  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Orbitalen **vier  $\sigma$ -Bindungen** ausbilden. Drei Bindungen entstehen durch Überlappung eines  $\text{sp}^3$ -Hybrid-Orbitals mit je einem  $1\text{s}$ -Orbital eines Wasserstoffatoms, während die vierte Bindung durch Überlappung von zwei  $\text{sp}^3$ -Hybrid-Orbitalen beider C-Atome zustande kommt. **Bei dem Ethanmolekül sind somit zwei Tetraeder über eine Ecke miteinander verknüpft.** Am Beispiel der C–C-Bindung ist angedeutet, dass **um jede  $\sigma$ -Bindung prinzipiell freie Drehbarkeit (Rotation)** möglich ist (sterische Hinderungen können sie einschränken oder aufheben).

In Abb. 56 ist als weiteres Beispiel für ein Molekül mit  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Bindungen das Propanmolekül angegeben.

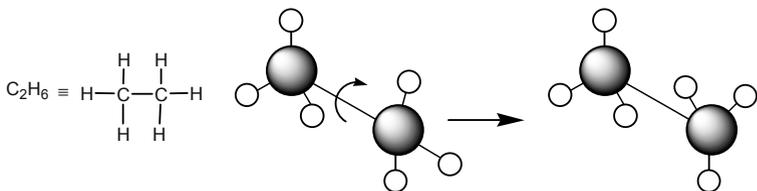


Abb. 55. Rotation um die C–C-Bindung im Ethan

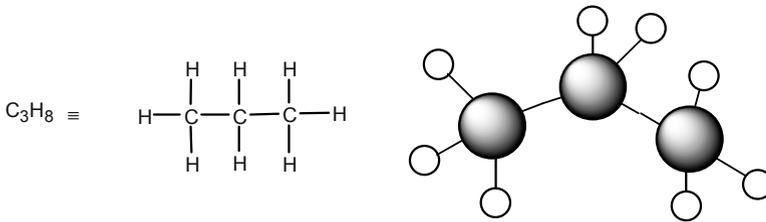
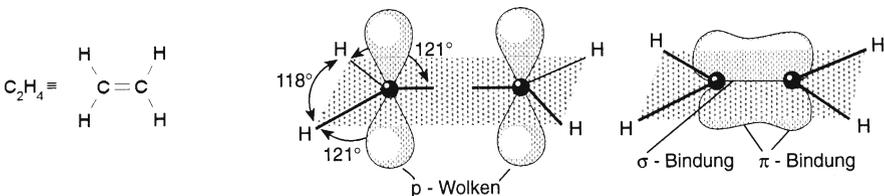


Abb. 56

### Mehrfachbindungen, ungesättigte Verbindungen

Als Beispiel für eine *ungesättigte* Verbindung betrachten wir das **Ethen** (Ethylen)  $C_2H_4$  (Abb. 57)

Abb. 57. Bildung einer  $\pi$ -Bindung durch Überlappen zweier p-AO im Ethen

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

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

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

Im Ethen können sich die  $p_z$ -Orbitale beider C-Atome wirksam überlappen. Dadurch bilden sich Bereiche hoher Ladungsdichte oberhalb und unterhalb der Molekülebene. In der Molekülebene selbst ist die Ladungsdichte (Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen) praktisch Null. Eine solche Ebene nennt man **Knotenebene**. Die Bindung heißt  **$\pi$ -Bindung**.

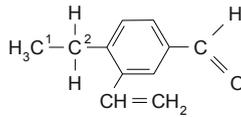
Bindungen aus einer  $\sigma$ - und einer oder zwei  $\pi$ -Bindungen nennt man **Mehrfachbindungen**.

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

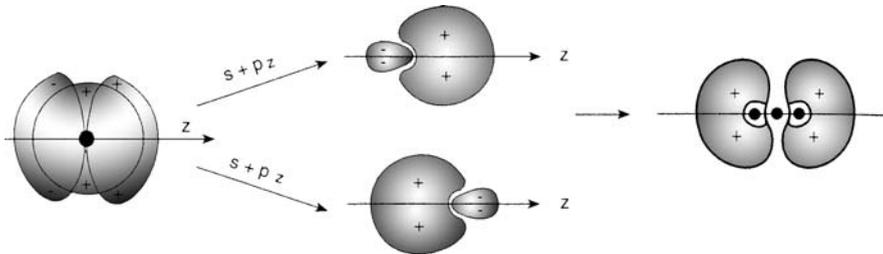
Man kann experimentell zwar zwischen einer Einfachbindung ( $\sigma$ -Bindung) und einer Mehrfachbindung ( $\sigma + \pi$ -Bindungen) unterscheiden, aber nicht zwischen einzelnen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen einer Mehrfachbindung.

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

Übungsbeispiel:



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



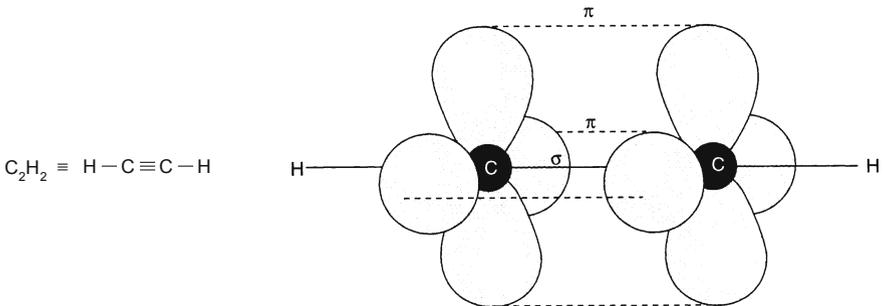
**Abb. 58.** Schematische Darstellung der Konstruktion zweier  $sp$ -Hybrid-Orbitale

Substanzen mit **einer  $\sigma$ -Bindung und zwei  $\pi$ -Bindungen** sind das *Ethin* (Acetylen)  $C_2H_2$  und das *Stickstoffmolekül*  $N_2$ . Das Bindungsgerüst ist linear.

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

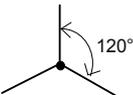
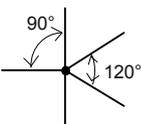
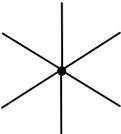
*Anorganische Substanzen* mit Mehrfachbindungen sind z.B.  $BeCl_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ ,  $HN_3$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2$ ,  $H_3PO_4$ , Phosphazene. Bei Elementen der höheren Perioden können auch d-Orbitale an Doppelbindungen beteiligt sein.

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



**Abb. 59.** Bildung der  $\pi$ -Bindungen beim Ethin

Tabelle 11

Hybrid-orbital	Zahl der Hybrid-AO	$\angle$ zwischen Hybrid-AO	geometrische Form	Beispiele
sp	2	180°	linear 	$\sigma$ -Gerüst von Ethin (Abb. 59), $N_2$ , $\sigma$ -Gerüst von $CO_2$ , $HgCl_2$
$sp^2$	3	120°	Dreieck 	$\sigma$ -Gerüst von Ethen, $\sigma$ -Gerüst von Benzol, $BF_3$ , $NO_3^-$ , $CO_3^{2-}$ , $BO_3^{3-}$ , $BCl_3$ , $PCl_3$
$sp^3$	4	109°28'	Tetraeder 	$CH_4$ , Ethan, $NH_4^+$ , $Ni(CO)_4$ , $SO_4^{2-}$ , $PO_4^{3-}$ , $ClO_4^-$ , $BF_4^-$ , $FeCl_4^-$
$sp^2d$	4	90°	Quadrat 	Komplexe von Pd(II), Pt(II), Ni(II)
$sp^3d^*$	5	90° 120°	trigonale Bipyramide 	$PCl_5$ , $SbCl_5$ , $Fe(CO)_5$ , $MoCl_5$ , $NbCl_5$
$d^2sp^3^*$	6	90°	Oktaeder 	$[Fe(CN)_6]^{4-}$ , $[Fe(CN)_6]^{3-}$
$sp^3d^2$				$PCl_6^-$ , $PF_6^-$ , $SF_6$ (ein 3s- + drei 3p- + zwei 3d-Orbitale) $[FeF_6]^{3-}$ , $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ , $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ , $[CoF_6]^{3-}$

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

## Energie von Hybridorbitalen

Wie auf S. 83 erwähnt, ist die Ursache für die Hybridisierung ein Gewinn an Bindungsenergie. Verschiedene Hybridorbitale unterscheiden sich daher im allgemeinen nicht nur in der Geometrie, sondern auch in der Energie voneinander. Bei *vollständiger* Hybridisierung ist die Orbitalenergie der Hybridorbitale der arithmetische Mittelwert aus den Energiewerten der Ausgangsorbitale. Abb. 60 verdeutlicht dies in einem Energieniveauschema ( $E$  = Orbitalenergie).

## Bindigkeit

Als Bindigkeit oder Bindungszahl bezeichnet man allgemein die Anzahl der Atombindungen, die von einem Atom gebildet werden. Im  $\text{CH}_4$  ist das Kohlenstoffatom **vier**bindig. Im Ammoniak-Molekül  $\text{NH}_3$  ist die Bindigkeit des Stickstoffatoms **3** und diejenige des Wasserstoffatoms **1**. Im Ammonium-Ion  $\text{NH}_4^+$  ist das N-Atom **vier**bindig. Das Sauerstoffatom ist im  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül **zwei**- und im  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Molekül **drei**bindig. Das Schwefelatom bildet im Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  zwei Atombindungen aus. Schwefel ist daher in diesem Molekül **zwei**bindig. Im Chlorwasserstoff  $\text{HCl}$  ist das Chloratom **ein**bindig. Bei Elementen ab der 3. Periode können auch d-Orbitale bei der Bindungsbildung benutzt werden. Entsprechend werden höhere Bindungszahlen erreicht: Im  $\text{PF}_5$  ist das P-Atom **fünf**bindig; im  $\text{SF}_6$  ist das S-Atom **sechs**bindig.

## Bindungsordnung, Bindungsgrad

Beide Begriffe werden synonym benutzt. Sie beziehen sich auf die Anzahl der Bindungen zwischen zwei Atomen. Im  $\text{Cl}_2$ -Molekül ist die Bindungsordnung 1, im  $\text{N}_2$ -Molekül 3.

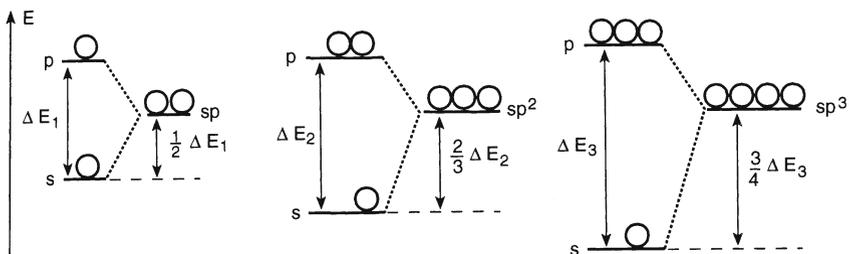


Abb. 60. Energieniveaudiagramme für die Hybridisierungen von s- und p-Orbitalen



## Radikale

Es gibt auch Substanzen mit **ungepaarten** Elektronen, sog. **Radikale**. *Beispiele* sind das Diradikal  $O_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  oder organische Radikale wie das Triphenylmethylradikal. Auch bei chemischen Umsetzungen treten Radikale auf. So bilden sich durch Photolyse von Chlormolekülen Chloratome mit je einem ungepaarten Elektron, die mit  $H_2$ -Molekülen zu Chlorwasserstoff reagieren können (Chlorknallgasreaktion), s. S. 261. Andere Beispiele s. Kap. 6.

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

## Bindungsenergie und Bindungslänge

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

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

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

**Tabelle 12**

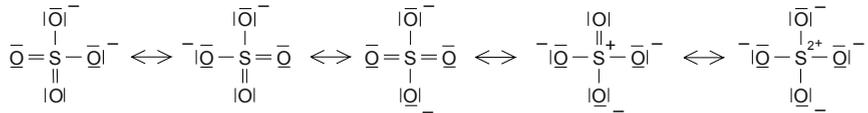
Bindung	Bindungslänge (pm)	Bindungsenergie ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
Cl–Cl	199	242
F–H	92	567
Cl–H	127	431
O–H	96	464
N–H	101	389
C=O	122	736
H–H	74	436
$N\equiv N$	110	945
C–H	109	416
C–C	154	346
C=C	135	611
$C\equiv C$	121	835
$C\equiv\equiv C$ (Benzol)	139	–
C–F		460
C–Cl		335
C–Br		289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

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

### Mesomerie oder Resonanz

Betrachtet man die Struktur des  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ions, stellt man fest: Das S-Atom sitzt in der Mitte eines regulären Tetraeders; die S–O-Abstände sind gleich **und** kleiner, als es einem S–O-Einfachbindungsabstand entspricht.

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



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

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

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

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

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

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

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

*Beispiele* für Mesomerie sind u.a. folgende Moleküle und Ionen:  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HN}_3$ ,  $\text{N}_3^-$ . Ein bekanntes Beispiel aus der organischen Chemie ist Benzol,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , (s. Bd. II). Die Resonanzstabilisierungsenergie beträgt für Benzol  $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### 5.2.3 Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungsmodell

Eine sehr einfache Vorstellung zur Deutung von Bindungswinkeln in Molekülen mit kovalenten oder vorwiegend kovalenten Bindungen ist das **Valenzschalen-Elektronenpaar-Abstoßungsmodell** (VSEPR-Modell = Valence Shell Electron Pair Repulsion). Es betrachtet die sog. **Valenzschale** eines Zentralatoms A. Diese besteht aus den bindenden Elektronenpaaren der Bindungen zwischen A und seinen Nachbaratomen L (Liganden) **und** eventuell vorhandenen nichtbindenden (einsamen) Elektronenpaaren E am Zentralatom.

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

Für die Stärke der Abstoßung gilt folgende Reihenfolge:

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

Wir wollen das VSEPR-Modell an einigen Beispielen demonstrieren:

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

zwei Paare → lineare Anordnung ( $\sphericalangle$  180°),

drei Paare → gleichseitiges Dreieck ( $\sphericalangle$  120°),

vier Paare → Tetraeder ( $\sphericalangle$  109°28'),

sechs Paare → Oktaeder ( $\sphericalangle$  90°).

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

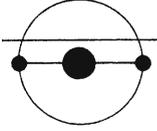
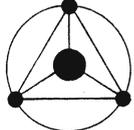
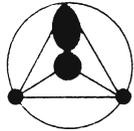
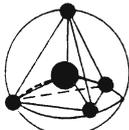
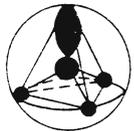
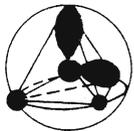
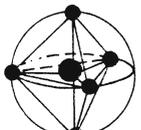
- b) Besitzt das Zentralatom bei gleichen Liganden einsame Elektronenpaare, werden die in a) angegebenen idealen geometrischen Anordnungen infolge unterschiedlicher Raumbanspruchung (Abstoßung) verzerrt. **Nichtbindende (einsame) Paare sind diffuser und somit größer als bindende Paare.**

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

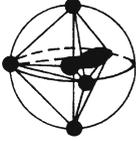
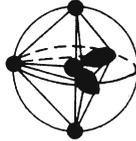
- c) Ist das Zentralatom mit Liganden unterschiedlicher Elektronegativität verknüpft, kommen Winkeldeformationen dadurch zustande, dass die Raumbanspruchung der bindenden Elektronenpaare mit zunehmender Elektronegativität der Liganden sinkt.
- d) Bildet das Zentralatom **Mehrfachbindungen** (Doppel- und Dreifachbindungen) zu Liganden aus, werden die Aufenthaltsräume der Elektronen statt mit einem mit zwei oder drei bindenden Elektronenpaaren besetzt. Alle an einer Bindung beteiligten Elektronen werden ohne Rücksicht auf die Bindungsordnung als **ein** Elektronenpaar gezählt. *Beispiele:*  $O=C=O$ ,  $H-C\equiv N$ ,  $H-C\equiv C-H$ . Für sie gilt:  $L = 2$ ,  $E = 0$ . Mit experimentellen Befunden gut übereinstimmende Winkel erhält man bei Berücksichtigung der größeren Ausdehnung und geänderten Form mehrfach besetzter Aufenthaltsräume.
- e) Ist A ein Übergangselement, müssen vor allem bei den Elektronenkonfigurationen  $d^7$ ,  $d^8$  und  $d^9$  im Allgemeinen starke Wechselwirkungen der d-Elektronen mit den bindenden Elektronenpaaren berücksichtigt werden.

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

Tabelle 13

Aufenthaltsraum	Einsame Elektronenpaare	Molekültyp	Geometrische Anordnung der Liganden	Beispiele
2	0	$AL_2$	 linear $180^\circ$	$BeH_2$ , $BeCl_2$ $HgCl_2$ $O=C=O$ $H-C\equiv N$ $H-C\equiv C-H$
3	0	$AL_3$	 trigonal- eben $120^\circ$	$BF_3$ $NO_3^-$ $SO_3$ $Cl_2CO$
	1	$AL_2E$	 V-förmig	$NO_2$ $SO_2$ $SnCl_2$ $O_3$
4	0	$AL_4$	 tetraedrisch	$CH_4$ , $SO_4^{2-}$ $NH_4^+$ , $SiX_4$ $POCl_3$ $SO_2Cl_2$
	1	$AL_3E$	 trigonal- pyramidal	$NH_3$ $SO_3^{2-}$ $H_3O^+$ $PX_3$ , $AsX_3$ , $SbCl_3$
	2	$AL_2E_2$	 V-förmig	$H_2O$ $H_2S$ $SCl_2$
5	0	$AL_5$	 trigonal- bipyramidal	$PF_5$ $PCl_5$ (im Dampf) $SF_4O$
			 quadratisch- pyramidal	$Sb(C_6H_5)_5$

**Tabelle 13** (Fortsetzung)

Aufenthaltsraum	Einsame Elektronenpaare	Molekültyp	Geometrische Anordnung der Liganden	Beispiele
5	1	$AL_4E$	 tetraedrisch verzerrt	$SF_4$ $SeF_4$ $XeO_2F_2$
	2	$AL_3E_2$	 T-förmig	$ClF_3$ $BrF_3$
	3	$AL_2E_3$	 linear	$ICl_2^-$ $I_3^-$ $XeF_2$
6	0	$AL_6$	 oktaedrisch	$SF_6$ $PCl_6^-$ $SiF_6^{2-}$
	1	$AL_5E$	 quadratisch-pyramidal	$ClF_5$ $BrF_5$ $IF_5$
	2	$AL_4E_2$	 quadratisch-eben	$XeF_4$ $ICl_4^-$

### Geometrie von Polyedern mit sieben bis zwölf Elektronenpaaren

**sieben:** Oktaeder mit einem zusätzlichen Punkt über der Mitte einer Dreiecksfläche (einhütiges Oktaeder); trigonales Prisma mit einem zusätzlichen Punkt über der Mitte einer Rechteckfläche ( $\text{NbF}_7^{2-}$ ); pentagonale Bipyramide ( $\text{IF}_7$ );

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

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

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

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

**zwölf:** Ikosaeder (Zwanzigflächner).

## 5.3 Metallische Bindung

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

Im Metallgitter stellt jedes Metallatom je nach seiner Wertigkeit (Die Wertigkeit entspricht hier der Zahl der abgegebenen Elektronen, s. auch Oxidationszahl, S. 191) ein oder mehrere Valenzelektronen dem Gesamtgitter zur Verfügung und wird ein Kation (*Metallatomrumpf* = Atomkern + „innere“ Elektronen). Die Elektronen gehören allen Metallkationen gemeinsam; sie sind praktisch über das ganze Gitter verteilt (delokalisiert) und bewirken seinen Zusammenhalt. Diese gleichsam frei beweglichen Elektronen, das sog. „*Elektronengas*“, sind der Grund für das besondere Leitvermögen der Metalle. *Es nimmt mit zunehmender Temperatur ab, weil die Wechselwirkung der Elektronen mit den Metallkationen zunimmt.*

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

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

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

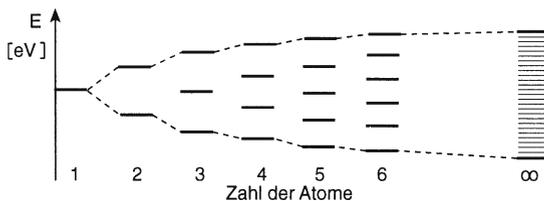
Es gibt auch eine Modellvorstellung der metallischen Bindung auf der Grundlage der **MO-Theorie** (s. S. 76). Hierbei betrachtet man das Metallgitter als ein *Riesennmolekül* und baut es schrittweise aus einzelnen Atomen auf. Besitzt z.B. ein Metallatom in der äußersten Schale (Valenzschale) ein s-Atomorbital und nähert sich ihm ein zweites Atom, werden aus den beiden Atomorbitalen zwei Molekülorbitale gebildet. Kommt ein *drittes* Atom hinzu, werden *drei* Molekülorbitale erhalten. Im letzten Falle sind die MO dreizentrig, denn sie erstrecken sich über drei Kerne bzw. Atomrümpfe. Baut man das Metallgitter in der angegebenen Weise weiter auf, kommt *mit jedem neuen Atom ein neues MO* hinzu. Jedes MO besitzt eine bestimmte Energie (Energieniveau). Betrachtet man eine relativ große Anzahl von Atomen, so wird die Aufspaltung der Orbitale, d.h. der Abstand zwischen den einzelnen Energieniveaus, durch neu hinzukommende Atome kaum weiter vergrößert, sondern die Energieniveaus rücken näher zusammen. Sie unterscheiden sich nurmehr wenig voneinander, und man spricht von einem **Energieband** (Abb. 61a).

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

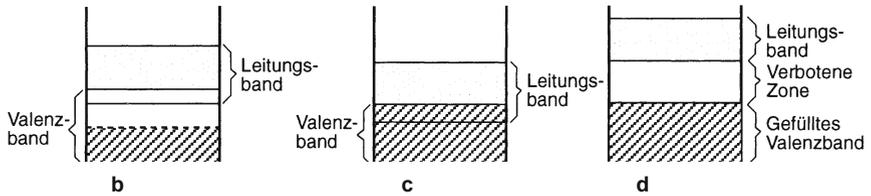
**Jedes Energieniveau (MO) kann maximal mit zwei Elektronen mit antiparallelem Spin besetzt werden.**

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

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



**Abb. 61a.** Aufbau von einem Energieband durch wiederholte Anlagerung von Atomen mit einem s-AO (*Beispiel: Lithium*)



**Abb. 61b-d.** Schematische Energiebänderdiagramme. **b** Überlappung eines teilweise besetzten Valenzbandes mit einem Leitungsband. **c** Überlappung eines gefüllten Valenzbandes mit einem Leitungsband. **d** Valenz- und Leitungsband sind durch eine „verbotene Zone“ getrennt: Isolator

Ein leeres oder unvollständig besetztes Band heißt Leitfähigkeitsband oder **Leitungsband** (Abb. 61b-d).

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

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

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

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

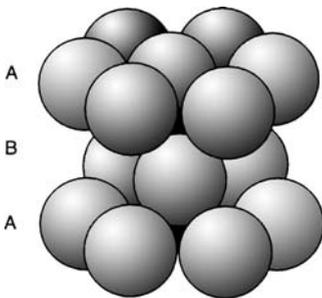
**Halbleiter** haben eine verbotene Zone bis zu  $\Delta E \approx 3$  eV. *Beispiele:* Ge 0,72 eV, Si 1,12 eV, Se 2,2 eV, InSb 0,26 eV, GaSb 0,80 eV, AlSb 1,6 eV, CdS 2,5 eV. Bei Halbleitern ist das Leitungsband schwach besetzt, weil nur wenige Elektronen die verbotene Zone überspringen können. Diese Elektronen bedingen die *Eigenleitung* (*Eigenhalbleiter*, *Beispiele:* reines Si, Ge). Daneben kennt man die sog. *Störstellenleitung*, die durch den Einbau von Fremdatomen in das Gitter eines Halbleiters verursacht wird (*dotierter Halbleiter*, *Fremdhalbleiter*). Man unterscheidet zwei Fälle: 1. *Elektronenleitung* oder *n-Leitung*. Sie entsteht beim Einbau von Fremdatomen, die mehr Valenzelektronen besitzen als die Atome des Wirtsgitters. Für *Germanium* als Wirtsgitter sind P, As, Sb geeignete Fremdstoffe. Sie

können relativ leicht ihr „überschüssiges“ Elektron abgeben und zur Elektrizitätsleitung zur Verfügung stellen. 2. *Defektelektronenleitung* oder *p-Leitung* beobachtet man beim Einbau von Elektronenacceptoren. Für *Germanium* als Wirtsgitter eignen sich z.B. B, Al, Ga und In. Sie haben ein Valenzelektron weniger als die Atome des Wirtsgitters. Bei der Bindungsbildung entsteht daher ein Elektronendefizit oder „positives Loch“ (= ionisiertes Gitteratom). Das positive Loch wird von einem Elektron eines Nachbaratoms aufgefüllt. Dadurch entsteht ein neues positives Loch an anderer Stelle usw. Auf diese Weise kommt ein elektrischer Strom zustande.

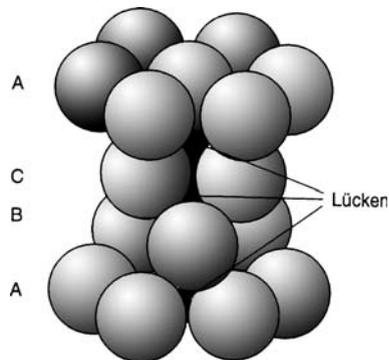
*Beachte:* Im Gegensatz zu den Metallen nimmt bei den Halbleitern die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu, weil mehr Elektronen den Übergang vom Valenzband ins Leitungsband schaffen.

## Metallgitter

Die metallische Bindung ist wie die ionische Bindung *ungerichtet*. Dies führt in festen Metallen zu einem gittermäßigen Aufbau mit *hoher* Koordinationszahl. 3/5 aller Metalle kristallisieren in der *kubisch-dichtesten* bzw. *hexagonal-dichtesten Kugelpackung* (Abb. 62 und 63). Ein großer Teil der restlichen 2/5 bevorzugt das *kubisch-innenzentrierte* = *kubisch-raumzentrierte* Gitter (Abb. 64). Die unterschiedlichen Gittertypen ergeben sich aus den individuellen Eigenschaften der nur in *erster Näherung* starren Kugelform der Metallatomrümpfe. Metalle, welche in einer kubisch-dichtesten Packung kristallisieren, sind in der Regel relativ weich und duktil. Abb. 65 gibt einen Überblick über die Gitter ausgewählter Metalle.



**Abb. 62.** Hexagonal-dichteste Kugelpackung, aufgebaut aus dichtesten Kugellagen-Ebenen der Lagenfolge A B A. (Aus *Winkler*)



**Abb. 63.** Kubisch-dichteste Kugelpackung, aufgebaut aus dichtesten Kugellagen-Ebenen der Lagenfolge A B C A. (Aus *Winkler*)



### **Mechanische Eigenschaften der Metalle / Einlagerungsstrukturen**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### **Legierungen**

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

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

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

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

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

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

*Einlagerungsmischkristalle*: s. Einlagerungsstrukturen.

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

### Unbegrenzte Mischbarkeit

Bilden zwei Substanzen bei jedem Mengenverhältnis Mischkristalle, spricht man von **unbegrenzter Mischbarkeit**. Voraussetzungen dafür sind: gleicher Gittertyp, Abweichungen der Radien  $\leq 15\%$ , geringe Unterschiede in der Elektronegativität. Das Schmelzdiagramm (Zustandsdiagramm) für einen solchen Fall ist in Abb. 66 angegeben. Es zeigt das Verhalten der Legierungsbestandteile in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration. *Ein Beispiel ist das System Ag-Au.*

Erläuterung des Schmelzdiagramms

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

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

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

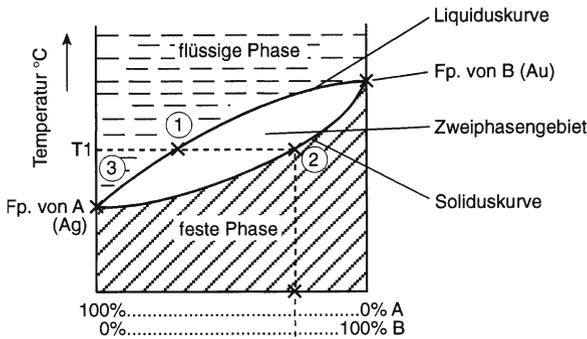


Abb. 66. Schmelzdiagramm eines binären Systems mit Mischkristallbildung

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

Das inhomogene Erstarrungsprodukt lässt sich dadurch homogenisieren, dass man es bis kurz unter den Schmelzpunkt erwärmt (= **Tempern**).

*Beachte:* In Schmelzen erfolgen Konzentrationsänderungen durch Konvektion und Diffusion, in Kristallen nur durch Diffusion.

*Die Röntgendiagramme von Mischkristallen zeigen die gleiche Struktur wie die der einzelnen Komponenten. Ihre Gitterkonstanten liegen zwischen den Werten der Komponenten.*

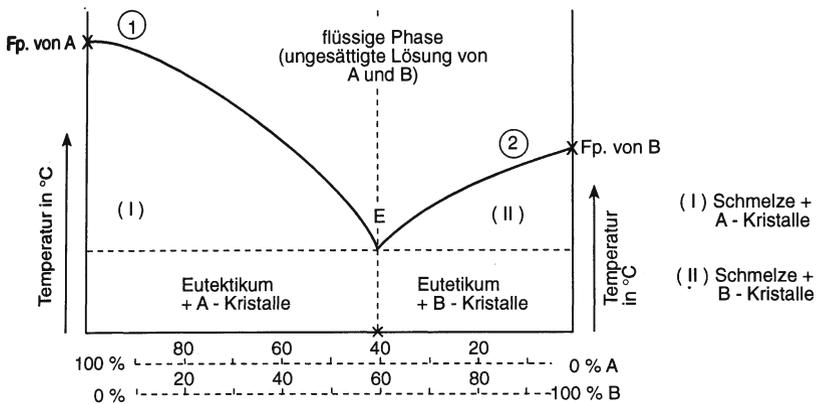
## Überstrukturphasen

In Mischkristallen, deren Zusammensetzung (angenähert) einem einfachen stöchiometrischen Verhältnis entspricht, bildet sich bisweilen eine geordnete Verteilung der einzelnen Komponenten auf die verschiedenen Gitterplätze aus. In solchen Fällen spricht man von einer **Überstrukturphase**. Ihre Existenz zeigt sich in einem sprunghaften Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit und Duktilität und im Röntgendiagramm durch das Auftreten **zusätzlicher** Interferenzlinien. *Beispiele:* CuAu, Cu<sub>3</sub>Au, Al<sub>3</sub>Ti, Al<sub>3</sub>Zr, FeAl, Fe<sub>3</sub>Al.

## Eutektische Legierungen

**Eutektische Legierungen** sind Beispiele für Zweikomponentensysteme *ohne* Mischkristall- und Verbindungsbildung.

Sind die beiden Komponenten im geschmolzenen Zustand unbegrenzt mischbar, und erfolgt *beim Erstarren eine vollständige Entmischung*, so erhält man ein Schmelzdiagramm, welches dem in Abb. 67 ähnlich ist. *Beispiele:* System Antimon-Blei, Silber-Blei, Bismut-Cadmium, Zink-Cadmium oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Wasser.



**Abb. 67.** Schmelzdiagramm einer Legierung A/B ohne Mischkristall- und Verbindungsbildung

Erläuterung des Schmelzdiagramms von Abb. 67

Kurve (1) – E zeigt die Abhängigkeit des Schmelzpunktes des Systems vom Konzentrationsverhältnis A/B, ausgehend von 100 % A. Kurve (2) – E zeigt die Abhängigkeit, ausgehend von 100 % B. Das Diagramm ist somit aus *zwei Teildigrammen* zusammengesetzt.

In jedem Kurvenpunkt herrscht Gleichgewicht zwischen flüssiger und fester Phase. Jeder Kurvenpunkt gibt die Temperatur an, bei der für das zugehörige Konzentrationsverhältnis A/B bzw. B/A die erste Kristallausscheidung aus der Schmelze erfolgt.

Aus Schmelzen der Zusammensetzung 60 - 100 % A scheidet sich beim Abkühlen die reine Komponente A ab, da sonst die Schmelze für die jeweilige Temperatur übersättigt wäre. Dadurch wird die Schmelze mit der Komponente B angereichert.

Aus Schmelzen der Zusammensetzung 40 - 100 % B scheidet sich beim Abkühlen die reine Komponente B ab. Dadurch reichert sich die Schmelze mit der Komponente A an.

Weil der Schmelzpunkt eine Funktion der Konzentration der Schmelze ist (s. Gefrierpunktniedrigung, S. 176), sinkt die Erstarrungstemperatur auf der Kurve (1) – E bzw. auf der Kurve (2) – E bis zum Punkt E hin ab. Da es sich hier nicht um ein ideales System handelt, gilt das *Raoult'sche Gesetz* (S. 175) nur angenähert und die Kurvenzüge sind nicht gerade.

Punkt E heißt **eutektischer Punkt**. Hier ist die Schmelze an A und B gesättigt. Bei dieser Temperatur scheiden sich *gleichzeitig* Kristalle von A und B in einem dichten *mikrokristallinen Gemenge* so lange aus, bis alles erstarrt ist. Das vorliegende Kristallgemisch heißt **Eutektikum** (= gut bearbeitbar), weil viele technisch brauchbare Legierungen eine Zusammensetzung in der Nähe des eutektischen Punktes besitzen. Die zugehörige Temperatur ist die *eutektische Temperatur*. Das eutektische Gemisch des Systems *Sb-Pb* hat z.B. die Zusammensetzung: 13 % Sb, 87 % Pb. Das technische Hartblei besteht aus 15 % Sb und 85 % Pb.

Im besonderen Fall einer wässrigen Salzlösung ( $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$ ) nennt man den eutektischen Punkt **kryohydratischen Punkt** und das Eutektikum **Kryohydrat**.

Die Kenntnis des eutektischen Punktes ist besonders dann von Bedeutung, wenn man den Schmelzpunkt einer Substanz herabsetzen will. Ein Beispiel hierfür ist das System  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , das für die elektrolytische Herstellung von Aluminium benutzt wird. Der Schmelzpunkt von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist  $2046^\circ\text{C}$ . Das eutektische Gemisch mit 18,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 81,5 %  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  schmilzt bei  $935^\circ\text{C}$ !

Im Labor und in der Technik benutzt man Eutektika auch bei Kältemischungen, Auftausalzen, bei Salzschnmelzen als Heizbäder, bei „Schmelzlegierungen“ als Lote und Schmelzsicherungen.

### Mischungslücke

Viel häufiger als eine unbegrenzte Mischbarkeit in geschmolzenem und festem Zustand ist der Fall, dass zwei Metalle im festen Zustand nur in einem begrenzten Bereich Mischkristalle bilden. Das Konzentrationsgebiet, in dem eine begrenzte Mischbarkeit auftritt, heißt **Mischungslücke**. Ihre Größe ist stark temperaturabhängig. *Beispiele* mit Mischungslücken sind die Systeme *Ag-Sn*, *Pb-Sn* oder *Au-Ni*.

## Intermetallische Verbindungen oder intermetallische Phasen

Kristallarten in Legierungen, die von den Kristallen der Legierungsbestandteile und ihren Mischkristallen durch Phasengrenzen abgegrenzt sind, nennt man **intermetallische Verbindungen**. Da diese Substanzen vielfach keine eindeutige oder konstante stöchiometrische Zusammensetzung besitzen, bezeichnet man sie häufig auch als **intermetallische Phasen**. Zum Begriff der Phase s. S. 167.

*Beachte:* Intermetallische Verbindungen bilden sich nicht zwischen Metallen derselben Gruppe im PSE (**Tammann-Regel**).

Intermetallische Phasen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften meist von ihren Bestandteilen. Sie haben einen *geringeren metallischen Charakter*. Daher sind sie meist *spröde* und besitzen ein *schlechteres elektrisches Leitvermögen* als die reinen Metalle.

Abb. 68 zeigt das Schmelzdiagramm des Systems *Magnesium-Blei*. Bei 67 % Magnesium und 33 % Blei zeigt die Schmelzkurve ein Maximum. Der Punkt heißt **dystektischer Punkt**. Das Maximum der Schmelzkurve gehört zu der intermetallischen Verbindung  $Mg_2Pb$  mit einem Schmp. von  $551^\circ\text{C}$ . Der dystektische Punkt liegt zwischen zwei eutektischen Punkten.

*Im Röntgendiagramm der erkaltenen Legierung erkennt man das Vorliegen einer intermetallischen Phase am Auftreten neuer Interferenzen.*

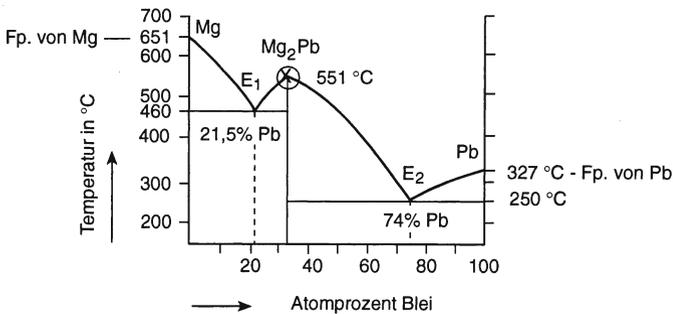


Abb. 68. Schmelzdiagramm Magnesium-Blei. (Nach Hofmann-Rüdorf)

## Beispiele für intermetallische Phasen

### a) Metallische Phasen

**Hume-Rothery-Phasen** sind intermetallische Phasen, die in Legierungen der Elemente *Cu, Ag, Au; Mn; Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt* mit den Elementen *Be, Mg, Zn, Hg; Al, Ga, In, Tl; Si, Ge, Sn, Pb; La, Ce, Pr, Nd* vorkommen. Ein schönes *Beispiel* für das Auftreten dieser Phasen bietet das System *Cu-Zn (Messing)*. Abb. 69 zeigt die Stabilitätsbereiche der einzelnen — mit griechischen Buchstaben gekennzeichneten — Phasen bei Zimmertemperatur.

Beschreibung der einzelnen Phasen

**$\alpha$ -Phase:** In dem kubisch-dichtesten Cu-Gitter werden Cu-Atome statistisch durch Zn-Atome ersetzt. *Struktur:* Kubisch-dichteste Packung. Anmerkung: kalt verformbares Messing ist die  $\alpha$ -Phase mit weniger als 37 % Zn.

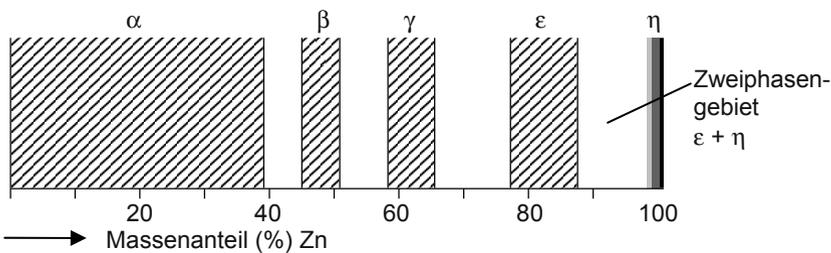
**$\beta$ -Phase:** Zusammensetzung: etwa  **$\text{CuZn}$** . *Struktur:* kubisch-raumzentriertes Gitter, in dem alle Punktlagen statistisch von Cu- und Zn-Atomen besetzt sind (*CsCl-Struktur*).

**$\gamma$ -Phase:** Zusammensetzung: etwa  **$\text{Cu}_5\text{Zn}_8$** . *Struktur:* kompliziertes kubisches Gitter mit **52** Atomen in der Elementarzelle. Im Gegensatz zur  $\beta$ - und  $\varepsilon$ -Phase ist die  $\gamma$ -Phase **hart** und **brüchig** und besitzt einen **höheren elektrischen Widerstand**.

**$\varepsilon$ -Phase:** Zusammensetzung: etwa  **$\text{CuZn}_3$** . *Struktur:* Hexagonal-dichteste Kugelpackung.

**$\eta$ -Phase:** In dem hexagonal-dichtesten Zn-Gitter kann etwas Kupfer (bis 2 %) unter Mischkristallbildung gelöst sein.

*Beachte:* Die Phasenbreite der Hume-Rothery-Phasen ist relativ groß. D.h. die Zusammensetzung kann innerhalb weiter Grenzen schwanken.



**Abb. 69.** Phasen und ihre Homogenitätsbereiche im System Cu-Zn bei Zimmertemperatur. Die vier hellen Zwischenräume sind Zweiphasengebiete.

Die gleiche Reihenfolge der Phasen wird — bei anderen Zusammensetzungen — auch bei anderen Systemen beobachtet. Der Grund hierfür ist eine als **Hume-Rothery-Regel** bekannt gewordene Beobachtung, wonach das Auftreten der einzelnen Phasen mit einem ganz bestimmten Verhältnis zwischen der Anzahl der Valenzelektronen und der Anzahl der Atome verknüpft ist. Diese Regel ist allerdings nicht streng gültig.

Günstige Voraussetzungen für das Auftreten von Hume-Rothery-Phasen liegen vor, wenn sich beide Metalle bei verschiedener Kristallstruktur in den Atomabständen um nicht mehr als **15 %** unterscheiden und das niedriger wertige Metall in einer kubisch-dichtesten Packung kristallisieren kann.

Die Elemente der VIIIb-Gruppe des PSE (und La, Ce, Pr, Nd) bekommen formal die Elektronenzahl Null.

**Tabelle 14.** Beispiele zur Hume-Rothery-Regel

	Phase	Valenzelektronen	Atome	Verhältnis
β- Phase kubisch- raumzentriert	CuZn, AgCd	1 + 2	2	3 : 2 (= 21 : 14)
	CoZn <sub>3</sub>	0 + 2·3	4	3 : 2
	Cu <sub>3</sub> Al	3 + 3	4	3 : 2
	FeAl	0 + 3	2	3 : 2
	Cu <sub>5</sub> Sn	5 + 4	6	3 : 2
γ- Phase 52 Atome in der Zelle	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> , Ag <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	5 + 2·8	13	21 : 13
	Fe <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	0 + 2·21	26	21 : 13
	Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	9 + 3·4	13	21 : 13
	Cu <sub>31</sub> Sn <sub>8</sub>	31 + 4·8	39	21 : 13
ε- Phase hexagonal- dichteste Kugelpackung	CuZn <sub>3</sub> , AgCd <sub>3</sub>	1 + 2·3	4	7 : 4 (= 21 : 12)
	Ag <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>	5 + 3·3	8	7 : 4
	Cu <sub>3</sub> Sn	3 + 4	4	7 : 4

**Laves-Phasen** haben die Zusammensetzung **AB<sub>2</sub>**. Ausschlaggebend für ihre Existenz ist das **Radienverhältnis** mit einem Idealwert — bei kugeligen Bausteinen — von **1,225**. Die Anzahl der Valenzelektronen beeinflusst die Struktur. Möglich sind drei verwandte Kristallstrukturen:

<b>MgCu<sub>2</sub></b> (kubisch)	<i>Beispiele:</i> CaAl <sub>2</sub> , ZrV <sub>2</sub> , AgBe <sub>2</sub> , KBi <sub>2</sub>
<b>MgZn<sub>2</sub></b> (hexagonal)	<i>Beispiele:</i> KNa <sub>2</sub> , BaMg <sub>2</sub> , CdCu <sub>2</sub> , MgZn <sub>2</sub> , TiFe <sub>2</sub>
<b>MgNi<sub>2</sub></b> (hexagonal)	<i>Beispiele:</i> MgNi <sub>2</sub> , TiCo <sub>2</sub> , ZrFe <sub>2</sub>

Die Struktur dieser Phasen gleicht zwei ineinander gestellten Metallgittern. Die A–A-Abstände und die B–B-Abstände sind jeweils für sich kleiner als die A–B-Abstände. **Die KZ der A-Atome im A-Gitter ist 4 und die KZ der B-Atome im B-Gitter ist 6. Jedes A-Atom hat zusätzlich 12 B-Atome und jedes B-Atom zusätzlich 6 A-Atome als Nachbarn.** Die Raumerfüllung der dichten Kugelpackung, die sich hierbei ergibt, liegt zwischen der hexagonal-dichtesten Packung und der des kubisch-raumzentrierten Gitters.

## b) Halbmetallische Phasen

**Zintl-Phasen** besitzen einen beträchtlichen *ionischen Bindungsanteil* (z.B. die Phasen **NaTl**, NaIn, LiAl, LiGa; **Mg<sub>2</sub>Si**, Mg<sub>2</sub>Sn; LiAg, LiTl, MgTl, MgAg. **Bei normaler Temperatur sind sie elektrische Isolatoren.** Sie lösen sich bis zu einem gewissen Grad in wasserfreiem flüssigen Ammoniak, und die Lösungen zeigen Ionenleitfähigkeit.

**Struktur: NaTl-Gitter.** Die Tl- und Na-Atome bilden für sich jeweils ein **Diamantgitter**. Das edlere Metall bestimmt den Gitteraufbau. Das unedlere ist kleiner und sitzt in den Lücken. Man nimmt einen Übergang zur ionischen Bindung an:  $\text{Na}^+ \text{Tl}^-$  (Natriumthallid-Struktur).

*Beachte:* Wird einer gegebenen Struktur eine gleiche Struktur mit anderen Atomen überlagert, spricht man von einer *Überstruktur*.

**CaF<sub>2</sub>-Gitter:** In diesem Gitter kristallisieren Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>2</sub>Sn. Die Mg-Atome besetzen hierbei die Positionen der F<sup>-</sup>-Ionen und die Si- bzw. Sn-Atome die Positionen der Ca<sup>2+</sup>-Ionen (= Antifluorit-Gitter, s. Abb. 33).

**CsCl-Gitter:** Bei diesen Phasen ist das Verhältnis zwischen der Anzahl der Valenzelektronen und der Anzahl der Atome 3 : 2. *Beispiel:* LiAg.

Zintl-Phasen haben eine stöchiometrische Zusammensetzung bzw. eine geringe Phasenbreite.

**Nickelarsenid-Phasen** sind ebenfalls Phasen mit einem *ionischen Bindungsanteil*. **Sie bilden sich bei der Kombination von Übergangselementen mit den Elementen Sn, As, Sb, Bi, Te, Se oder S.** *Beispiele:* CuSn, FeSn, FeSb, FeSe, Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, NiAs, NiBi, CrSb, AuSn. Die NiAs-Struktur wurde auf S. 76 besprochen.

## Fe-C-System

Zu den wichtigsten Legierungen gehören die Eisen-Kohlenstoff-Legierungen wegen ihrer Bedeutung für die Eigenschaften des **technischen Eisens**.

In den erstarrten Legierungen lassen sich eine ganze Reihe von Bestandteilen unterscheiden. Die wichtigsten sind:

- **Ferrit** = reines  $\alpha$ -Fe (kubisch-raumzentriert, ferromagnetisch).
- **Graphit**
- **Zementit,  $Fe_3C$** . Graue orthorhombische Kristalle, etwa 270mal härter als reines Eisen, spröde, schwer schmelzbar. Die Fe-Atome bilden Prismen, in deren Mittelpunkten die C-Atome sitzen.
- **Austenit** ist eine feste Lösung von Kohlenstoff in  $\gamma$ -Fe, die nur bei hoher Temperatur beständig ist. In den Zentren und Kantenmitten der Elementarwürfel des  $\gamma$ -Fe (kubisch-flächenzentriert) werden statistisch C-Atome eingebaut. Stabil ist das Gitter nur, wenn lediglich ein Bruchteil der Gitterplätze durch C-Atome besetzt sind (0 - 8 % C).
- **Martensit** entsteht als (metastabiles) Umwandlungsprodukt von Austenit beim schnellen Abkühlen (Abschrecken, Härten). Es ist eine übersättigte feste Lösung von Kohlenstoff in  $\alpha$ -Fe. Das Gitter enthält Spannungen. Durch langsames Erwärmen („Anlassen“ des Stahls) werden die Spannungen beseitigt; es entstehen teilweise Zementit und Ferrit. Die Härte und Sprödigkeit nimmt ab.
- **Ledeburit** ist ein eutektisches Gemenge von Zementit und Austenit.
- **Perlit** ist ein eutektisches Gemenge von Zementit und Ferrit.

*Beachte:* **Roheisen** ist wegen seines C-Gehalts (bis 4 %) spröde und erweicht beim Erhitzen plötzlich. Es ist weder schmiedbar noch schweißbar.

**Stahl** (schmiedbares Eisen) hat einen C-Gehalt von 0,5 - 1,7 %. Der Kohlenstoff-Gehalt ist erforderlich, um Stahl härten zu können. Bei einem C-Gehalt < 0,5 % erhält man nichthärtbaren Stahl = **Schmiedeeisen**.

Beim „Härten“ erhitzt man Eisen mit einem C-Gehalt von 0,5- 1,7 % (= Perlit) auf ca. 800°C. Durch das Erhitzen entsteht Austenit. Beim „**Abschrecken**“ erfolgt teilweise Umwandlung von  $\gamma$ -Fe in  $\alpha$ -Fe und Bildung einer metastabilen Phase = Martensit.

Erhitzen („Anlassen“) von gehärtetem Stahl auf verschiedene Temperaturen ergibt Zwischenzustände mit bestimmter Härte und Zähigkeit („**Vergüten**“).

Wichtige Stahllegierungen enthalten noch Zusätze (zulegiert):

**V2A-Stahl** (Nirosta): 71 % Fe, 20 % Cr, 8 % Ni, 0,2 % Si, C, Mn.

**Schnelldrehstahl**: 15 - 18 % W, 2 - 5 % Cr, 1 - 3 % V.

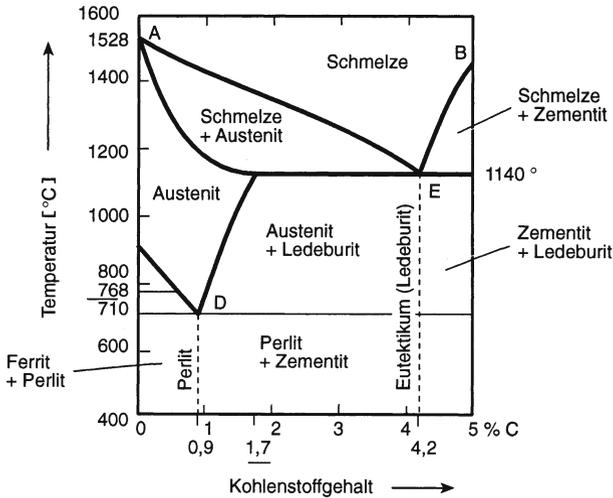


Abb. 70. Zustandsdiagramm von Eisen-Kohlenstoff-Legierungen (vereinfacht). E und D sind eutektische Punkte. Bei 768°C (Curie-Temperatur) wird  $\alpha$ -Fe paramagnetisch

## 5.4 Zwischenmolekulare Bindungskräfte / schwache Bindungen

Voraussetzung für das Zustandekommen zwischenmolekularer Bindungskräfte ist eine *Ladungsasymmetrie* (elektrischer Dipol).

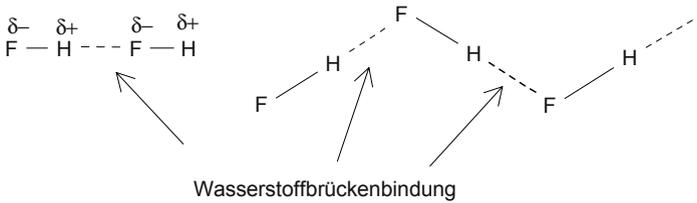
**Dipol-Dipol-Wechselwirkungen** treten zwischen kovalenten Molekülen mit einem Dipolmoment auf. Die resultierenden Bindungsenergien betragen 4 bis 25  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Sie sind stark temperaturabhängig: Steigende Temperatur verursacht eine größere Molekülbewegung und somit größere Abweichungen von der optimalen Orientierung.

Dipol-Dipol-Anziehungskräfte wirken in Flüssigkeiten und Feststoffen. Ihre Auswirkungen zeigen sich in der **Erhöhung von Siedepunkten** und/oder **Schmelzpunkten**. Von Bedeutung sind diese Kräfte auch beim Lösen polarer Flüssigkeiten ineinander. Ein *Beispiel* ist die unbegrenzte Löslichkeit von Ethanol in Wasser und umgekehrt.

### Wasserstoffbrückenbindungen

Dipolmoleküle können sich zusammenlagern (assoziiieren) und dadurch größere Molekülverbände bilden. Kommen hierbei positiv polarisierte **H-Atome** zwischen zwei negativ polarisierte **F-, O- oder N-Atome** zu liegen, kommt es zu einer Anziehung, es bilden sich sog. **Wasserstoffbrückenbindungen** aus.

*Beispiel:* Fluorwasserstoff, HF



Bei Zimmertemperatur liegt  $(\text{HF})_3$  vor. Ab  $90^\circ\text{C}$  existieren einzelne HF-Moleküle:



*Wasser* und *Ammoniak* sind weitere Beispiele für Moleküle mit starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen (**intermolekulare** Wasserstoffbrückenbindungen).

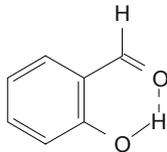
Ein Wassermolekül kann an **bis zu vier** Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sein: im **flüssigen Wasser sind es eine bis drei**, im **Eis drei bis vier**. Auch das viel größere  $\text{CH}_3\text{COOH}$ -Molekül (Essigsäure) liegt z.B. noch im Dampfzustand dimer vor. Wasserstoffbrückenbindungen sind im Wesentlichen elektrostatischer Natur. Sie besitzen ungefähr 5 bis 10 % der Stärke ionischer Bindungen, d.h. die Bindungsenergie liegt zwischen 8 und  $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Wasserstoffbrückenbindungen bedingen in Flüssigkeiten (z.B. Wasser) und Festkörpern (z.B. Eis) eine gewisse Fernordnung (Struktur). Sie beeinflussen die Eigenschaften vieler biochemisch wichtiger Moleküle, s. hierzu Bd. II.

Verbindungen mit Wasserstoffbrückenbindungen haben einige ungewöhnliche Eigenschaften: sie besitzen hohe Siedepunkte (Kp. von Wasser =  $100^\circ\text{C}$ , im Gegensatz dazu ist der Kp. von  $\text{CH}_4 = -161,4^\circ\text{C}$ ), hohe Schmelzpunkte, Verdampfungswärmen, Schmelzwärmen, Viskositäten, und sie zeigen eine besonders ausgeprägte gegenseitige Löslichkeit; s. auch Bd. II.

Wasserstoffbrückenbindungen können sich, falls die Voraussetzungen gegeben sind, auch innerhalb eines Moleküls ausbilden (**intramolekulare** Wasserstoffbrückenbindungen).

*Beispiel:*



**Dipol-Induzierte Dipol-Wechselwirkungen** entstehen, wenn Moleküle ohne Dipolmoment wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  durch Annäherung eines Dipols (z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ) eine Ladungsasymmetrie aufgezwungen wird (induziertes Dipolmoment). Zwischen Dipol und induziertem Dipol wirken Anziehungskräfte, deren Energie zwischen 0,8 und  $8,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  liegt. Die Größe des induzierten Dipols und als Folge davon die Stärke der Anziehung ist abhängig von der Polarisierbarkeit des

unpolaren Teilchens. Die **Polarisierbarkeit**  $\alpha$  ist ein Maß für die Verschiebbarkeit der Elektronenwolke eines Teilchens (geladen oder ungeladen) in einem elektrischen Feld der Stärke  $F$ . Durch das Feld wird ein Dipolmoment  $\mu$  induziert, für das gilt:  $\mu = \alpha \cdot F$ . Die Polarisierbarkeit ist eine stoffspezifische Konstante. Moleküle mit großen, ausgedehnten Ladungswolken sind leichter und stärker polarisierbar als solche mit kleinen, kompakten.

Als Beispiel für das Wirken Dipol-Induzierter Dipol-Kräfte kann die Löslichkeit von unpolaren Gasen wie  $H_2$ ,  $O_2$  usw. in Wasser dienen.

**Ionen-Dipol-Wechselwirkungen** sind sehr starke Anziehungskräfte. Die freiwerdende Energie liegt in der Größenordnung von 40 bis  $680 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ionen-Dipol-Kräfte wirken vor allem beim Lösen von Salzen in polaren Lösemitteln. Die Auflösung von Salzen in Wasser und die damit zusammenhängenden Erscheinungen werden auf S. 174 ausführlich behandelt.

### Van der Waalsche Bindung (van der Waals-Kräfte, Dispersionskräfte)

*Van der Waals-Kräfte* nennt man zwischenmolekulare „Nahbereichskräfte“. Sie beruhen ebenfalls auf dem Coulombschen Gesetz. Da die Ladungsunterschiede relativ klein sind, ergeben sich verhältnismäßig schwache Bindungen mit einer Bindungsenergie zwischen  $0,08 - 42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Stärke der Bindung ist stark abhängig von der Polarisierbarkeit der Atome und Moleküle und somit von deren Größe.

Für die potentielle Energie ( $U$ ) gilt in Abhängigkeit vom Abstand ( $r$ ) zwischen den Teilchen:

$$U \approx 1/r^6 \quad F (= \text{Kraft}) = -\partial U/\partial r$$

#### **Die Reichweite der van der Waals-Kräfte ist sehr klein.**

Van der Waals-Kräfte wirken grundsätzlich *zwischen allen* Atomen, Ionen und Molekülen, auch wenn sie ungeladen und unpolar sind. In den Kohlenwasserstoffen zum Beispiel ist die Ladungsverteilung im zeitlichen Mittel symmetrisch. Die Elektronen bewegen sich jedoch ständig. Hierdurch kommt es zu Abweichungen von der Durchschnittsverteilung und zur Ausbildung eines kurzlebigen Dipols. Dieser induziert im Nachbarmolekül einen weiteren Dipol, so dass sich schließlich die Moleküle gegenseitig anziehen, obwohl die induzierten Dipole ständig wechseln (fluktuierende Dipole).

Van der Waals-Kräfte sind auch dafür verantwortlich, dass inerte Gase wie z.B. Edelgase (He: Kp.  $-269^\circ\text{C}$ , Ar: Kp.  $-189^\circ\text{C}$ , Xe: Kp.  $-112^\circ\text{C}$ ,  $\text{Cl}_2$ : Kp.  $-34^\circ\text{C}$ , oder  $\text{CH}_4$ : Kp.  $-161,4^\circ\text{C}$ ) verflüssigt werden können.

Folgen der van der Waals-Bindung sind z.B. die Zunahme der Schmelz- und Siedepunkte der Alkane mit zunehmender Molekülgröße (s. Bd. II), die Bindung von Phospholipiden (s. Bd. II) an Proteine (Lipoproteine in Membranen) und die **hydrophoben Wechselwirkungen** im Innern von Proteinmolekülen (s. Bd. II).

---

Die Kohlenwasserstoffketten kommen dabei einander so nahe, dass Wassermoleküle aus dem Zwischenbereich herausgedrängt werden. Dabei spielen Entropieeffekte (s. S. 242) eine wichtige Rolle: Hydrophobe Gruppen stören infolge ihrer „Unverträglichkeit“ mit hydrophilen Gruppen die durch Wasserstoffbrückenbindungen festgelegte Struktur des Wassers. Die Entropie  $S$  des Systems nimmt zu und damit die Freie Enthalpie  $G$  ab, d.h. die Assoziation der Molekülketten wird stabilisiert. Zu  $S$  und  $G$  s. S. 243.

## 6 Komplexverbindungen

### Bindungen in Komplexen

*Komplexverbindung, Koordinationsverbindung, Koordinationseinheit* oder kurz *Komplex* heißt eine Verbindung, die ein **Zentralteilchen** (Koordinationszentrum) enthält, das ein Atom oder Ion sein kann und von einer **Ligandenhülle** umgeben ist. Die Zahl der Liganden (Anionen, neutrale polarisierte oder polarisierbare Moleküle oder organische Moleküle mit polaren Gruppen) ist dabei größer als die Zahl der Bindungspartner, die man für das Zentralteilchen entsprechend seiner Ladung und Stellung im PSE erwartet.

Wendet man dieses Kriterium auf Moleküle und Molekülanionen an, dann sind  $\text{CH}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SO}_3$  *kovalente Moleküle*;  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und andere Halogenate  $\text{ZO}_n^-$  ( $Z = \text{Halogen}$ ,  $n = 1$  bis  $4$ ) Beispiele für *komplexe Anionen*, weil in diesen Anionen B, S oder die Halogene mehr Bindungspartner binden, als ihnen nach ihrer Stellung im PSE zukommt.

**Durch die Komplexbildung verlieren die Komplexbausteine ihre spezifischen Eigenschaften.**

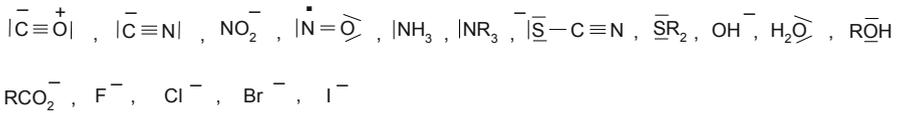
So kann man z.B. in der Komplexverbindung  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  weder die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen noch die  $\text{CN}^-$ -Ionen qualitativ nachweisen; die Bausteine sind „maskiert“. Erst nach der Zerstörung des Komplexes, z.B. durch Kochen mit Schwefelsäure, ist es möglich. Diese Eigenschaft unterscheidet Komplexe von den Doppelsalzen (*Beispiel*: Alaune,  $\text{M(I)M(III)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , s. S. 306). Die Komplexe bzw. Komplexionen besitzen als ganzes spezifische Eigenschaften. Bisweilen besitzen sie charakteristische Farben. Bei Komplexbildung ändert sich z.B. die elektrische Leitfähigkeit. Sie ist kleiner als die Summe der Leitfähigkeiten der Komponenten. Änderungen beobachtet man auch bei physikalischen Eigenschaften wie Dampfdruckerniedrigung (Gefrierpunkterniedrigung, Siedepunkterhöhung), osmotischen Druck usw. welche von der Teilchenzahl abhängen.

Die Zahl der Liganden, die das Zentralteilchen umgeben, ist die **Koordinationszahl** (KoZ oder KZ). Die Position, die ein Ligand in einem Komplex einnehmen kann, heißt **Koordinationsstelle**. **Konfiguration** nennt man die räumliche Anordnung der Atome in einer Verbindung.

Zentralteilchen sind meist Metalle und Metallionen. Liganden können eine Vielzahl von Ionen und Molekülen sein, die **einsame** Elektronenpaare zur Verfügung stellen können.

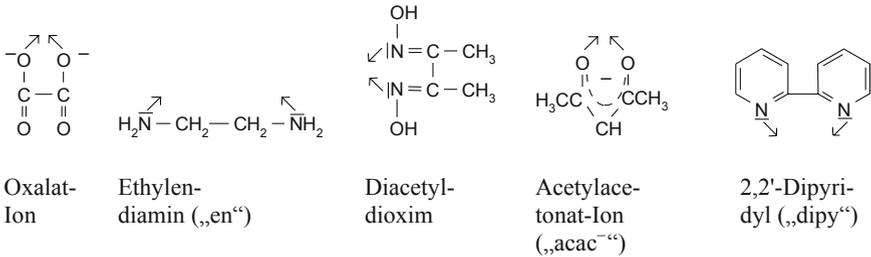
**Tabelle 15**

**Einzählige Liganden**

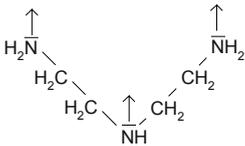


**Mehrzählige Liganden**

**Zweizählige Liganden**

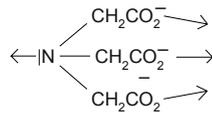


**Dreizähliger Ligand**



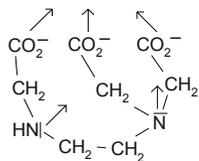
Diethylentriamin („dien“)

**Vierzähliger Ligand**



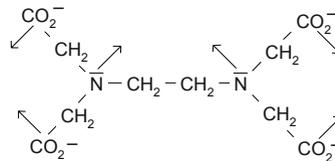
Anion der Nitrilotriessigsäure

**Fünfzähliger Ligand**



Anion der Ethylendiamintriessigsäure

**Sechszähliger Ligand**



Anion der Ethylendiamintetraessigsäure, EDTA

Die Pfeile deuten die freien Elektronenpaare an, die die Koordinationsstellen besetzen.

Besetzt ein Ligand eine Koordinationsstelle, so heißt er **einzähnig**, besetzt er mehrere Koordinationsstellen am gleichen Zentralteilchen, so spricht man von einem **mehrzähnigen** Liganden oder **Chelat-Liganden**. Die zugehörigen Komplexe nennt man **Chelatkomplexe**.

Werden zwei Zentralteilchen über Liganden verbrückt oder durch Bindungen zwischen den Zentralteilchen miteinander verbunden, entstehen **mehrkernige** Komplexe. Abb. 71 zeigt einen zweikernigen Komplex. Brückenliganden sind meistens einzähnige Liganden, die geeignete einsame Elektronenpaare besitzen. Tabelle 15 enthält eine Auswahl **ein- und mehrzähliger Liganden**.

Als größere selektive Chelatliganden finden neuerdings **Kronenether** (macrocyclische Ether) und davon abgeleitete Substanzen Verwendung. Mit ihnen lassen sich auch Alkali- und Erdalkali-Ionen komplexieren. Ein Beispiel zeigt Abb. 73.

Man kennt auch **hydrophile Komplexe** (Beispiele: Aqua-Komplexe, Ammin-Komplexe) und **lipophile Komplexe** (Beispiel: einkernige Carbonyle, Sandwich-Verbindungen).

### Chelateffekt

Komplexe mit Chelatliganden sind im Allgemeinen stabiler als solche mit einzähnigen Liganden. Besonders stabil sind Komplexe, in denen fünfgliedrige Ring-systeme mit Chelatliganden gebildet werden. Diese Erscheinung ist als **Chelateffekt** bekannt. Erklärt wird der Effekt mit einer Entropiezunahme des Systems (Komplex und Umgebung) bei der Substitution von einzähnigen Liganden durch Chelatliganden. Es ist nämlich wahrscheinlicher, dass z.B. ein Chelatligand, der bereits eine Koordinationsstelle besetzt, auch eine weitere besetzt, als dass ein einzähliger Ligand (z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ) von einem anderen einzähnigen Liganden (z.B.  $\text{NH}_3$ ) aus der Lösung ersetzt wird. Über Entropie s. S. 242.

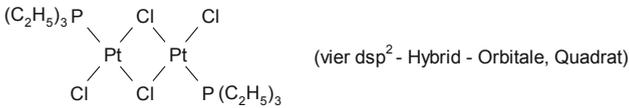
Bei geeigneten mehrzähligen Liganden liefern auch Mesomerieeffekte einen Beitrag zur besonderen Stabilität von Chelatkomplexen.

Beispiele für Komplexe

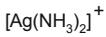
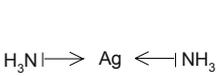
*Beachte:* Je nach der Summe der Ladungen von Zentralteilchen und Liganden sind die Komplexe entweder **neutral** oder **geladen** (Komplex-Kation bzw. Komplex-Anion). Komplex-Ionen werden in eckige Klammern gesetzt. Die Ladung wird rechts oben an der Klammer angegeben.

Benutzt man zur Beschreibung der räumlichen Verhältnisse in Komplexen das von *Pauling* auf der Grundlage der VB-Theorie entwickelte Konzept der Hybridisierung, s. S. 83, kann man für jede räumliche Konfiguration die zugehörigen Hybrid-Orbitale am Zentralteilchen konstruieren, s. S. 89. In Abb. 71 und 72 sind die Hybrid-Orbital-Typen jeweils in Klammern gesetzt.

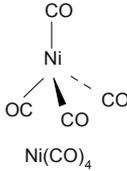
*Anmerkung:* Die klassischen Untersuchungen über Komplexverbindungen und die größtenteils richtige Deutung der Ergebnisse stammen von *Alfred Werner* (Nobelpreis 1913).



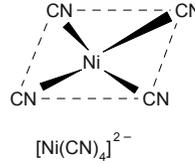
**Abb. 71.** Beispiel für einen quadratischen Komplex



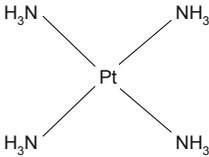
(zwei  $sp$ -Hybridorbitale, lineare Anordnung)



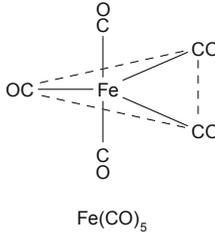
(vier  $sp^3$ -Hybridorbitale, Tetraeder)



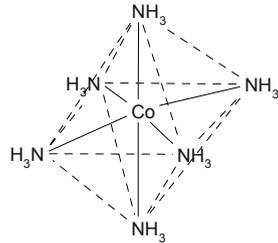
(vier  $d_{sp^2}$ -Hybridorbitale, Quadrat)



(vier  $d_{sp^2}$ -Hybridorbitale, Quadrat)

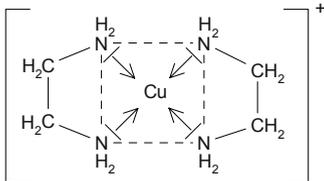


(fünf  $d_{sp^3}$ -Hybridorbitale, trigonale Bipyramide)

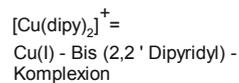
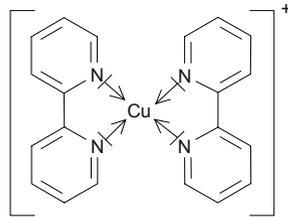


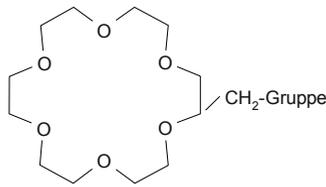
(sechs  $d^2sp^3$ -Hybridorbitale, Oktaeder)

**Abb. 72** Beispiele für Komplexe mit **einzähnigen** Liganden und verschiedener Koordinationszahl

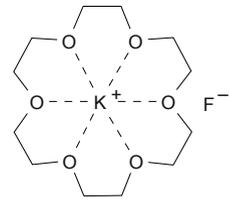


**Abb. 73 a.** Beispiele für Chelatkomplexe





[18] Krone-6  
(1,4,7,10,13,16-  
Hexaoxacyclooctadecan)  
Schmp. 39 - 40°C



[Kronenether-K]<sup>+</sup> + F<sup>-</sup>  
(Dieses Salz ist in  
CHCl<sub>3</sub> löslich.)

Abb. 73 b. Beispiele für Chelatkomplexe

### π-Komplexe

Es gibt auch eine Vielzahl von Komplexverbindungen mit organischen Liganden wie Olefinen, Acetylenen und aromatischen Molekülen, die über ihr π-Elektronensystem an das Zentralteilchen gebunden sind. *Beispiel: Ferrocen*, Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, wurde 1951 als erster Vertreter einer großen Substanzklasse entdeckt. Es entsteht z.B. aus Cyclopentadien mit Fe(CO)<sub>5</sub> oder nach folgender Gleichung: FeCl<sub>2</sub> + 2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MgBr → Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Wegen ihrer Struktur nennt man solche Verbindungen auch „Sandwich-Verbindungen“.

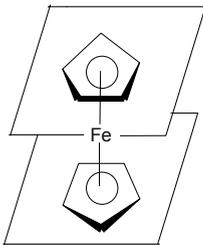


Abb. 74. Bis (π-cyclopentadienyl)-eisen(II), Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

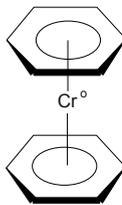


Abb. 75. Dibenzolchrom, Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

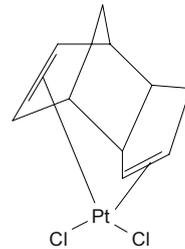


Abb. 76. Dichlorodicyclopentadien-platin-Komplex

**Dibenzolchrom** entsteht durch eine Friedel-Crafts-Reaktion mit nachfolgender Reduktion (s. auch Bd. II):



Es bildet dunkelbraune, diamagnetische Kristalle. Bei ca. 300°C erfolgt Zersetzung in Chrom und Benzol.

Großtechnische Anwendung finden π-Komplexe als *Ziegler-Natta-Katalysatoren* für Polymerisationen (s. Bd. II).

## Chargetransfer-Komplexe

Chargetransfer-Komplexe (CT-Komplexe) sind Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe, bei denen negative Ladungen reversibel von einem Donor-Molekül zu einem Acceptor-Molekül übergehen.

*Beispiele* sind Molekülverbindungen aus polycyclischen Aromaten und Iod, aus Halogenen oder Halogenverbindungen mit Pyridin, Dioxan u.a. Bei Energiezufuhr gehen die Addukte in einen elektronisch angeregten Zustand über, der ionische Anteile enthält (= Chargetransfer-Übergang). Da die Übergänge häufig im sichtbaren Wellenbereich des Lichtspektrums liegen, erscheinen die Substanzen oft farbig.

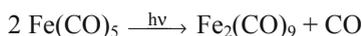
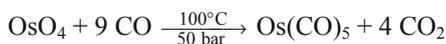
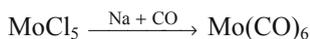
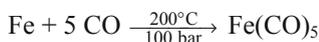
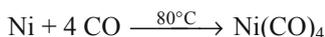
## Carbonyle

Komplexe von Metallen mit Kohlenmonoxid, CO, als Ligand nennt man **Carbonyle**. Sie haben in der reinen und angewandten Chemie in den letzten Jahren großes Interesse gefunden. Man benutzt sie z.B. zur Herstellung reiner Metalle.

### Herstellung

**In der Technik:** Durch Reaktion der feinverteilten Metalle mit CO in einer Hochdrucksynthese. **Im Labor** erhält man sie oft durch Reduktion von Metallsalzen in Anwesenheit von CO.

*Beispiele:*



### Eigenschaften

Die **einkernigen** Carbonyle wie  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  sind flüchtige Substanzen, leichtentzündlich und giftig. **Mehrkernige** Carbonyle, welche mehrere Metallatome besitzen, sind leicht zersetzlich und schwerlöslich in organischen Lösemitteln. Weitere Eigenschaften kann man der nachfolgenden Tabelle entnehmen.

**Tabelle 16.** Beispiele für Carbonyle*Einkernige Carbonyle*

<b>Ni(CO)<sub>4</sub></b>	Farblose Flüssigkeit, Schmp. -25°C, Sdp. 43°C; Bau: tetraedrisch. Eigenschaften: sehr giftig, entzündlich, zersetzt sich leicht zu Metall und CO
<b>Ru(CO)<sub>5</sub></b>	Farblose Flüssigkeit, Schmp. -22°C; Bau: trigonale Bipyramide; sehr flüchtig
<b>Fe(CO)<sub>5</sub></b>	Gelbe Flüssigkeit, Schmp. -20°C, Sdp. 103°C; Bau: trigonale Bipyramide. Bestrahlung mit UV-Licht gibt Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>
<b>Cr(CO)<sub>6</sub></b> <b>Mo(CO)<sub>6</sub></b> <b>W(CO)<sub>6</sub></b>	Farblose Kristalle, sublimieren im Vakuum; oktaedrischer Bau; luftbeständig; Zersetzung: 180 - 200°C
<b>V(CO)<sub>6</sub></b>	Dunkelgrüne Kristalle; Zersetzungspunkt: 70°C; sublimiert im Vakuum; oktaedrisch gebaut; <i>paramagnetisch</i> ; 35 Elektronen!

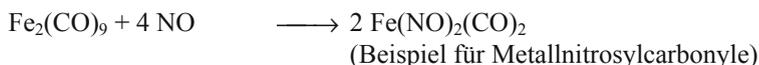
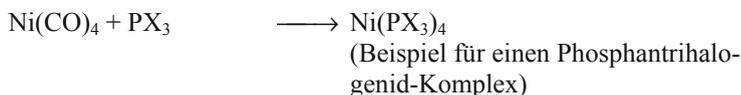
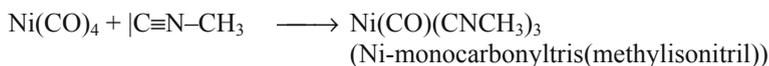
*Mehrkernige Carbonyle*

<b>Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub></b>	Gelbe Kristalle, Schmp. 151°C; an der Luft langsame Oxidation
<b>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub></b>	Bronzefarbige Blättchen; Zersetzungspunkt 100°C; nichtflüchtig; fast unlöslich in organischen Lösemitteln
<b>Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub></b>	Dunkelgrüne Kristalle; Zersetzung oberhalb 140°C; mäßig löslich
<b>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub></b>	Orangefarbige Kristalle, Schmp. 51°C; luftempfindlich
<b>Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub></b>	Schwarze Kristalle; Zersetzung ab 60°C
<b>Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub></b>	hellgelbe Kristalle, Schmp. 224°C

*Reaktionen von Carbonylen*

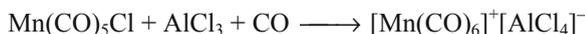
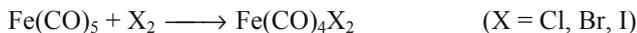
**Substitutionsreaktionen** ermöglichen die Herstellung anderer Metallkomplexe. Geeignete Liganden sind z.B. RNC, PX<sub>3</sub>, PR<sub>3</sub>, NR<sub>3</sub>, NO, N<sub>2</sub>, SR<sub>2</sub>, OR<sub>2</sub>.

*Beispiele:*

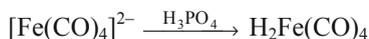
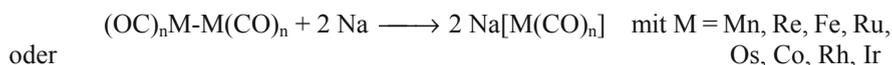


(Das NO gibt das 1  $\pi^*$ -Elektron (s. S. 310) an das Metall ab:  $Z + \text{NO} \longrightarrow Z^- + \text{NO}^+$ . Das  $\text{NO}^+$  geht dann mit dem Metallion  $Z^-$  eine  $\sigma$ -Donor- $\pi$ -Acceptor-Bindung ein, vgl. Bindung in Carbonylen. Das NO gibt also **drei** Elektronen an das Metall ab = Dreielektronenligand.)

**Oxidationsreaktionen** mit Halogenen führen zu Metallcarbonylhalogeniden. Aus diesen lassen sich Metallcarbonyl-**Kationen** herstellen:



**Reduktionsreaktionen** sind ein Syntheseweg für Carbonylmetallate mit Metallcarbonyl-Anionen, welche mit Säuren zu **Carbonylwasserstoffen** weiterreagieren:

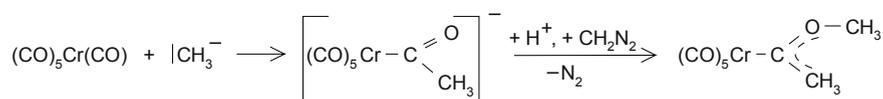


$\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  ist eine gelbe Flüssigkeit bzw. ein farbloses Gas. Schmp.  $-70^\circ\text{C}$ ; Zersetzung ab  $-10^\circ\text{C}$ ; schwache Säure

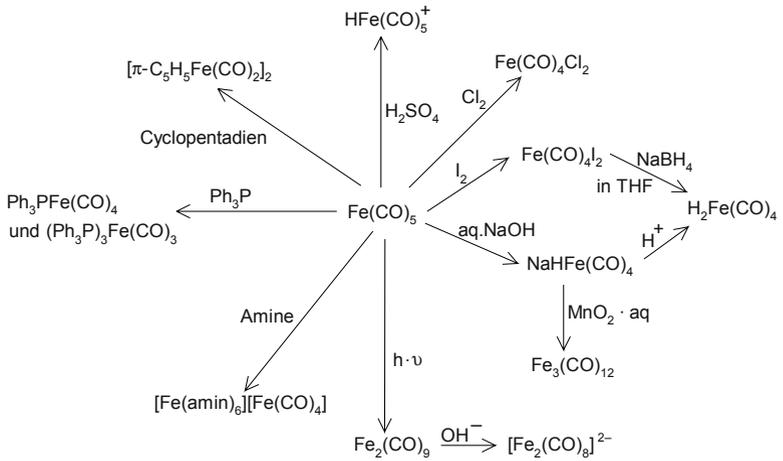
Metall-Wasserstoff-Bindungen enthalten auch die *Hydrido*-carbonylmetallate, z.B.  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ .

**Additionsreaktionen** mit Nucleophilen (s. Bd. II) sind ebenfalls mit Carbonylen möglich.

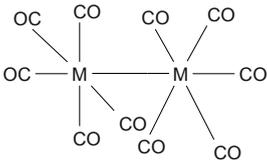
*Beispiel:*



In nachfolgendem Reaktionsschema sind einige Reaktionen von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  zusammengefasst.

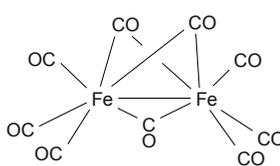
Abb. 77. Reaktionsschema für  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 

## Molekülstruktur mehrkerniger Carbonyle



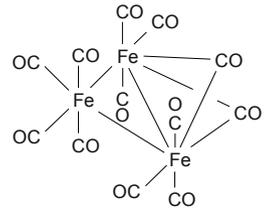
$\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Te}$   
 $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Mn} = 297,7 \text{ pm}$

Abb. 78



$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$   
 $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe} = 246 \text{ pm}$

Abb. 79



$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Abb. 80

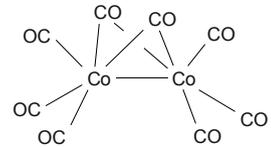
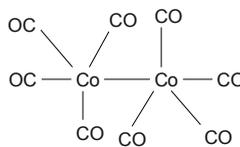
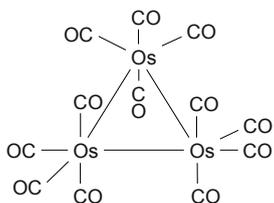
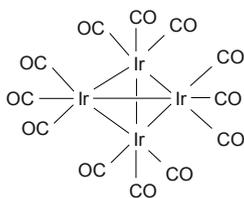
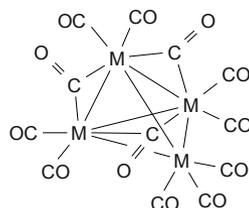


Abb. 81. Isomere von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .  $\text{Co} \leftrightarrow \text{Co} = 252 \text{ pm}$

Abb.82.  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ Abb.83.  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ Abb. 84.  $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$ ,  
M = Co, Rh

Diese mehrkernigen Carbonyle sind Beispiele für Metall-Cluster (= Metallatom-Inselstruktur).

**Cluster** (engl.: cluster = Haufen) nennt man allgemein kompakte Anordnungen von Atomen, Ionen oder auch Molekülen. Von Metall-Clustern spricht man, wenn zwischen mehreren Metallatomen (M) **direkte M–M-Bindungen** existieren.  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$  hat als erste Substanz das Metall-Cluster-Phänomen aufgezeigt (1963). Die Atome eines Clusters müssen nicht alle vom gleichen Element sein. Die Bindungsordnung der M–M-Bindungen reicht von schwachen Wechselwirkungen bis zur Vierfachbindung. In den Clustern ist jedes Metall-Atom Teil eines Polyeders.

*Beispiele:* Das **Dreieck** ( $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ ), das **Tetraeder** ( $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ), die **trigonale Bipyramide** ( $\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$ ), die **quadratische Pyramide** ( $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{E}_2$  mit E = S, Se), das **Oktaeder** ( $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ).

Über die Bindungsverhältnisse in Carbonylen s. S. 132.

### **Koordinationszahl und räumlicher Bau von Komplexen**

Nachfolgend sind die wichtigsten Koordinationszahlen und die räumliche Anordnung der Liganden (Koordinationspolyeder) zusammengestellt:

**Koordinationszahl 2:** Bau linear

Zentralteilchen:  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$

*Beispiele:*  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Cl}-\overset{\text{I}}{\text{Au}}-\text{Cl}]^-$

**Koordinationszahl 3:** sehr selten

*Beispiele:*  $[\text{HgI}_3]^-$ , Bau: fast gleichseitiges Dreieck um das Hg-Ion;  $[\text{SnCl}_3]^-$ , Bau: pyramidal mit Sn an der Spitze;  $\text{Pt}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ ;  $(\text{ZO}_3)^-$ , Z = Cl, Br, I).

**Koordinationszahl 4:**

Es gibt zwei Möglichkeiten, vier Liganden um ein Zentralteilchen zu gruppieren:

a) **tetraedrische Konfiguration**, häufigste Konfiguration

*Beispiele:*  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{FeCl}_4]^-$ ,  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ,  $[\text{AlCl}_4]^-$ ,  $[\text{MnO}_4]^-$ ,  $[\text{CrO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

Alle diese Komplexe sind high-spin-Komplexe und paramagnetisch.

b) **planar-quadratische Konfiguration**

Zentralteilchen:  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^+$ ,  $\text{Ir}^+$ ; besonders bei Kationen mit  $d^8$ -Konfiguration

*Beispiele:*  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  in Wasser korrekt  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{diacetyldioxim})_2]$ ,  $[\text{AuCl}_4]^-$

Alle diese Komplexe sind low-spin-Komplexe und diamagnetisch.

**Koordinationszahl 5:** relativ selten

Es gibt zwei unterschiedliche räumliche Anordnungen:

a) *trigonal-bipyramidal*, *Beispiele:*  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ,  $[\text{SnCl}_5]^-$

b) *quadratisch-pyramidal*, *Beispiele:*  $\text{NiBr}_3(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)_2$ ,  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$

*Beachte:* a) und b) sind durch geringe Winkeldeformationen ineinander überführbar.

**Koordinationszahl 6:** sehr häufig

Bau: *oktaedrische Konfiguration* (sehr selten wird ein trigonales Prisma beobachtet, weil stärkere Ligand  $\leftrightarrow$  Ligand-Abstoßung). Häufig beobachtet man Abweichungen vom idealen Oktaeder.

*Beispiele:*  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{TiF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  usw.

**Höhere Koordinationszahlen** werden bei Elementen der zweiten und dritten Reihe der Übergangselemente sowie bei Lanthanoiden und Actinoiden gefunden, s. S. 96. Die Zentralteilchen müssen groß und die Liganden klein sein.

*Beachte:* Es gibt Zentralionen, die mit unterschiedlichen Liganden unterschiedliche Koordinationszahlen und/oder Konfigurationen haben: Komplexe mit  $\text{Ni}^{2+}$  können oktaedrisch, tetraedrisch und planar-quadratisch sein.

## **Isomerieerscheinungen bei Komplexverbindungen**

**Isomere** nennt man Verbindungen mit gleicher Bruttozusammensetzung und Molekülmasse, die sich z.B. in der Anordnung der Atome unterscheiden können. Sie besitzen unterschiedliche chemische und/oder physikalische Eigenschaften. Die Unterschiede bleiben normalerweise auch in Lösung erhalten.

## Stereoisomerie

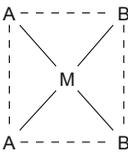
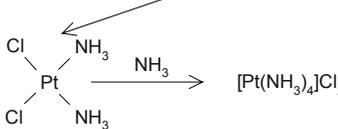
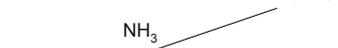
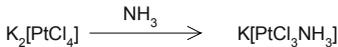
**Stereoisomere** unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Liganden. Bezugspunkt ist das Zentralteilchen.

### a) cis-trans-Isomerie (geometrische Isomerie)

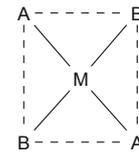
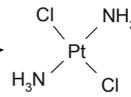
*Komplexe mit KZ 4*

**Bei KZ 4 ist cis-trans-Isomerie mit einfachen Liganden nur bei quadratisch-ebener Konfiguration möglich.** Im Tetraeder sind nämlich alle Koordinationsstellen einander benachbart.

*Beispiel:*  $[M A_2 B_2]$  wie z.B.  $Pt(NH_3)_2 Cl_2$



(1) *cis*-Konfiguration



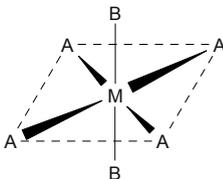
(2) *trans*-Konfiguration

In der Anordnung (1) sind gleiche Liganden einander *benachbart*. Sie sind *cis*-ständig. Die Konfiguration ist die *cis*-Konfiguration. In Anordnung (2) liegen gleiche Liganden einander *gegenüber*. Sie sind *trans*-ständig. Die Konfiguration ist die *trans*-Konfiguration.

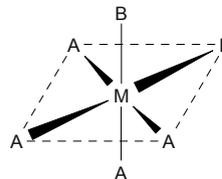
*Anmerkung:* Das cis-Diammindichloroplatin(II) („Cisplatin“) wird mit besonders gutem Erfolg bei Hoden- und Blasenkrebs eingesetzt.

*Komplexe mit KZ 6*

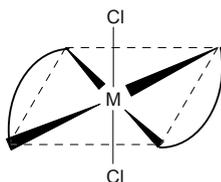
*Beispiele:*



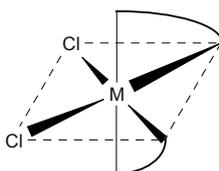
*trans*-Konfiguration



*cis*-Konfiguration



trans-Konfiguration



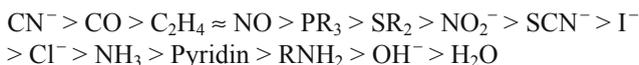
cis-Konfiguration

*Beachte:* Durch stereospezifische Synthesen lässt sich gezielt ein Isomer darstellen.

### trans-Effekt

**trans-Effekt** heißt ein kinetischer Effekt, der bei **planar-quadratischen** und weniger ausgeprägt auch bei oktaedrischen Komplexen beobachtet wird. Dabei dirigieren bereits im Komplex vorhandene Liganden neue Substituenten in die trans-Stellung.

Die Stärke des trans-Effektes nimmt in folgender Reihenfolge ab:



*Beispiel:* Substitution eines  $NH_3$ -Liganden in  $[PtCl(NH_3)_3]^+$  durch  $Cl^-$  zu  $PtCl_2(NH_3)_2$ : es entsteht die trans-Verbindung.



Der trans-Effekt lässt sich zur gezielten Synthese von cis- oder trans-Isomeren ausnützen, vgl. Beispiel S. 128.

### b) Optische Isomerie (Spiegelbildisomerie)

Verhalten sich zwei Stereoisomere wie ein Gegenstand und sein Spiegelbild, heißen sie **Enantiomere** oder *optische Antipoden*. Innere Abstände und Winkel beider Formen sind gleich. Substanzen mit diesen Eigenschaften heißen enantiomorph oder **chiral** (händig) und die Erscheinung demnach auch **Chiralität**; s. hierzu Bd. II. Stereoisomere, die keine Enantiomere sind, heißen **Diastereomere**.

Bei der Synthese entstehen normalerweise beide Enantiomere in gleicher Menge (= **racemisches Gemisch**). **Racemat** heißt das äquimolare kristallisierte racemische Gemisch.

Eine Trennung von Enantiomeren gelingt manchmal, z.B. durch fraktionierte Kristallisation mit optisch aktiven organischen Anionen bzw. Kationen. Setzt man z.B. das Komplex-Ion  $[A]^+$ , das in den Enantiomeren  $[A_1]^+$  und  $[A_2]^+$  vorkommt, mit einem Anion  $B^-$  um, das in den Enantiomeren  $B_1^-$ ,  $B_2^-$  vorliegt, erhält man die

Salze = **Diastereomere**  $[A_1]^+B_1^-$ ,  $[A_1]^+B_2^-$ ;  $[A_2]^+B_1^-$ ,  $[A_2]^+B_2^-$ . Diese Diastereomere unterscheiden sich nun physikalisch-chemisch und ermöglichen so eine Trennung.

Enantiomere sind nur spiegelbildlich verschieden. Sie verhalten sich chemisch und physikalisch genau gleich mit einer **Ausnahme**: Gegenüber optisch aktiven Reagenzien und in ihrer Wechselwirkung mit linear polarisiertem Licht zeigen sie Unterschiede.

Enantiomere lassen sich dadurch unterscheiden, dass das eine die Polarisations-ebene von linear polarisiertem Licht — unter sonst gleichen Bedingungen — nach links und das andere diese um den **gleichen** Betrag nach rechts dreht. Daher ist ein racemisches Gemisch optisch inaktiv.

Die Polarisations-ebene wird im chiralen Medium zum verdrehten Band (Abb. 85). Das Ausmaß der Drehung ist proportional der Konzentration  $c$  der Lösung und der Schichtdicke  $\ell$ . Ausmaß und Vorzeichen hängen ferner ab von der Art des Lösemittels, der Temperatur  $T$  und der Wellenlänge  $\lambda$  des verwendeten Lichts. Eine Substanz wird durch einen spezifischen Drehwert  $\alpha$  charakterisiert:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha_{\lambda}^T \text{ gemessen}}{\ell[\text{dm}] \cdot c[\text{g/ml}]}$$

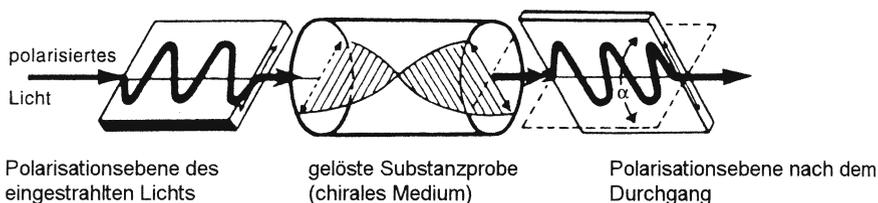


Abb. 85

#### Komplexe mit KZ 4

In **quadratisch-ebenen** Komplexen wird optische Isomerie nur mit bestimmten mehrzähligen asymmetrischen Liganden beobachtet.

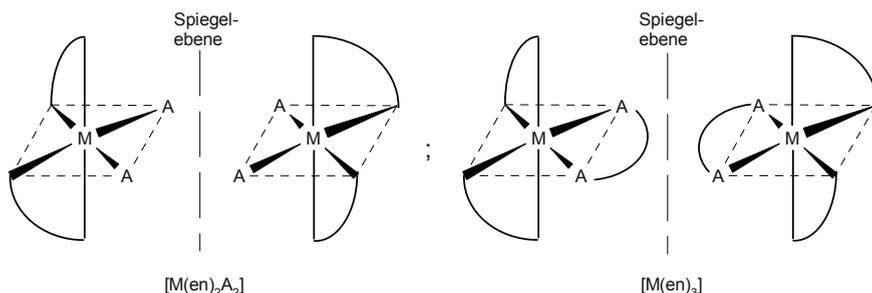
Bei **tetraedrischer** Konfiguration erhält man Enantiomere, wenn vier verschiedene Liganden das Zentralteilchen umgeben ( $M(ABCD)$ ). Dies ist das einfachste Beispiel für einen optisch aktiven Komplex. Optische Isomerie ist auch mit zwei zweizähligen Liganden möglich.



### Komplexe mit KZ 6

Mit **ein**zähligen Liganden ist optische Isomerie möglich bei den Zusammensetzungen:  $[M A_2B_2C_2]$ ,  $[M A_2BCDE]$  und  $[M ABCDEF]$ .

Optische Isomerie beobachtet man auch z.B. bei zwei oder drei **zwei**zähligen Liganden. *Beispiele:*  $[M(en)_2A_2]$ , z.B.  $Co(en)_2Cl_2$ , und  $[M(en)_3]$ .



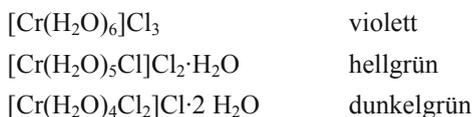
### Strukturisomerie

**Koordinations-Isomerie** beobachtet man, wenn eine Substanz sowohl ein komplexes Kation als auch ein komplexes Anion besitzt. In einem solchen Fall kann die Verteilung der Liganden in beiden Komplex-Ionen verschieden sein.



### Hydratisomerie

Die Hydratisomerie ist ein spezielles Beispiel der Ionisationsisomerie. Man kennt z.B. von der Substanz der Zusammensetzung  $CrCl_3 \cdot 6 H_2O$  im festen Zustand drei Isomere:

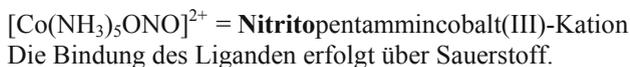
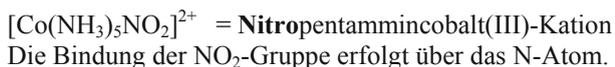


### Bindungsisomerie, Salzsisomerie

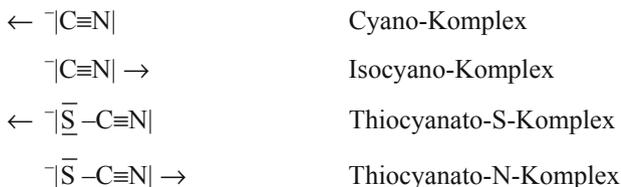
Bei dieser Isomerie unterscheiden sich die Isomere in der Art der Bindung von Liganden an das Zentralteilchen.

„Ambidente Liganden“ besitzen mehrere koordinationsfähige Stellen im Molekül bzw. Anion.

*Beispiele:*

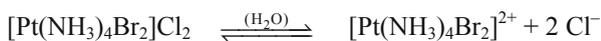
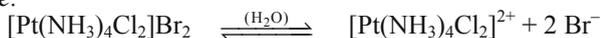


Auch die Liganden  $\text{CN}^-$  und  $\text{SCN}^-$  können auf zweierlei Weise an das Zentral-Ion gebunden werden:



**Ionisationsisomerie** oder **Dissoziationsisomerie** tritt auf, wenn komplex gebundene Anionen oder Moleküle mit Anionen oder Molekülen außerhalb des Komplexes ausgetauscht werden.

Beispiele:

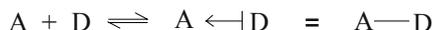


Die Lösungen beider Komplexe enthalten verschiedene Ionen.

### **Bindung in Komplexen / Koordinative Bindung**

Wie aus Tabelle 15 hervorgeht, besitzen Liganden mindestens ein freies Elektronenpaar. Über dieses Elektronenpaar werden sie an das Zentralteilchen gebunden (=  $\sigma$ -Donor-Bindung, dative Bindung, **koordinative Bindung**).

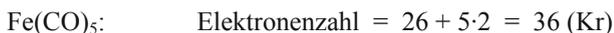
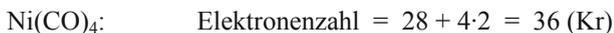
Die Komplexbildung ist somit eine Reaktion zwischen einem **Elektronenpaar-Donator (D)** (= Lewis-Base) und einem **Elektronenpaar-Acceptor (A)** (= Lewis-Säure):



### **Edelgas-Regel**

Durch den Elektronenübergang bei der Komplexbildung versuchen die Metalle die Elektronenzahl des nächst höheren Edelgases zu erreichen (Edelgasregel von *Sidgwick*, „18 Valenzelektronen (VE)-Regel“). Diese einfache Regel ermöglicht das Verständnis und die Vorhersage der Zusammensetzung von Komplexen. Sie erklärt nicht ihre Struktur und Farbe.

Beispiele:



Eine Erweiterung dieser einfachen Vorstellung lieferte *Pauling* (1931) mit der Anwendung der VB-Theorie auf die Bindung in Komplexen.

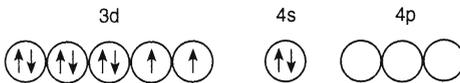
## VB-Theorie der Komplexbindung

Um Bindungen in Komplexen zu konstruieren, braucht man am Zentralteilchen leere Atomorbitale. Diese werden durch Promovieren und anschließendes Hybridisieren der Geometrie der Komplexe angepasst. Bei der KZ 6 sind demzufolge sechs Hybridorbitale auf die sechs Ecken eines Oktaeders gerichtet. Andere Beispiele s. Abb. 72, S. 120.

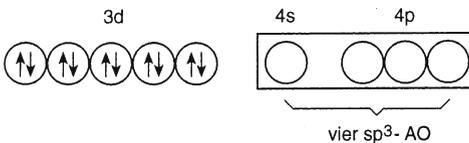
Die freien Elektronenpaare der Liganden werden nun in diese Hybridorbitale eingebaut, d.h. die gefüllten Ligandenorbitale überlappen mit den leeren Hybridorbitalen des Zentralteilchens. Auf diese Weise entstehen *kovalente* Bindungen.

1. *Beispiel:* Bildung von **Nickeltetracarbonyl**  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  aus feinverteiltem metallischem Nickel und Kohlenmonoxid CO.

a) **Grundzustand des Ni-Atoms:**  $\text{Ni}^0$



b) **Angeregter Zustand:**  $\text{Ni}^0$ \*



Bei der Komplexbildung kann man einen angeregten Zustand dadurch konstruieren, dass die beiden Elektronen des 4s-AO mit jeweils antiparallelem Spin in die beiden einfach besetzten d-AO eingebaut werden.

- c) Es können nun das leere 4s-AO und die drei leeren 4p-AO zu vier gleichwertigen  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitalen miteinander gemischt werden, um den Tetraederwinkel von  $109^\circ 28'$  zu erreichen.
- d) In die leeren vier  $\text{sp}^3$ -Hybridorbitale können die vier Elektronenpaare der vier CO-Ligandenmoleküle eingebaut werden:



Als **Ergebnis** erhält man ein diamagnetisches Komplexmolekül, dessen Zentralteilchen tetraederförmig von vier CO-Liganden umgeben ist.

$[\text{NiCl}_4]^{2-}$  ist ebenfalls tetraedrisch gebaut ( $sp^3$ -Hybridisierung). Es enthält jedoch zwei ungepaarte d-Elektronen und ist daher paramagnetisch.

2. *Beispiel:*  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

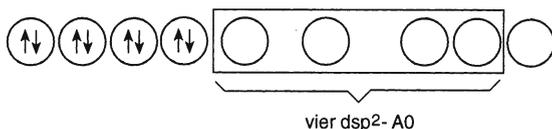
a) **Grundzustand des  $\text{Ni}^{2+}$ -Ions:**



b) **Angeregter Zustand**



c) **Bildung von vier  $dsp^2$ -Hybridorbitalen:**



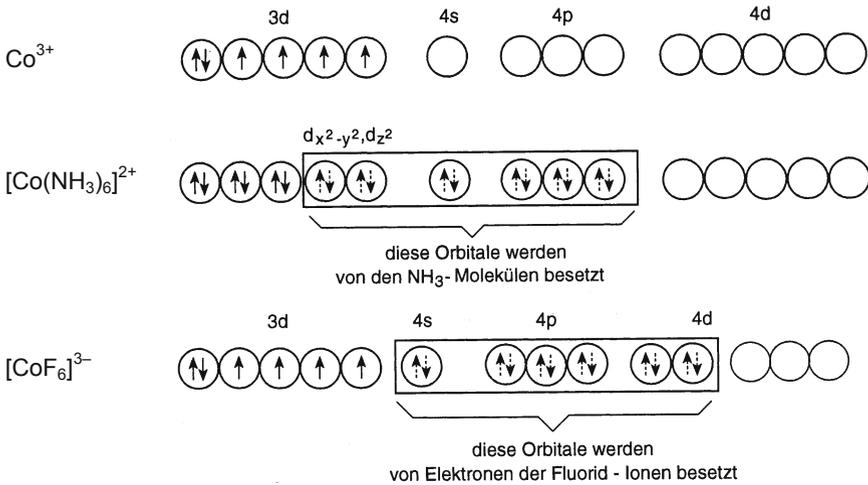
d) **In die leeren vier  $dsp^2$ -Hybridorbitale können die vier Elektronenpaare der vier  $\text{CN}^-$ -Liganden eingebaut werden:**



Als Ergebnis erhält man ein diamagnetisches Komplex-Anion, in dem das  $\text{Ni}^{2+}$ -Zentral-Ion planar-quadratisch von vier  $\text{CN}^-$ -Liganden umgeben ist.

3. *Beispiel:* Um die oktaedrische Konfiguration des diamagnetischen Komplex-Kations  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  mit der VB-Theorie zu erklären, kann man sechs  $d^2sp^3$ -Hybridorbitale aus einem 4s-, drei 4p- und zwei 3d-Atomorbitalen konstruieren. Die Elektronenpaare der sechs  $\text{NH}_3$ -Moleküle werden in diese Orbitale eingebaut.

### Grundzustand des $\text{Co}^{3+}$ -Ions



### Vorzüge und Nachteile der VB-Theorie

Die VB-Theorie ermöglicht in einigen Fällen qualitative Erklärungen der stereochemischen Verhältnisse. In einigen Fällen bedarf sie dabei jedoch der Ergänzung durch z.T. experimentell ungestützte Postulate wie der Beteiligung von **4d**-Orbitalen bei Hybridorbitalen in Komplexen wie dem paramagnetischen Komplex-Anion  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  mit vier ungepaarten Elektronen (Hybridisierung:  $sp^3d^2$ ). Die VB-Theorie gibt u.a. keine Auskunft über die Energie der Orbitale. Sie kennt keine angeregten Zustände und gibt somit auch keine Erklärung der Spektren der Komplexe. Das magnetische Verhalten der Komplexe bleibt weitgehend ungeklärt. Verzerrungen der regulären Polyeder durch den „Jahn-Teller-Effekt“ werden nicht berücksichtigt (vgl. S. 141).

Eine brauchbare Erklärung z.B. der Spektren und des magnetischen Verhaltens von Komplexverbindungen mit **Übergangselementen** als Zentralteilchen liefert die sog. Kristallfeld- oder Ligandenfeld-Theorie.

### Kristallfeld-Ligandenfeld-Theorie

Aus der Beobachtung, dass die Absorptionsbanden von Komplexen mit **Übergangselementen** im sichtbaren Bereich vorwiegend dem Zentralteilchen und die Banden im UV-Bereich den Liganden zugeordnet werden können, kann man schließen, dass die Elektronen in einem derartigen Komplex weitgehend an den einzelnen Komplexbausteinen lokalisiert sind. Die Kristallfeld-Theorie ersetzt nun die Liganden durch **negative Punktladungen** (evtl. auch Dipole) und betrachtet den Einfluss dieser Punktladungen auf die Energie und die Besetzung der d-Orbitale am Zentralteilchen.

In einem isolierten **Atom** oder **Ion** sind die fünf d-Orbitale energetisch **gleichwertig** (= entartet). Bringt man ein solches Teilchen in ein **inhomogenes elektrisches Feld**, indem man es mit Liganden (Punktladungen) umgibt, wird die Entartung der fünf d-Orbitale aufgehoben, d.h. es treten **Energieunterschiede** zwischen ihnen auf. Diejenigen Orbitale, welche den Liganden direkt gegenüber liegen, werden als Aufenthaltsort für Elektronen ungünstiger und erfahren eine Erhöhung ihrer potentiellen Energie. Für günstiger orientierte Orbitale ergibt sich dagegen eine Verminderung der Energie. Betrachten wir die unterschiedliche räumliche Ausdehnung der d-Orbitale auf S. 29, Abb. 9, dann wird klar, dass die energetische Aufspaltung von der jeweiligen Anordnung der Liganden um das Zentralteilchen abhängt. Nimmt man die Energie der fünf entarteten Orbitale (fiktiver Zustand) als Bezugspunkt, resultiert für eine **oktaedrische** und **tetraedrische Umgebung** des Zentralteilchens die in Abb. 86a skizzierte Energieaufspaltung. Abb. 86b zeigt die Änderungen beim Übergang von der oktaedrischen zur **planar-quadratischen Konfiguration**.

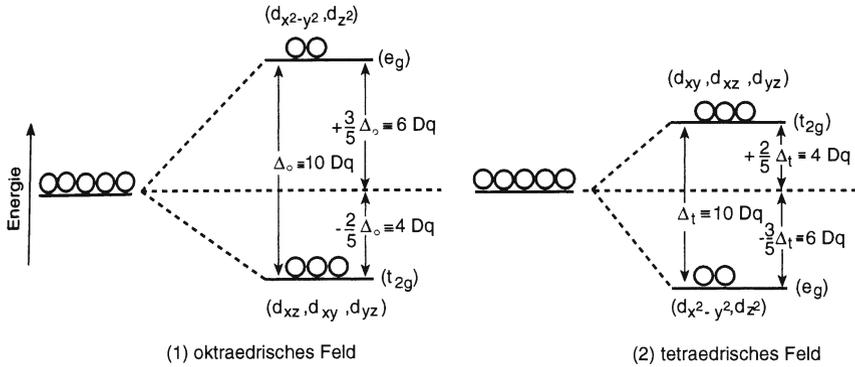
Die Bezeichnungen  $e_g$  und  $t_{2g}$  für die beiden Orbitalsätze in Abb. 86 entstammen der Gruppentheorie. Sie werden dort für bestimmte Symmetriemerkmale benutzt.  $\Delta$  ist die Energiedifferenz zwischen den  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitalen und heißt **Feldstärkeparameter**. Die Indizes o (oktaedrisch), t (tetraedrisch) und q (planar-quadratisch) kennzeichnen die Geometrie des Ligandenfeldes:  $\Delta_t = 4/9 \Delta_o$ ,  $\Delta_q = 7/4 \Delta_o$ .  **$\Delta$  wird willkürlich gleich 10 Dq gesetzt.** Es ist eine Funktion der Abstände zwischen Zentralteilchen und Liganden (der Struktur des Komplexes), der Ladung des Zentralteilchens und der Ladungen bzw. Dipolmomente der Liganden.  $\Delta$  ist auch eine Funktion der Hauptquantenzahl der d-Elektronen. Sein Wert nimmt in der Reihenfolge ab:  $5d > 4d > 3d$ . Aus Absorptionsspektren wurde folgende Reihenfolge für die aufspaltende Wirkung ausgewählter Liganden ermittelt = **spektrochemische Reihe**.

$\text{CO}, \text{CN}^- > \text{NO}_2 > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{SCN}^- > \text{H}_2\text{O} \approx \text{C}_2\text{O}_4^{2-} >$   
starke Liganden

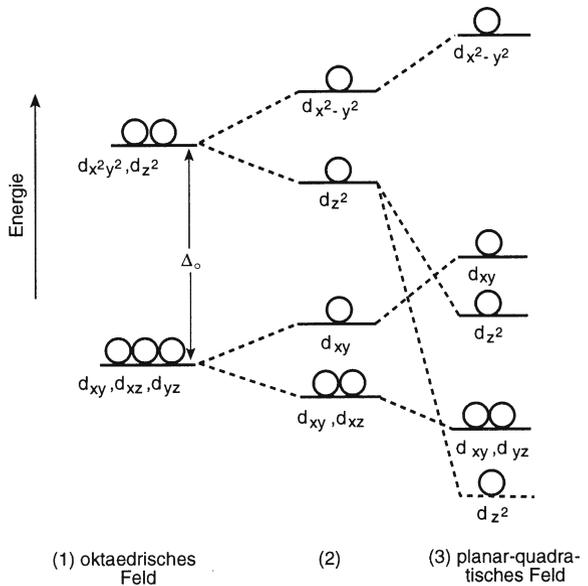
$\text{F}^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$   
schwache Liganden

Die Verhältnisse  $3/5 : 2/5$  bzw.  $6 Dq : 4 Dq$  in Abb. 86 ergeben sich aus einer Forderung der Quantenmechanik, wonach z.B. in einem oktaedrischen Feld die 4  $e_g$ -Elektronen die gleiche Energie besitzen müssen wie die 6  $t_{2g}$ -Elektronen (Schwerpunktsatz). Sind die  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Zustände vollbesetzt, ist die Energiedifferenz zwischen diesem System und dem System der vollbesetzten fünf entarteten Zustände im isolierten Teilchen gleich Null. Denn es gilt:  $+4 \cdot 6 Dq - 6 \cdot 4 Dq = 0$ . Für andere Polyeder sind die Verhältnisse analog.

Bei nicht voller Besetzung der Orbitale ergeben sich jedoch zwischen beiden Systemen Energieunterschiede. Diese heißen **Kristallfeld-Stabilisierungsenergie** (CFSE) oder **Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie** (LFSE). Da diese Energie beim Aufbau eines Komplexes *zusätzlich* zur Coulomb-Energie frei wird, sind



**Abb. 86a.** Aufspaltung der fünf entarteten d-Orbitale in einem (1) oktaedrischen und (2) tetraedrischen Feld



**Abb. 86b.** Aufspaltung in einem oktaedrischen (1), tetragonalen (= quadratische Bipyramide) (2) und planar-quadratischen Feld (3). *Beachte:* Das  $d_z^2$  kann in (3) zwischen  $d_{xy}$  und den Orbitalen  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  liegen; Es kann aber auch so weit abgesenkt werden, dass es unter diesen entarteten Orbitalen liegt

Komplexe mit Zentralteilchen mit **1 bis 9 d-Elektronen** um den Betrag dieser Energie stabiler.

Bei dem Komplex-Kation  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  mit  $d^1$  besetzt das Elektron einen  $t_{2g}$ -Zustand. Die CFSE beträgt  $2/5 \Delta_o = 4 \text{ Dq}$ , wofür experimentell etwa  $96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  gefunden wurden. Um diesen Energiebetrag ist das  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kation stabiler als z.B. das Kation  $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , welches kein d-Elektron besitzt.

#### *Besetzung der $e_g$ - und $t_{2g}$ -Orbitale im oktaedrischen Feld*

Für die Besetzung der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitale mit Elektronen gelten im oktaedrischen Feld folgende Regeln:

- 1) Bei den Elektronenzahlen **1, 2, 3, 8, 9** und **10** werden die Orbitale wie üblich in der Reihenfolge zunehmender Energie unter Beachtung der Hundschenschen Regel besetzt. Es gibt jeweils nur einen energieärmsten Zustand.
- 2) Bei der Besetzung der Orbitale mit **4, 5, 6** und **7** Elektronen werden die Fälle a und b unterschieden

**Fall a:** Die Aufspaltungsenergie  $\Delta$  ist größer als die Spinpaarungsenergie:

$$\Delta > E_{\text{Spin}}$$

*Anmerkung:* Es sind Komplexe bekannt, sog. „spin cross-over“-Komplexe, die in Abhängigkeit von der Temperatur vom low-spin in den high-spin Zustand übergehen.

**Besetzungsregel:** Die Orbitale werden — wie üblich — in der Reihenfolge zunehmender Energie unter Beachtung der Hundschenschen Regel besetzt. Es resultiert eine Orbitalbesetzung mit einer *minimalen Zahl ungepaarter Elektronen* = „**low spin configuration**“. Beispiele für „magnetisch abnormale“ low-spin-Komplexe sind:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ .

**Fall b:** Die Aufspaltungsenergie  $\Delta$  ist kleiner als die Spinpaarungsenergie  $E_{\text{Spin}}$ :

$$\Delta < E_{\text{Spin}}$$

**Besetzungsregel:** Die Orbitale werden in der Reihenfolge zunehmender Energie so besetzt, dass eine *maximale Anzahl ungepaarter Elektronen* resultiert = „**high spin configuration**“. Beispiele für high-spin-Komplexe sind:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

Die magnetischen Eigenschaften der Übergangselementkomplexe werden auf diese Weise plausibel gemacht. Komplexe mit ungepaarten Elektronen sind **paramagnetisch**. Sie werden in ein inhomogenes Magnetfeld hineingezogen. Komplexe mit gepaarten Elektronen sind **diamagnetisch**. Sie werden von dem Magnetfeld abgestoßen. Die Anzahl der ungepaarten Elektronen lässt sich über die magnetische Suszeptibilität mit einer sog. *magnetischen Waage* bestimmen (Einheit: *Bohrsches Magneton*  $\mu_B$ ). Das *magnetische Moment*  $\mu$  ist eine Funktion der ungepaarten Elektronen:

$$\mu = \mu_B \cdot \sqrt{n(n+2)} \quad \text{mit } n = \text{Anzahl der ungepaarten Elektronen}$$

*Beispiele:*

für 1 Elektron:

$$\mu = \sqrt{3} = 1,73 \mu_B \quad \text{Beispiel: Ti}^{3+}$$

für 3 Elektronen:

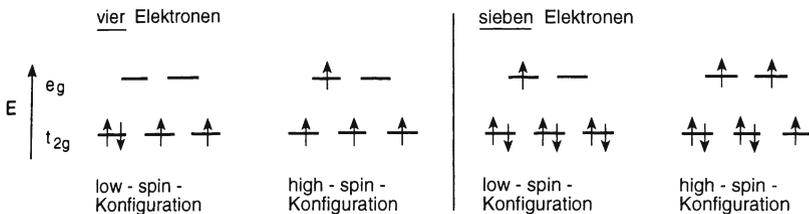
$$\mu = 3,87 \mu_B \quad \text{Beispiel: Cr}^{3+}$$

für 5 Elektronen:

$$\mu = 5,92 \mu_B \quad \text{Beispiel: Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$$

Die Größe des Feldstärkeparameters  $\Delta$  entscheidet darüber, ob ein low-spin- oder high-spin-Komplex energetisch günstiger ist. Für ein oktaedrisches Feld liegen die Werte für  $\Delta$  zwischen 1 und 3 eV.

Die  $e_g$ -Orbitale werden manchmal auch als  $d_{\gamma}$ -Orbitale und die  $t_{2g}$ -Orbitale als  $d_{\epsilon}$ -Orbitale bezeichnet.



**Abb. 87.** Besetzung der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitale in einem oktaedrischen Feld mit 4 und 7 Elektronen

*Anmerkung:* **Spinpaarungsenergie** heißt diejenige Energie, die notwendig ist, um zwei Elektronen mit antiparallelem Spin in *einem* Orbital unterzubringen.

### Besetzung der $e_g$ - und $t_{2g}$ -Orbitale im tetraedrischen Feld

Für die Besetzung der Orbitale mit Elektronen gibt es auch im tetraedrischen Feld für die Elektronenzahlen **3, 4, 5** und **6** prinzipiell zwei Möglichkeiten. Es werden jedoch normalerweise nur high-spin-Komplexe gebildet.

## Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren von Übergangselementkomplexen im sichtbaren Bereich können durch Elektronenübergänge zwischen den  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitalen erklärt werden.

*Beispiel:* Die violette Farbe des  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kations wird durch den Übergang  $t_{2g}^1 \xrightarrow{h\nu} e_g^1$  verursacht.  $\Delta_0$  hat für diesen Übergang einen Wert von  $243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Das Maximum der Absorptionsbande liegt bei 500 nm. Lösungen von  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  absorbieren vorwiegend grünes und gelbes Licht und lassen blaues und rotes Licht durch, weshalb die Lösung violett ist.

*Beachte:* Man erhält ein Bandenspektrum, weil durch die Lichtabsorption auch viele Atombewegungen in dem Komplexmolekül angeregt werden.

## Jahn-Teller-Effekt

Nach einem Theorem (Lehrsatz) von *Jahn und Teller* (1937) ist ein **nichtlineares Molekül mit einem entarteten Elektronenzustand instabil**. Als Folge davon ändert sich die Molekülgeometrie so, dass die Entartung aufgehoben wird.

Auswirkungen dieses Theorems werden als **Jahn-Teller-Effekt** bezeichnet.

Schöne Beispiele für die Gültigkeit dieses Theorems finden sich bei Komplexverbindungen der Übergangsmetalle mit  $d^4$ - bzw.  $d^9$ -Konfiguration ( $\text{Cr}^{2+}$ -,  $\text{Mn}^{3+}$ - bzw.  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen). Hier werden die symmetrischen Strukturen bei Komplexen mit *teilweise* besetzten, entarteten Niveaus der Zentralteilchen verzerrt.

*Beispiele:*

Bei sechsfach koordinierten Komplexen des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ions wird die oktaedrische Anordnung der Liganden um das Zentralion durch Verlängern der beiden Bindungen in Richtung der z-Achse zu einer quadratischen (tetragonalen) **Bipyramide** verzerrt, vgl. Abb. 86b. Das  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion hat dann **vier** nächste Nachbarn, die es **planar-quadratisch** umgeben. In wässriger Lösung besetzen zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle die beiden axialen Positionen in der quadratischen Bipyramide in einem relativ weiten Abstand. Ein *Beispiel* ist der Amminkomplex:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  bzw. korrekter  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ist analog gebaut.

*Erklärung:*

Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen haben die Elektronenkonfiguration **3  $d^9$** . Unter dem Einfluss eines symmetrischen oktaedrischen Ligandenfeldes sind die beiden  $e_g$ -Orbitale  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$  entartet. Beide Orbitale sind mit insgesamt **drei** Elektronen zu besetzen.

Wird nun z.B. das  $d_{z^2}$ -Orbital doppelt besetzt, so resultiert eine größere Elektrodichte in Richtung der z-Achse, was eine Abstoßung der Liganden in Richtung der z-Achse bewirkt. Hieraus resultiert eine Streckung des Oktaeders in Richtung der z-Achse. Auch bei doppelter Besetzung des  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals wird eine Verzerrung des regulären Oktaeders erfolgen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse im

MnF<sub>3</sub>-Molekül, das MnF<sub>6</sub><sup>3-</sup>-Struktureinheiten enthält. Das Mn<sup>3+</sup>-Ion hat die Elektronenkonfiguration **3d<sup>4</sup>**. Ein anderes *Beispiel* mit 3d<sup>4</sup>-Konfiguration ist [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>.

Der Energiegewinn, der bei Besetzung energetisch abgesenkter Orbitale entsteht, heißt **Jahn-Teller-Stabilisierung**.

### Vorzüge und Nachteile der Kristallfeld-Theorie

Die Verwendung von Punktladungen oder auch Dipolen als Ersatz für die realen Liganden ermöglicht die Erklärung der Absorptionsspektren, des magnetischen Verhaltens oder des Jahn-Teller-Effekts der Komplexe.

Für die Beschreibung der Bindung in Komplexen wie Carbonylen ist das elektrostatische Modell zu einfach.

## MO-Theorie der Bindung in Komplexen

Die MO-Theorie liefert die **beste** Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Komplexen. Sie ist insofern eine Weiterentwicklung der Kristallfeld-Theorie, als sie eine Überlappung der Atomorbitale der Liganden mit den Orbitalen des Zentralteilchens ähnlich der VB-Theorie mitberücksichtigt.

*Man kann auch sagen:* VB- und Kristallfeld-Theorie liefern Teilaspekte der allgemeineren MO-Theorie der Komplexe. Abb. 88 gibt ein Beispiel dafür.

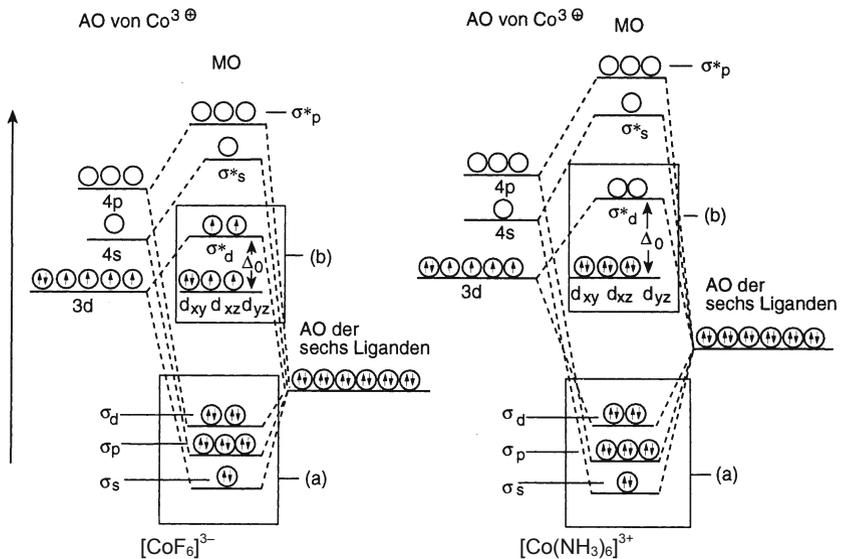


Abb. 88. MO-Diagramm von [CoF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> und [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>

Erläuterung der Abb. 88:

Die MO-Diagramme sind analog zu den Beispielen auf S. 79 konstruiert. Von jedem Liganden wird jeweils nur ein AO berücksichtigt. Dieses enthält das Elektronenpaar des Liganden, das zur Bindung ( $\sigma$ -Bindung) benutzt wird.

Die AO der Liganden haben (meist) eine niedrigere Energie als die AO des Zentralteilchens. Demzufolge haben die bindenden MO (meist) mehr den Charakter der AO der Liganden und die Bindungen haben einen gewissen ionischen Anteil.

### *Bildung der Molekülorbitale*

Um die sechs Bindungen in den oktaedrischen Komplexen zu bilden, werden aus den geometrisch günstigen AO des Zentralteilchens ( $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) und den AO der Liganden **sechs bindende MO ( $\sigma$ )** und **sechs antibindende MO ( $\sigma^*$ )** gebildet.

Die bindenden MO werden von den Elektronen der Liganden besetzt. Dies stimmt mit der Beschreibung der VB-Theorie überein (Teilbild (a) in Abb. 88). Von den sechs antibindenden MO liegen die beiden  $\sigma_d^*$ -MO energetisch tiefer als  $\sigma_s^*$  und  $\sigma_p^*$ , weil sie durch Kombination des  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$ -AO mit Liganden-AO entstanden. Ihre Energiewerte liegen daher mehr im Bereich der Energiewerte dieser AO.

Die MO-Diagramme enthalten auch die entarteten MO  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{xy}$ . Diese MO bestehen im Wesentlichen aus den AO des Zentralteilchens, da die entsprechenden AO nicht in Richtung der Liganden ausgerichtet sind. In ihrer Energie bleiben sie praktisch unbeeinflusst. Es sind sog. **nichtbindende MO**.

### *Verteilung der Elektronen des Zentralteilchens*

Die Elektronen des Zentralteilchens befinden sich in den nichtbindenden MO ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ) und wie im Falle des  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  in den beiden antibindenden MO  $\sigma_d^*$ .

Teilbild (b) in Abb. 88 entspricht der Kristallfeld-Theorie der Übergangskomplexe.

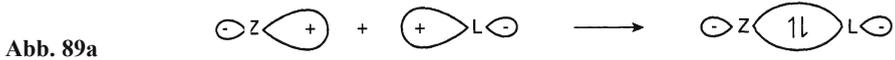
## **HSAB-Konzept bei Komplexen**

Die Bildung von Komplexen kann man auch mit dem HSAB-Konzept erklären. Dieses Prinzip der „harten“ und „weichen“ Säuren und Basen von *Pearson* ist auf S. 233 behandelt.

## **$\sigma$ - und $\pi$ -Bindung in Komplexen**

Ob nur  $\sigma$ - oder ob  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen ausgebildet werden, hängt von der Elektronenkonfiguration der Liganden und des Zentralteilchens ab.

**Fall a :** Der Ligand L ist ein reiner  **$\sigma$ -Donor**. Ein besetztes  $\sigma$ - oder s-Orbital des Liganden wird mit einem unbesetzten s-AO bzw. Hybrid-AO mit s-Anteil des Zentralteilchens Z kombiniert. Das gebildete MO wird von den Elektronen des Liganden besetzt. Der Ligand wirkt als **harte Base**, das Zentralteilchen als **harte Säure**, s. hierzu S. 233. Stabile Komplexe bilden sich mit Liganden wie  $|\text{NH}_3$ ,  $|\text{NR}_3$  und Zentralteilchen mit mittleren bis hohen Oxidationsstufen.



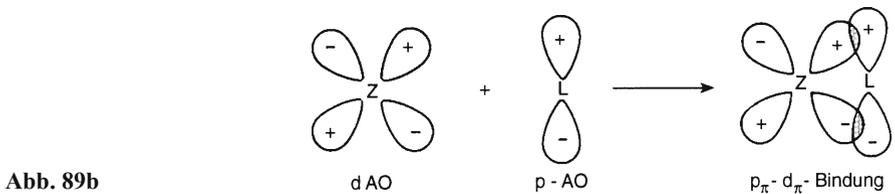
**Fall b :** Liganden wie  $\text{NR}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OR}^-$  können als  **$\sigma$ - und  $\pi$ -Donoren** wirken, falls das Zentralteilchen eine hohe Oxidationsstufe und geeignete AO besitzt.

*Beispiel:* ein Metall mit einem leeren d-AO.

Der Ligand wirkt als harte ( $\sigma + \pi$ )-Base, das Zentralteilchen als harte ( $\sigma + \pi$ )-Säure.

1) **Bildung der  $\sigma$ -Bindung:** s. Fall a.

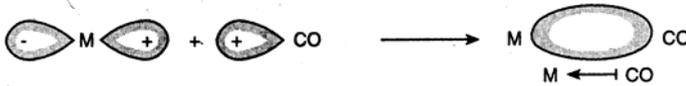
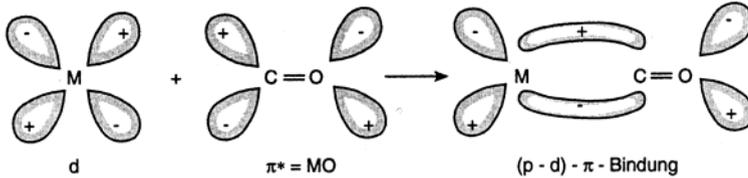
2) **Bildung der  $\pi$ -Bindung:**



**Fall c: Bindung in Carbonylen**

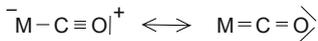
Liganden können auch gleichzeitig als  **$\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Acceptor** wirken, falls geeignete Orbitale vorhanden sind. *Beispiele* sind:  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ . Solche Liganden werden gelegentlich auch als  **$\pi$ -Säuren** bezeichnet

Betrachten wollen wir das Zustandekommen der Bindung in **Carbonylen**.

Bildung der  $\sigma$ -Bindung (vereinfacht)Bildung der  $\pi$ -BindungAbb. 89c. Schema zur Bildung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung in Carbonylen

In den Carbonylen bildet das CO-Molekül ( $|\bar{\text{C}}\equiv\overset{+}{\text{O}}|$ ) zunächst mit dem freien Elektronenpaar am C-Atom eine schwache  **$\sigma$ -Donor-Bindung** zu dem Metallatom aus; dieses besitzt ein unbesetztes s-AO oder Hybrid-AO mit s-Anteil. Es entsteht ein Ligand-Metall- $\sigma$ -MO, in das das Elektronenpaar des Liganden eingebaut wird. Dadurch gehen Elektronen vom Liganden zum Metall über:  $\text{L} \rightarrow \text{M}$ .

Die Stabilität der Bindung und die Bindungsabstände (Auswertung der Schwingungsspektren (= IR-Spektren)) zeigen, dass sich die Bindungsverhältnisse durch mesomere Grenzstrukturen beschreiben lassen:



Verstärkt wird also die Bindung zwischen Metall und Ligand durch eine zusätzliche  **$\pi$ -Acceptor-Bindung**. Es kommt zur Überlappung eines d-AO des Metalls mit dem unbesetzten  $\pi^*$ -MO des CO-Moleküls.

*Das Zustandekommen dieser Bindung kann man so erklären:*

Die Elektronendichte, die durch die  $\sigma$ -Donor-Bindung auf das Metall übertragen wurde, wird an den Liganden zurückgegeben (= Rückbindung; „back-bonding“, „back-donation“). Hierdurch verstärkt sich die Fähigkeit des Liganden, eine  $\sigma$ -Donor-Bindung auszubilden; dies erhöht wiederum die Elektronendichte am Metall.

*Ergebnis:* Die Bindungsanteile verstärken sich gegenseitig; daher heißt der Bindungsmechanismus **synergetisch**.

Allgemein wird ein solcher Mechanismus bei Liganden beobachtet, die ein besetztes Orbital mit  $\sigma$ -Symmetrie und unbesetzte Orbitale von p-, d- oder  $\pi^*$ -Symmetrie haben, **und** wenn Symmetrie und Energie dieser Orbitale mit der Symmetrie und Energie der Orbitale des Zentralteilchens übereinstimmen.



Die Komplexbildungskonstanten werden von Stufe zu Stufe kleiner. Ursachen sind sterische Hinderung der Liganden, Coulombsche Abstoßung bei negativ geladenen Liganden, statistische Faktoren. Die Tabelle unten enthält — wie allgemein üblich — die Stabilitätskonstanten für die gesamte Reaktion (Bruttoreaktion).

*Beachte:* Komplexe sind dann **thermodynamisch stabil**, wenn für ihre Bildung die Änderung der Freien Enthalpie den Ausschlag gibt. ( $\Delta G$  besitzt einen negativen Wert). Da  $\Delta G^0$  von der Gleichgewichtskonstante  $K_c$  abhängt ( $\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_c$ ), ist somit der Wert der Stabilitätskonstante ein Maß für die Stabilität.

Stabilitätskonstanten einiger Komplexe in Wasser

Komplex	lg K	Komplex	lg K
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	8	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	13
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	21	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	6
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	13	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	30
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	30	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	19
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	20	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	35
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	22	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	31
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	9	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	24
$[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$	18,6		

### Formelschreibweise von Komplexen

In den Formeln für neutrale Komplexe wird das Symbol für das Zentralatom an den Anfang gesetzt. Anschließend folgen die anionischen, neutralen und kationischen Liganden. Die Reihenfolge der Liganden ergibt sich aus der alphabetischen Reihenfolge der Symbole für die Liganden. Bei den geladenen Komplexen gilt folgende Reihenfolge:

*Kationischer Komplex:* [ ] Anion; *anionischer Komplex:* Kation [ ]

### Nomenklatur von Komplexen

Für die Benennung von einfachen Komplexen gelten folgende Regeln:

- Ist der Komplex **ionisch** gebaut, wird das Kation zuerst genannt.
- Die Zahl der Liganden wird durch griechische Zahlwörter gekennzeichnet: **di-**(2), **tri-**(3), **tetra-**(4), **penta-**(5), **hexa-**(6) usw. Die Zahl der Liganden steht vor ihrem Namen.
- Die Namen **neutraler** Liganden bleiben meist unverändert; einige haben spezielle Namen. *Beispiele:*  $\text{H}_2\text{O}$ : aqua;  $\text{NH}_3$ : ammin; CO: carbonyl; NO: nitrosyl usw.

- d) Die Namen **anionischer** Liganden leiten sich vom Namen des betreffenden Atoms oder der Gruppe ab. Sie enden alle auf -o. *Beispiele:*  $F^-$ : fluoro;  $Cl^-$ : chloro;  $Br^-$ : bromo;  $O^{2-}$ : oxo;  $S^{2-}$ : thio;  $OH^-$ : hydroxo;  $CN^-$ : cyano;  $SCN^-$ : thiocyanato (rhodano);  $SO_4^{2-}$ : sulfato;  $NO_2^-$ : nitro bzw. nitrito (s. Bindungs-isomerie);  $S_2O_3^{2-}$ : thiosulfato;  $I^-$ : iodo;  $N_3^-$ : nitrido.

Kohlenwasserstoffreste werden als Radikale ohne besondere Endung bezeichnet. Liganden, die sich von org. Verbindungen durch Abspaltung eines Protons ableiten, erhalten die Endung -ato (phenolato-).

- e) Abkürzungen für längere Ligandennamen, insbesondere bei organischen Liganden sind erlaubt.

*Beispiele:*

**Anionische Gruppen** (es sind die Säuren angegeben)

Hacac	Acetylaceton, 2,4-pentandion
Hbg	Biguanid $H_2NC(NH)NHC(NH)NH_2$
$H_2dmg$	Dimethylglyoxim, Diacetyldioxim, 2,3-Butandion-dioxim
$H_4edta$	Ethylendiamintetraessigsäure
$H_2ox$	Oxalsäure

**Neutrale Gruppen:**

dien	Diethylentriamin, $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$
en	Ethylendiamin, $H_2NCH_2CH_2NH_2$
py	Pyridin
ur	Harnstoff

- f) In der Benennung des Komplexes folgt der Name des Zentralteilchens den Namen der Liganden. Ausnahmen bilden die Carbonyle: *Beispiel:*  $Ni(CO)_4$  = Nickeltetracarbonyl. **Enthält ein Komplex gleichzeitig anionische, neutrale und kationische Liganden, werden die anionischen Liganden zuerst genannt, dann die neutralen und anschließend die kationischen.**
- g) **Komplexanionen** erhalten die Endung -at an den Namen bzw. den Wortstamm des lateinischen Namens des Zentralteilchens angehängt.
- h) Die Oxidationszahl des Zentralteilchens folgt häufig als römische Zahl in Klammern seinem Namen.
- i) Bei Liganden komplizierter Struktur wird ihre Anzahl anstatt durch di-, tri-, tetra- usw. durch bis-(2), tris-(3), tetrakis-(4) gekennzeichnet.
- j) Ein Brückenligand wird durch das Präfix  $\mu$  gekennzeichnet.

- k) Sind Liganden über  $\pi$ -Systeme an das Zentralteilchen gebunden, kann zur Kennzeichnung dieser Bindung vor den Liganden der Buchstabe  $\eta$  gestellt werden.
- l) **Geladene Komplexe werden in eckige Klammern geschrieben.** Die Angabe der Ladung erfolgt rechts oben an der Schluss-Klammer. Komplexladung = Ladung des Zentralteilchens + Ligandenladungen.
- m) In manchen Komplex-Anionen wird der Name des *Zentralatoms* von seinem latinisierten Namen abgeleitet. *Beispiele:* Au-Komplex: aurat; Ag-Komplex: argentat; Fe-Komplex: ferrat; Co-Komplex: cobaltat; Ni-Komplex: niccolat; Cu-Komplex: cuprat; Pt-Komplex: platinat; Hg-Komplex: mercurat; Zn-Komplex: zincat.
- n) Die Zahl der Kationen bzw. Anionen welche zum Ladungsausgleich von Komplexionen dienen, bleibt unberücksichtigt.

#### Beispiele zur Nomenklatur

$K_4[Fe(CN)_6]$	Kaliumhexacyanoferrat(II)
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	Hexaquaachrom(III)-chlorid; (Hexaaqua...)
$[Co(H_2O)_4Cl_2]Cl$	Dichlorotetraquacobalt(III)-chlorid
$[Ag(NH_3)_2]^+$	Diamminsilber(I)-Kation
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	Bis(thiosulfato)argentat(I)
$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	Hexamminchrom(III)-chlorid; (Hexaammin...)
$[Cr(NH_2-(CH_2)_2-NH_2)_3]Br_3$	Tris(ethylendiamin)-chrom(III)-bromid
$= [Cr(en)_3]Br_3$	Triiodomercurat(II)-Anion
$[HgI_3]^-$	
$\left[ (NH_3)_2Pt \begin{array}{c} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{array} Pt(NH_3)_2 \right]^{2+}$	Di- $\mu$ -chlorobis(diammin)platin(II)-Kation
$Cr(C_6H_6)_2$	Bis( $\eta$ -benzol)chrom

## 7 Zustandsformen der Materie (Aggregatzustände)

Die Materie kommt in **drei Zustandsformen** (Aggregatzuständen) vor: **gasförmig**, **flüssig** und **fest**. Die strukturelle Ordnung nimmt in dieser Reihenfolge zu. Gasteilchen bewegen sich frei im Raum, Gitteratome schwingen nur noch um ihre Ruhelage.

*Anmerkung: Flüssigkristallen (Reinitzer 1888, Lehmann 1889) kann man aufgrund ihrer charakteristischen Eigenschaften einen eigenen „Aggregatzustand“ zuordnen.*

### 7.1 Fester Zustand

Feste Stoffe sind entweder *amorph* oder *kristallin*. Bisweilen befinden sie sich auch in einem Übergangszustand.

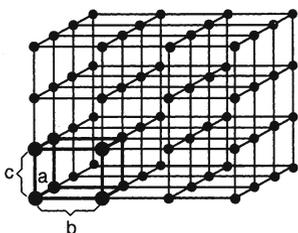
Der amorphe Zustand ist energiereicher als der kristalline. Amorphe Stoffe sind *isotrop*, d.h. ihre physikalischen Eigenschaften sind unabhängig von der Raumrichtung. *Beispiel: Glas.*

#### Kristalline Stoffe

In kristallinen Stoffen sind die Bestandteile (Atome, Ionen oder Moleküle) in Form eines regelmäßigen räumlichen Gitters (Raumgitter) so angeordnet, dass sie in drei — nicht in einer Ebene gelegenen — Richtungen mit einem für jede Richtung charakteristischen, sich immer wiederholenden Abstand aufeinander folgen.

*Ein Kristall ist eine periodische Anordnung von Gitterbausteinen.*

Zerlegt man ein Raumgitter, erhält man als kleinste sinnvolle Einheit die sog. *Elementarzelle* (Elementarkörper). Abb. 90 zeigt eine kubische Elementarzelle. Durch Aneinanderfügen von Elementarzellen in allen drei Raumrichtungen (= Parallelverschiebung = Translation) kann man das Raumgitter aufbauen.



**Abb. 90.** Ausschnitt aus einem Raumgitter, das aus Elementarzellen aufgebaut ist

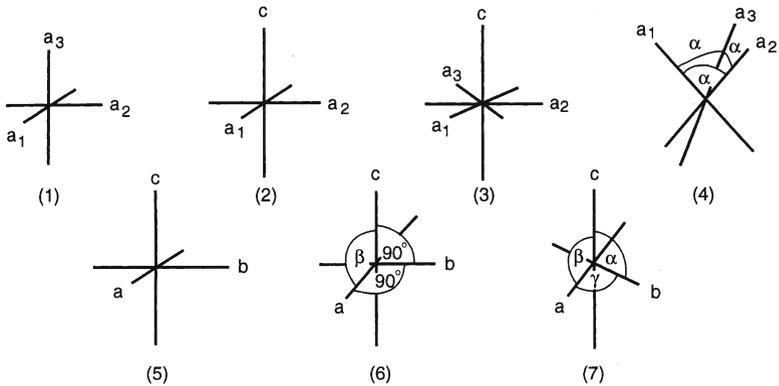
## Kristallsysteme

Um die gegenseitige Lage der Gitterpunkte in der Elementarzelle beschreiben zu können, passt man der Elementarzelle ein Koordinatensystem an, dessen drei Achsen ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) durch einen Gitterpunkt gehen und in den Richtungen der Kanten der Elementarzelle verlaufen. Als Kanten wählt man zweckmäßigerweise solche Gittergeraden, auf denen die Abstände identischer Punkte möglichst klein sind, die gegebenenfalls senkrecht aufeinander stehen und/oder in denen die Translationsbeträge aus Symmetriegründen einander gleich sind.

Zur Beschreibung der verschiedenen Elementarzellen benötigt man insgesamt sieben Achsenkreuze mit verschiedenen Achsenlängen und verschiedenen Winkeln zwischen je zwei Achsen. Kristallgitter, die sich auf ein solches Achsenkreuz beziehen lassen, fasst man zu einem **Kristallsystem** zusammen. Demzufolge kennt man **sieben** Kristallsysteme. Als Maßstab auf einer Achse wählt man eine Identitätsperiode, d.i. der Abstand zwischen zwei identischen Punkten. Die Richtungen des Achsenkreuzes werden als **kristallographische Achsen** bezeichnet.

## Raumgruppen; Bravais-Gitter

Das Raumgitter von Abb. 90 erhielten wir durch Translation der Elementarzelle in allen drei Raumrichtungen; es entstand also durch symmetrische Wiederholung. Prüft man allgemein kristallisierte Stoffe auf Symmetrieelemente, findet man *Drehachsen*, *Symmetriezentrum* und *Spiegelebene* als einfache Symmetrieelemente sowie die *Drehspiegelachse* als zusammengesetztes Symmetrieelement. Zusammen mit Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen lassen sich insgesamt **230** symmetrisch unterschiedliche Anordnungen von Gitterpunkten konstruieren. Eine solche Anordnungsmöglichkeit heißt **Raumgruppe**. Alle Raumgruppen lassen sich aus jeweils einem von **14** Gittertypen (**Bravais-Gitter**) aufbauen.



System	Achsenlänge	Achsenwinkel
(1) kubisch	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
(2) tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
(3) hexagonal	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c$	$\sphericalangle a_1/a_2 = a_2/a_3 = a_3/a_1 = 120^\circ$ $\sphericalangle a_n/c = 90^\circ$
(4) rhomboedrisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
(5) ortho(rhombisch)	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
(6) monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
(7) triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
	$\alpha = \sphericalangle b/c$	$\beta = \sphericalangle a/c$
		$\gamma = \sphericalangle a/b$

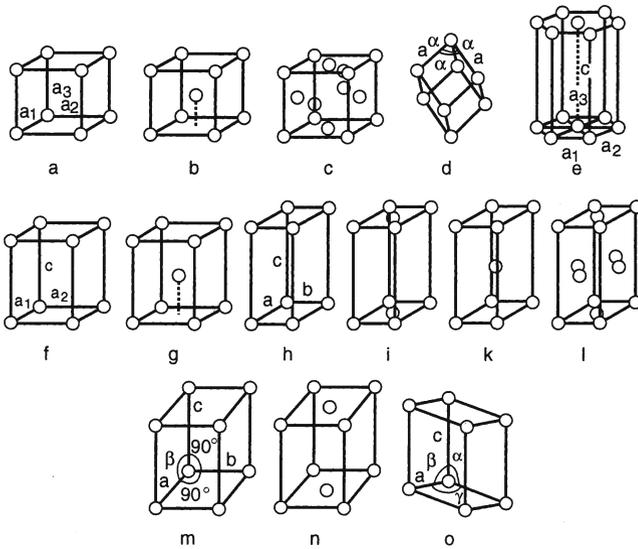
Abb. 91. Achsenkreuze und Kristallsysteme

### Kristallklassen

Da an einem Großkristall nicht alle möglichen Symmetrieelemente in Erscheinung treten, gibt es nur **32** Kristalltypen mit verschiedener Symmetrie. Diese nennt man **Kristallklassen**. Von den meisten von ihnen sind natürliche oder synthetische Belegbeispiele bekannt.

### Eigenschaften von kristallinen Stoffen

Das Gitter bestimmt die äußere Gestalt und die physikalischen Eigenschaften des kristallinen Stoffes. Durch den Gitteraufbau sind einige physikalische Eigenschaften wie Lichtbrechung richtungsabhängig, d.h. kristalline Stoffe sind **anisotrop**. Sie sind im Allgemeinen auch schwer deformierbar und spröde. Lassen sich Kris



**Abb. 92.** Die 14 Bravais-Gitter. (Nach *Hiller*)

- |                                |   |
|--------------------------------|---|
| a = kubisch, einfach           | h = rhombisch, einfach                    |
| b = kubisch, innenzentriert    | i = rhombisch, basisflächenzentriert      |
| c = kubisch, flächenzentriert  | k = rhombisch, innenzentriert             |
| d = rhomboedrisch              | l = rhombisch, allseitig flächenzentriert |
| e = hexagonal                  | m = monoklin, einfach                     |
| f = tetragonal, einfach        | n = monoklin, flächenzentriert            |
| g = tetragonal, innenzentriert | o = triklin                               |

talle ohne Zersetzung genügend hoch erhitzen, bricht das **Kristallgitter** zusammen, d.h. die Substanz schmilzt (z.B. Schmelzen von Eis). Das gleiche geschieht beim Lösen eines Kristalls in einem Lösemittel. Beim Eindampfen, Eindunsten oder Abkühlen von Lösungen bzw. Schmelzen kristallisierbarer Substanzen kristallisieren diese meist wieder aus. Hierbei wird das Kristallgitter wieder aufgebaut. Über die Löslichkeit eines Stoffes s. S. 167.

**Kristallwasser:** Viele Salze wie z.B.  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaSO}_4$  oder  $\text{NaCO}_3$  binden beim Auskristallisieren aus wässriger Lösung Wasser mit festen Mengenverhältnissen. Beim Erhitzen (Zerfall des Kristalls) wird das Wasser wieder abgegeben.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ , usw.

### **Schmelz- und Erstarrungspunkt; Schmelzenthalpie**

Geht ein fester Stoff beim Erhitzen ohne Zersetzung in den flüssigen Zustand über, schmilzt er. Erhitzt man z.B. einen kristallinen Stoff, bewegen sich mit zunehmender Energie die Gitterbausteine mit wachsendem Abstand um ihre Gleichgewichtslage, bis schließlich das Gitter zusammenbricht.

Die Temperatur, bei der die Phasenumwandlung fest  $\rightarrow$  flüssig erfolgt, und bei der sich flüssige und feste Phasen im Gleichgewicht befinden, heißt **Schmelzpunkt** (Schmp.) oder **Festpunkt** (Fp.). Der Schmelzpunkt ist eine spezifische Stoffkonstante und kann deshalb als Reinheitskriterium benutzt werden. Er ist druckabhängig und steigt normalerweise mit zunehmendem Druck an (wichtige Ausnahme: Wasser).

Die Energie, die man zum Schmelzen eines Feststoffes braucht, heißt **Schmelzwärme** bzw. **Schmelzenthalpie** (für  $p = \text{konst.}$ ). Auch sie ist eine spezifische Stoffkonstante und beträgt z.B. beim Eis  $332,44 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Kühlt man eine Flüssigkeit ab, so verlieren ihre Teilchen kinetische Energie. Wird ihre Geschwindigkeit so klein, dass sie durch Anziehungskräfte in einem Kristallgitter fixiert werden können, beginnt die Flüssigkeit zu erstarren. **Der normale Erstarrungspunkt** (auch Gefrierpunkt) **einer Flüssigkeit entspricht der Temperatur, bei der sich flüssige und feste Phase bei einem Gesamtdruck von 1 bar im Gleichgewicht befinden.**

Die Temperatur eines Zweiphasensystems (flüssig/fest) bleibt so lange konstant, bis die gesamte Menge fest oder flüssig geworden ist.

Die Energie, die während des Erstarrungsvorganges frei wird, ist die **Erstarrungswärme** bzw. **Erstarrungsenthalpie**. Ihr Absolutbetrag entspricht der Schmelzenthalpie.

Die Höhe von Schmelz- und Erstarrungspunkt hängt von den Bindungskräften zwischen den einzelnen Gitterbausteinen ab.

Weitere Beispiele für Eigenschaften kristalliner Stoffe werden bei den einzelnen Gittertypen besprochen.

## Gittertypen

Unterteilt man die Raumgitter nach der Art ihrer Bausteine, erhält man folgende Gittertypen:

### a) *Atomgitter:*

1) Bausteine: **Atome**; Bindungsart: kovalent, s. S. 76. Eigenschaften: hart, hoher Schmelzpunkt; *Beispiel:* Diamant.

2) Bausteine: **Edelgasatome**; Bindungsart: van der Waalssche Bindung, s. S. 114; Eigenschaften: tiefer Schmelz- und Siedepunkt.

### b) *Molekülgitter:*

1) Bausteine: **Moleküle**; Bindungsart: van der Waalssche Bindung, s. S. 114; Eigenschaften: tiefer Schmelz- und Siedepunkt; *Beispiele:* Benzol, Kohlendioxid.

2) Bausteine: **Moleküle**; Bindungsart: Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, s. S. 112; Wasserstoffbrückenbindung, s. S. 112; *Beispiele*: H<sub>2</sub>O, HF.

c) **Metallgitter:**

Bausteine: **Metallionen** und **Elektronen**; Bindungsart: metallische Bindung, s. S. 97; Eigenschaften: thermische und elektrische Leitfähigkeit, metallischer Glanz, duktil usw. *Beispiel*: Natrium, Calcium, Kupfer, Silber, Gold.

d) **Ionengitter:**

Bausteine: **Ionen**; Bindungsart: elektrostatisch, s. S. 72; Eigenschaften: elektrische Leitfähigkeit (Ionenleitfähigkeit) in Lösung und Schmelze; hart, hoher Schmelzpunkt. *Beispiel*: Natriumchlorid (Kochsalz).

## 7.2 Gasförmiger Zustand

Von den chemischen Elementen sind unter Normalbedingungen nur die Nichtmetalle H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> und die Edelgase gasförmig. Gewisse kovalent gebaute Moleküle (meist mit kleiner Molekülmasse) sind ebenfalls gasförmig, wie NH<sub>3</sub>, CO und HCl. Manche Stoffe können durch Temperaturerhöhung und/oder Druckverminderung in den gasförmigen Zustand überführt werden.

Gase bestehen aus einzelnen Teilchen (Atomen, Ionen, Molekülen), die sich in relativ großem Abstand voneinander in schneller Bewegung (thermische Bewegung, *Brownsche Molekularbewegung*) befinden.

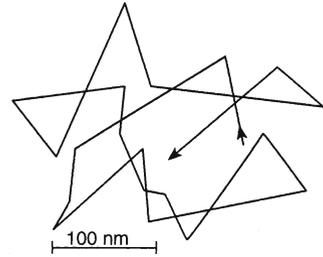
Die einzelnen Gasteilchen bewegen sich gleichmäßig verteilt in alle Raumrichtungen. Einzelne herausgegriffene Teilchen bewegen sich unter unregelmäßigen Zusammenstößen in verschiedene Richtungen mit unterschiedlichen Weglängen. Sie diffundieren in jeden Teil des ihnen zur Verfügung stehenden Raumes und verteilen sich darin **statistisch**. Gase sind in jedem beliebigen Verhältnis miteinander mischbar, wobei homogene Gemische entstehen. Sie haben ein geringes spezifisches Gewicht und sind kompressibel, d.h. durch Druckerhöhung verringert sich der Abstand zwischen den einzelnen Gasteilchen. Gase lassen sich durch Druckerhöhung und/oder Abkühlen verflüssigen oder kristallisieren.

Stoßen Gasteilchen bei ihrer statistischen Bewegung auf die Wand des sie umschließenden Gefäßes, üben sie auf diese Gefäßwand Druck aus:

$$\text{Druck} = \text{Kraft/Fläche (N/m}^2\text{)}$$

Der gasförmige Zustand lässt sich durch allgemeine Gesetze beschreiben. Besonders einfache Gesetzmäßigkeiten ergeben sich, wenn man „ideale Gase“ betrachtet.

**Abb. 93.** Bahn eines Gasteilchens (schematisch). Bei Zimmertemperatur wäre das Molekül die gezeichnete Strecke in ungefähr  $5 \cdot 10^{-8}$  s abgelaufen



**Ideales Gas:** Die Teilchen eines idealen Gases bestehen aus Massenpunkten und besitzen somit keine räumliche Ausdehnung (kein Eigenvolumen). Ein solches Gas ist praktisch unendlich verdünnt, und es gibt keine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Teilchen.

**Reales Gas:** Die Teilchen eines realen Gases besitzen ein Eigenvolumen. Es existieren Wechselwirkungskräfte zwischen ihnen, und der Zustand eines idealen Gases wird nur bei großer Verdünnung näherungsweise erreicht.

### Gasgesetze — für „ideale Gase“

Die folgenden Gasgesetze gelten streng nur für ideale Gase.

#### 1) Gesetz von *Boyle und Mariotte*

$$p \cdot V = \text{konstant} \quad (\text{für } T = \text{konstant})$$

Bei konstanter Temperatur  $T$  ist für eine gleich bleibende Gasmenge das Produkt aus Druck  $p$  und Volumen  $V$  konstant. Das bedeutet: Steigender Druck führt zu kleinerem Volumen und umgekehrt.

Die Druck-Volumen-Kurve ist der positive Ast einer **Hyperbel** (Abb. 94).

Trägt man  $V$  gegen  $1/p$  auf, erhält man für jede Temperatur eine **Gerade** die durch den Koordinatenursprung geht. Die Steigung der Geraden entspricht der Konstanten.

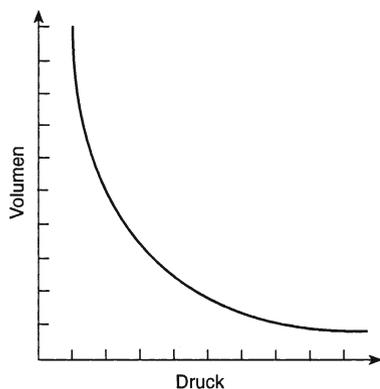


Abb. 94a. Druck-Volumen-Kurve eines idealen Gases (Gesetz von Boyle-Mariotte)

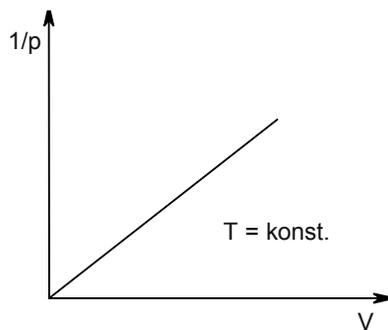


Abb. 94b. (Isotherme)

## 2) Gesetz von Gay-Lussac

Dieses Gesetz beschreibt: a) bei konstantem Druck die Volumenänderung einer bestimmten Gasmenge in Abhängigkeit von der Temperatur oder b) bei konstantem Volumen die Druckänderung des Gases in Abhängigkeit von der Temperatur:

$$\text{a) } V_t = V_0 \left( 1 + \frac{1}{273,15} \cdot t \right) \quad (\text{für } p = \text{konstant})$$

$$\text{b) } p_t = p_0 \left( 1 + \frac{1}{273,15} \cdot t \right) \quad (\text{für } V = \text{konstant})$$

( $V_0$  bzw.  $p_0$  ist der Druck bzw. das Volumen bei  $0^\circ\text{C}$ ,  $t$  = Temperatur in  $^\circ\text{C}$ )

Daraus folgt:

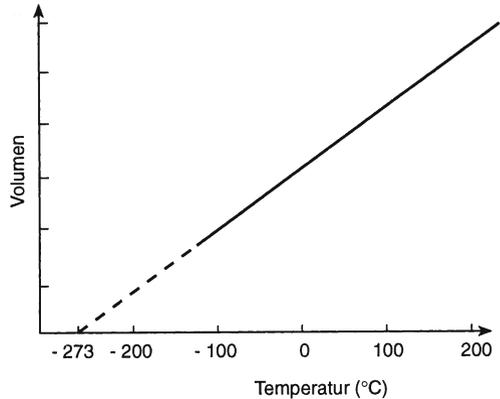
- Bei einer Temperaturerhöhung um  $1^\circ\text{C}$  dehnt sich das Gas bei konstantem Druck (= *isobar*) um  $1/273,15$  seines Volumens bei  $0^\circ\text{C}$   $V_0$  aus (= *lineare* Abhängigkeit).
- Bei einer Temperaturerhöhung um  $1^\circ\text{C}$  steigt der Druck bei konstantem Volumen (= *isochor*) um  $1/273,15$  seines Druckes bei  $0^\circ\text{C}$ .

Die graphische Darstellung von a) ergibt eine Gerade. Diese schneidet die Abszisse bei  $-273,15^\circ\text{C}$ . D.h.: **Alle idealen Gase haben bei  $-273,15^\circ\text{C}$  das Volumen Null.** Diese Temperatur bezeichnet man als den **absoluten Nullpunkt**.

Hierauf baut sich die Temperaturskala von *Kelvin* (1848) auf. Die **absolute Temperatur  $T$  (K) =  $273,15^\circ\text{C} + t$  ( $^\circ\text{C}$ ).**

Setzt man  $T$  (K) anstelle von  $t$  ( $^\circ\text{C}$ ) in die Formeln a) und b) ein, erhält man:

$$V_T = V_0 \frac{T}{T_0} \quad \text{bzw.:} \quad p_T = p_0 \frac{T}{T_0}$$



**Abb. 95.** Temperatur-Volumen-Kurve eines idealen Gases (Isobare,  $p = \text{konstant}$ )

### 3) Allgemeine Gasgleichung

Durch Kombination der Gesetze 1) und 2) erhält man

$$p \cdot V = p_0 \frac{T}{T_0} V_0 \quad \text{oder} \quad p \cdot V = \frac{p_0 V_0}{T_0} T$$

Bezieht man die vorstehende Gleichung auf **ein Mol** Gas und setzt demnach für  $V_0 = 22,414 \text{ L}$  (s. hierzu S. 50),  $p_0 = 1,013 \text{ bar}$  und  $T_0 = 273,15 \text{ K}$ , ergibt sich

$$\begin{aligned} p \cdot V &= \frac{22,414 \cdot 1,013}{273,15} \cdot T; & R &= \frac{22,414 \cdot 1,013}{273,15} \\ & & &= 0,083143 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ & & &= 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

oder

$$p \cdot V = R \cdot T \quad R = \text{allgemeine Gaskonstante}$$

Betrachtet man **n Mole** eines Gases, wobei  $n$  der Quotient aus der Masse des Gases und seiner Atom- bzw. Molekülmasse ist, erhält man (mit  $V = v/n$ ) die allgemeine Beziehung:

$$p \cdot v = n \cdot R \cdot T \quad (\text{allgemeine Gasgleichung})$$

*Beispiele:*

- 1) Welches Volumen nehmen 10 g Kohlenmonoxid (CO) unter Normalbedingungen ein, wenn man CO als ideales Gas betrachtet?

$$p = 1 \text{ bar}, T = 0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}, \text{ Molekülmasse von CO} = 28,0.$$

$$\text{Lösung: } 10 \text{ g CO entsprechen } 10,0/28 = 0,357 \text{ mol.}$$

Einsetzen in  $p \cdot v = n \cdot R \cdot T$  ergibt:

$$(1 \text{ bar}) \cdot v = (0,357 \text{ mol}) \cdot (0,0821 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot (273 \text{ K})$$

$$\text{oder } v = 8,00 \text{ Liter.}$$

- 2) Wie viel g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  können höchstens aus 60 L  $\text{SO}_2$  und 30 L  $\text{O}_2$  erhalten werden, wenn die beiden Gase bei  $45^\circ\text{C}$  und 1,5 bar vorliegen?



2 mol  $\text{SO}_2$  reagieren mit 1 mol  $\text{O}_2$  und ergeben 2 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , d.h. aus 1 mol  $\text{SO}_2$  erhält man 1 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die angegebenen Werte müssen mittels der Gasgesetze auf Normalbedingungen umgerechnet werden:

$$\frac{p_1 \cdot v_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot v_2}{T_2}$$

$$\text{eingesetzt: } \frac{1 \cdot x}{273} = \frac{1,5 \cdot 60}{318}; \quad x = 76,2 \text{ L SO}_2$$

Da sich in 22,41 Liter 1 mol  $\text{SO}_2$  befinden, enthalten 76,2 Liter  $\text{SO}_2$  insgesamt  $76,2/22,4 = 3,4$  mol  $\text{SO}_2$ . Dies entspricht 3,4 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $3,4 \cdot 98 = 333,7$  g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wobei 98 die Molmasse von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist.

*Gasmischungen:*

- a) **Gesamtvolumen v:** Werden verschiedene Gase mit den Volumina  $v_1, v_2, v_3, \dots$  von gleichem Druck  $p$  und gleicher Temperatur  $T$  vermischt, ist das Gesamtvolumen  $v$  (bei gleich bleibendem  $p$  und  $T$ ) gleich der Summe der Einzelvolumina:

$$v = v_1 + v_2 + v_3 + \dots = \sum v_i \quad (v_i = \text{Partialvolumina}).$$

- b) **Gesamtdruck p:** Dieser ergibt sich aus der Addition der Partialdrücke (Einzeldrücke) der Gase im Gasgemisch:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \sum p_i$$

Setzen wir das in die allgemeine Gasgleichung ein, erhalten wir:

$$p = \sum p_i = \sum n_i \cdot \frac{R \cdot T}{v}$$

**Daltonsches Gesetz**

### Das Verhalten realer Gase

Infolge der Anziehungskräfte zwischen den einzelnen Teilchen zeigen reale Gase Abweichungen vom *Gesetz von Boyle und Mariotte*. Bei hohen Drücken beobachtet man unterschiedliche Abhängigkeit des Produktes  $p \cdot V$  vom Druck  $p$ .

Als klassisches *Beispiel* betrachten wir die Druck-Volumen-Kurven von Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  bei verschiedener, aber jeweils konstanter Temperatur (= Isotherme) (s. Abb. 96).

Das Produkt  $p \cdot V$  nimmt zunächst mit steigendem Druck ab, weil sich die Gasteilchen einander so weit nähern, bis Abstoßungskräfte zwischen ihnen wirksam werden. Reale Gase haben nämlich ein Eigenvolumen und sind nicht unbegrenzt komprimierbar. Bei weiterer Druckerhöhung bleibt das Volumen daher angenähert konstant. Die Minima der Isothermen werden mit steigender Temperatur immer flacher. Diejenige Temperatur, bei der das Minimum erstmals verschwindet, heißt **Boyle-Temperatur** des Gases. Bei ihr folgt die Isotherme in einem relativ großen Bereich dem Gesetz von *Boyle und Mariotte*. Die Boyle-Temperatur von  $\text{CO}_2$  ist  $500^\circ\text{C}$ .

Das Verhalten vieler realer Gase und — qualitativ — vieler Flüssigkeiten bei nicht zu hohen Drücken lässt sich z.B. durch eine von *J.D. van der Waals* (1873) angegebene Näherungsgleichung beschreiben:

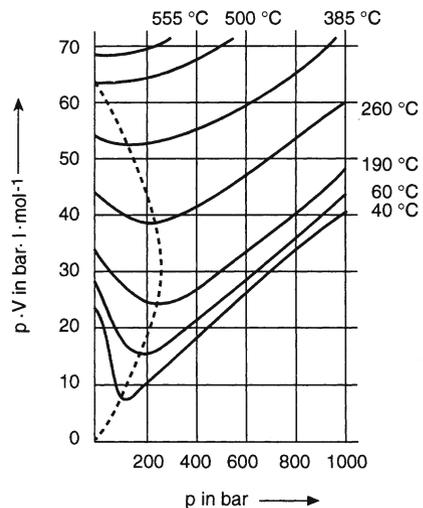


Abb. 96.  $p \cdot V$  -  $p$ -Diagramm von  $\text{CO}_2$

## Zustandsgleichung realer Gase

$$(p + a/V^2) \cdot (V - b) = R \cdot T \quad \text{oder}$$

$$(p + n^2 \cdot a/v^2) \cdot (v - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

a und b sind für jedes Gas spezifische Konstanten, die experimentell ermittelt werden müssen.

Dimension von a:  $p \cdot v^2 \cdot \text{mol}^{-2}$

Dimension von b:  $v \cdot \text{mol}^{-1}$

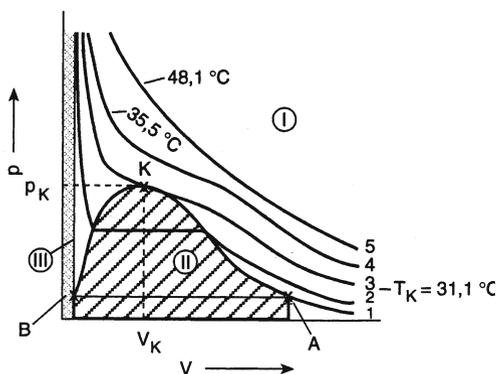
$a/v^2$  = Binnendruck (Kohäsionsdruck); er berücksichtigt die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen.

b = Covolumen; diese Volumenkorrektur berücksichtigt das Eigenvolumen der Teilchen. Bei kugelförmigen Teilchen ist b das vierfache Eigenvolumen.

*Beachte:* Die Zustandsgleichung gilt nur für homogene Systeme.

### Kritische Daten eines Gases

Abb. 97 zeigt das Druck-Volumen-Diagramm von Kohlendioxid.



**Abb. 97.** p, V-Isotherme des Kohlendioxids

Auswertung des Diagramms:

Die Isothermen zeigen einen recht unterschiedlichen Verlauf. *Isotherme (5)* zeigt einen Verlauf wie bei einem idealen Gas. *Isotherme (3)* besitzt in Punkt K einen *Wendepunkt*.

Punkt **K** heißt **kritischer Punkt**. Bestimmt wird dieser Punkt durch den kritischen Druck  $p_K$ , das kritische Volumen  $V_K$  und die kritische Temperatur  $T_K$ . Im kritischen Punkt verschwindet die Phasengrenze zwischen Gas und Flüssigkeit. Gas und Flüssigkeit lassen sich nicht mehr unterscheiden.

*Beachte:* Oberhalb des kritischen Punktes K kann keine Flüssigkeit existieren. Daraus folgt: *Oberhalb des kritischen Punktes lassen sich keine Gase mehr verflüssigen.*

### Kritische Daten von Gasen

Substanz	$p_K$ [bar]	$T_K$ [°C]
H <sub>2</sub>	13,0	-240
O <sub>2</sub>	50,3	-119
N <sub>2</sub>	33,9	-147
CO <sub>2</sub>	73,7	+31

*Anmerkung:* Aus der experimentellen Bestimmung der kritischen Daten eines Gases durch Isothermenmessungen lassen sich die Konstanten a und b der van der Waalschen Zustandsgleichung ermitteln.

$$V_K = 3b; \quad T_K = 8a/27b \cdot R; \quad p_K = a/27b^2$$

$$\text{oder } a = 27R^2 T_K^2 / 64 p_K \quad \text{und} \quad b = R \cdot T_K / 8 p_K$$

*Isotherme (1)* zeigt, dass bei Punkt A der Druck konstant bleibt und das Volumen abnimmt, bis Punkt B erreicht ist. D. h. bei Punkt A beginnt die Verflüssigung des Gases; bei Punkt B ist alles Gas verflüssigt. Zwischen den Punkten A und B liegen Gas und Flüssigkeit nebeneinander vor.

### Diffusion von Gasen

**Diffusion** eines Gases nennt man seine Bewegung infolge Wärmebewegung (Brownsche Molekularbewegung) aus einem Bereich höherer Konzentration in einen Bereich niedrigerer Konzentration. **Effusion** heißt die Diffusion in den leeren Raum.

Wir bringen in den Behälter A der Versuchsanordnung (Abb. 98) Stickstoff und in den Behälter B Sauerstoff und öffnen den Hahn zwischen A und B. Nach einer bestimmten Zeit befindet sich in den Behältern A und B gleichviel Sauerstoffgas und Stickstoffgas. Das bedeutet: Beide Gase haben sich durchmisch, d.h. sie sind in das jeweils andere Gefäß diffundiert.

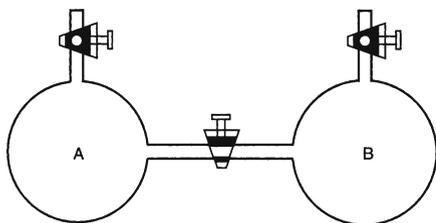


Abb. 98. Versuchsanordnung zur Demonstration der Diffusion

Die Diffusionsgeschwindigkeit ( $v_{\text{Diff}}$ ) ist abhängig von der Atom- bzw. Molekülmasse des Gases und der Temperatur:

$$v_{\text{Diff}} \approx \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2}$$

T = absolute Temperatur; M = Atom- bzw. Molekülmasse

Die Diffusionsgeschwindigkeiten zweier Gase verhalten sich demnach umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren Massen (**Gesetz von Graham**):

$$v_1 : v_2 = \sqrt{M_2} : \sqrt{M_1}$$

Anwendung findet diese Gesetzmäßigkeit bei der Substanztrennung durch Gasdiffusion. *Beispiel:* Trennung von  $^{235}_{92}\text{U}/^{238}_{92}\text{U}$  über die Fluoride  $^{235}_{92}\text{UF}_6$  und  $^{238}_{92}\text{UF}_6$ .

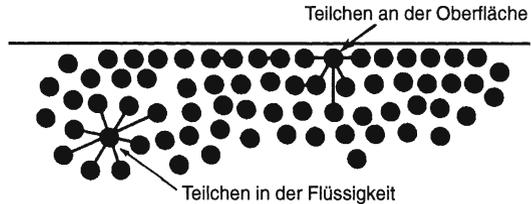
### 7.3 Flüssiger Zustand

Der flüssige Zustand bildet den Übergang zwischen dem gasförmigen und dem festen Zustand. Eine Flüssigkeit besteht aus Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle), die noch relativ frei beweglich sind. Anziehungskräfte, welche stärker sind als in Gasen, führen bereits zu einem gewissen Ordnungszustand (Nahordnung). Die Teilchen rücken so dicht zusammen, wie es ihr Eigenvolumen gestattet. Die Anziehungskräfte in Flüssigkeiten nennt man **Kohäsionskräfte**. Ihre Wirkung heißt Kohäsion.

Eine Auswirkung der Kohäsion ist z.B. die Zerreißfestigkeit eines Flüssigkeitsfilms. Flüssigkeiten sind viskos, d.h. sie setzen dem Fließen Widerstand entgegen. Im Gegensatz zu Gasen sind sie volumenstabil, kaum kompressibel und besitzen meist eine Phasengrenzfläche (Oberfläche). Da Teilchen, die sich in der Oberflächenschicht befinden, einseitig nach innen gezogen werden, wird eine möglichst kleine Oberfläche angestrebt. Ein Maß für die Kräfte, die eine Oberflächenverkleinerung bewirken, ist die **Oberflächenspannung**  $\sigma$ . Sie ist definiert als Quotient aus Zuwachs an Energie und Zuwachs an Oberfläche:

$$\sigma = \frac{\text{Zuwachs an Energie}}{\text{Zuwachs an Oberfläche}} \quad (\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$$

Zur Messung der Oberflächenspannung s. Lehrbücher der Physik.



**Abb. 99.** Unterschiedliche Kräfte, die auf ein Teilchen an der Oberfläche und innerhalb einer flüssigen Phase wirken.

## Dampfdruck einer Flüssigkeit

Die Teilchen einer Flüssigkeit besitzen bei einer gegebenen Temperatur unterschiedliche Geschwindigkeiten, d.h. verschiedene kinetische Energie. Durch Zusammenstöße mit anderen Teilchen ändert sich ihre kinetische Energie ständig. Die meisten besitzen jedoch eine *mittlere kinetische Energie*. Die Energieverteilung ist temperaturabhängig. S. hierzu S. 166.

Teilchen in der Nähe der Oberfläche können die Flüssigkeit verlassen, wenn ihre kinetische Energie ausreicht, die Anziehungskräfte zu überwinden. Sie wechseln in den Gasraum (Gasphase) über der Flüssigkeit über. Bei diesem Prozess wird der Flüssigkeit Energie in Form von Wärme entzogen (Verdunstungskälte). Den Vorgang nennt man **Verdampfen**. Den Druck, den die verdampften Teilchen z.B. gegen eine Gefäßwand, den Atmosphärendruck usw. ausüben, nennt man **Dampfdruck**. Diejenige Energie, die nötig ist, um **ein Mol** einer Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur zu verdampfen, heißt **molare Verdampfungswärme** bzw. **Verdampfungsenthalpie** (für  $p = \text{konst.}$ ). Kondensiert (verdichtet) sich umgekehrt Dampf zur flüssigen Phase, wird eine zahlenmäßig gleiche Wärmemenge wieder frei. Sie heißt dann **Kondensationsenthalpie** (für  $p = \text{konst.}$ ).

Je höher die Konzentration der Teilchen in der Gasphase wird, umso häufiger stoßen sie miteinander zusammen, kommen mit der Oberfläche der flüssigen Phase in Berührung und werden von ihr eingefangen.

Im Gleichgewichtszustand verlassen pro Zeiteinheit so viele Teilchen die Flüssigkeit, wie wieder kondensieren. Die Konzentration der Teilchen in der Gasphase (Dampfraum) ist konstant. Der Gasdruck, den die verdampfende Flüssigkeit dann besitzt, heißt **Sättigungsdampfdruck**.

Jede Flüssigkeit hat bei einer bestimmten Temperatur einen ganz bestimmten Dampfdruck. Er nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Änderung des Druckes in Abhängigkeit von der Temperatur zeigen die Dampfdruckkurven (Abb. 100).

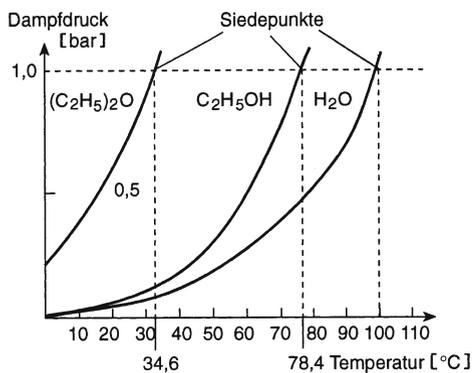


Abb. 100. Dampfdrücke von Wasser, Ethanol und Ether als Funktion der Temperatur

## Siedepunkt

Ist der Dampfdruck einer Flüssigkeit gleich dem Außendruck, so siedet die Flüssigkeit. Die zugehörige Temperatur heißt **Siedepunkt (Sdp.)** oder **Kochpunkt (Kp.)** der Flüssigkeit. **Der normale Siedepunkt einer Flüssigkeit entspricht der Temperatur, bei der der Dampfdruck gleich 1,013 bar ist (Atmosphärendruck, Abb. 100).** Die Temperatur einer siedenden Flüssigkeit bleibt — die nötige Energiezufuhr vorausgesetzt — konstant, bis die gesamte Flüssigkeit verdampft ist.

Definitionsgemäß ist der normale Siedepunkt von Wasser 100°C. Der Siedepunkt ist eine **spezifische Stoffkonstante** und kann als Reinheitskriterium benutzt werden.

Wird der Außendruck z.B. durch Evakuieren eines Gefäßes geringer, sinkt auch der Siedepunkt. Der Druck wird dann in mbar angegeben.

## Gefrierpunkt

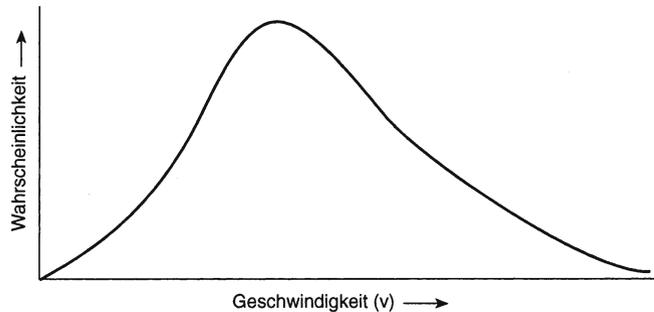
Kühlt man eine Flüssigkeit ab, so verlieren die Teilchen kinetische Energie. Wird ihre Geschwindigkeit so klein, dass sie durch Anziehungskräfte in einem Kristallgitter fixiert werden können, beginnt die Flüssigkeit zu gefrieren.

**Der normale Gefrierpunkt (auch Schmelzpunkt Schmp. oder Festpunkt Fp. genannt) einer Flüssigkeit entspricht der Temperatur, bei der sich flüssige und feste Phase bei einem Gesamtdruck von 1,013 bar im Gleichgewicht befinden.**

Die Temperatur eines Zweiphasensystems (flüssig/fest) bleibt so lange konstant, bis die gesamte Menge fest oder flüssig ist.

**Durchschnittsgeschwindigkeit von Atomen und Molekülen**

Atome und Moleküle von Gasen und Flüssigkeiten bewegen sich trotz gleicher Temperatur und gleicher Masse unterschiedlich schnell (Wärmebewegung, Brownsche Molekularbewegung). Die Teilchen (Atome, Moleküle) sind auf alle Raumrichtungen statistisch gleichmäßig verteilt. Die Geschwindigkeitsverteilung vieler Teilchen zeigt Geschwindigkeiten zwischen Null und Unendlich (Abb. 101). Die mathematische Formulierung dieses Sachverhalts wurde 1860 von *Maxwell* angegeben.



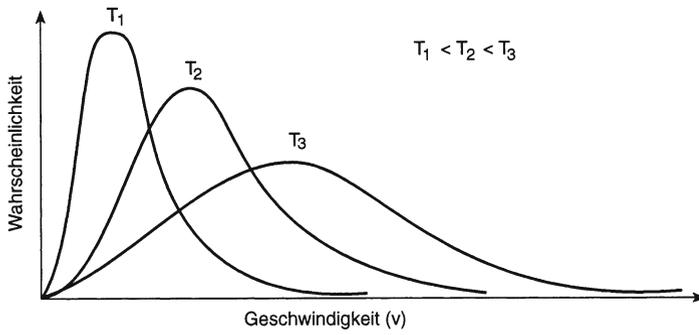
**Abb. 101.** Geschwindigkeitsverteilung von Teilchen bei der Temperatur T

Die Fläche unterhalb der Verteilungskurve gibt die Wahrscheinlichkeit an, Teilchen mit einer Geschwindigkeit zwischen  $v = 0$  und  $v = \infty$  zu finden.

Betrachtet man sehr viele Teilchen, so haben die meisten von ihnen eine mittlere Geschwindigkeit = Durchschnittsgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit der Teilchen hängt von der Temperatur ab (nicht vom Druck!). Erhöht man die Temperatur, erhalten mehr Teilchen eine höhere Geschwindigkeit. Die gesamte Geschwindigkeitsverteilungskurve verschiebt sich nach höheren Geschwindigkeiten, Abb. 102.

*Beachte:* Leichte Teilchen haben eine höhere Durchschnittsgeschwindigkeit als schwere Teilchen. *Beispiel:* Die Durchschnittsgeschwindigkeit für Wasserstoffgas ( $\text{H}_2$ -Teilchen) ist mit  $1760 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  bei  $20^\circ\text{C}$  viermal so groß wie diejenige von Sauerstoffgas ( $\text{O}_2$ -Teilchen).



**Abb. 102.** Geschwindigkeitsverteilung von Atomen oder Molekülen bei verschiedenen Temperaturen

# 8 Mehrstoffsysteme

## Lösungen

### Definition des Begriffs Phase

Unter einer **Phase** versteht man einen Substanzbereich, in dem die physikalischen und chemischen Eigenschaften homogen sind. Der Substanzbereich wird durch Grenzflächen, die Phasengrenzen, von anderen Bereichen abgetrennt. Zwischen zwei Phasen ändern sich verschiedene Eigenschaften sprunghaft.

*Beispiele für Phasen:* Wasser, Wasserdampf, Eis; Flüssigkeiten, die nicht miteinander mischbar sind, bilden ebenfalls Phasen, z.B. Wasser/Ether.

*Beachte:* Gase und Gasmischungen bilden nur eine Phase.

Zwei- und Mehrphasensysteme werden nach dem Aggregatzustand der homogenen Bestandteile unterschieden. *Beispiele:* Suspensionen, Emulsionen, Aerosole, fest-feste Gemische wie Granit etc.

### Zustandsdiagramme

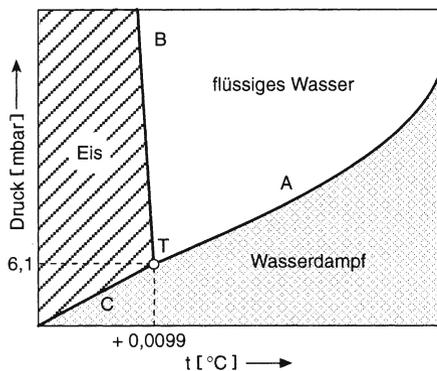
Eine graphische Darstellung, die alle Phasen und ihre Übergänge gleichzeitig wiedergibt, heißt **Phasendiagramm** oder **Zustandsdiagramm**.

Als Beispiel betrachten wir das Phasendiagramm des Wassers, Abb. 103.

*Auswertung des Diagramms:* Die drei Kurven A, B, C teilen den Druck- und Temperaturbereich in drei Gebiete. Innerhalb dieser Gebiete ist jeweils nur eine Phase beständig. Die Kurven sind eine Folge von Messpunkten, in denen jeweils zwei Phasen nebeneinander existieren. Die Koordinaten der Punkte sind der Druck und die Temperatur. In Punkt T existieren alle drei Phasen nebeneinander, sind also miteinander im Gleichgewicht. Dieser Punkt heißt daher **Tripelpunkt**.

Für Wasser liegt der Tripelpunkt bei einem Druck von 6,1 mbar und einer Temperatur von 0,0099°C.

Weitere Zustandsdiagramme finden sich auf den S. 103, 105, 107 und 185 ff.



**Abb. 103.** Zustandsdiagramm des Wassers (schematisch). A = Dampfdruckkurve (von Wasser); B = Schmelzkurve (von Eis); C = Sublimationskurve (Dampfdruckkurve von Eis); T = Tripelpunkt

### Gibbssche Phasenregel (1878)

Die Gibbssche Phasenregel (Phasengesetz) macht Aussagen allgemeiner Natur über solche heterogene Systeme, die sich im Gleichgewichtszustand (= energieärmster Zustand) befinden:

Addiert man zu der Zahl der Komponenten ( $K_o$ ) die Zahl 2, erhält man die Summe aus der Zahl der Phasen ( $Ph$ ) und der Freiheitsgrade ( $F$ ):

$$K_o + 2 = Ph + F \quad \text{oder} \quad F = K_o - Ph + 2$$

*Erläuterung:* Die Zahl der Komponenten ( $K_o$ ) ist die Zahl der unabhängigen Bestandteile (Stoffe), die zum Aufbau des Systems bzw. seiner Gleichgewichtszustände erforderlich sind und im Gleichgewichtszustand die Zusammensetzung jeder einzelnen Phase festlegen.

Die Zahl der Phasen ( $Ph$ ) ist die Zahl der physikalisch trennbaren Bestandteile des Systems.

Die Zahl der Freiheitsgrade (Freiheiten,  $F$ ) ist die Zahl der beliebig variierbaren Zustandsvariablen (Temperatur, Druck, Konzentration), über die man verfügen kann, um den Gleichgewichtszustand herzustellen.

*Beispiele für das Gibbssche Phasengesetz*

**1. Heterogenes System Wasser/Wasserdampf:** Zahl der Phasen ( $Ph$ ) = 2; Zahl der Komponenten ( $K_o$ ) = 1 (nämlich Wasser).

$$\text{Phasenregel: } 1 + 2 = 2 + F \quad \text{oder} \quad F = 1$$

Da 2 Phasen vorliegen, existiert nur ein Freiheitsgrad ( $F$ ). Das System heißt **univariant**.

Ein Freiheitsgrad bedeutet, dass man nur eine Zustandsgröße, z.B. die Temperatur unabhängig von anderen Zustandsvariablen verändern kann, ohne die Zahl der Phasen zu verändern. Der Druck ist jetzt durch den Sättigungsdampfdruck eindeutig festgelegt.

**2. System: Eis/Wasser/Dampf; Ph = 3; Ko = 1**

$$\text{Phasenregel: } 1 + 2 = 3 + F$$

Daraus folgt  $F = 0$ . Es existiert kein Freiheitsgrad. Das System heißt **nonvariant**. Die 3 Phasen können nur in einem Punkt im Gleichgewicht sein, den man **Tripelpunkt** nennt.

Variiert man z.B. am Tripelpunkt die Temperatur, so ist dies gleichbedeutend mit der Einführung eines Freiheitsgrades. Als Folge davon verschwindet bei Temperaturerhöhung die feste Phase (Eis) und bei Temperaturniedrigung die flüssige Phase (Wasser).

**3. System: Wasserdampf; Ph = 1; Ko = 1**

$$\text{Phasenregel: } 1 + 2 = 1 + F; \quad F = 2$$

Das System heißt **divariant**, denn Druck und Temperatur können unabhängig voneinander variiert werden. (*Beachte:* Die Konzentration ist durch den Druck bestimmt:  $p = c \cdot R \cdot T$ )

## Mehrstoffsysteme

Mehrstoffsysteme können homogen oder heterogen sein.

**Heterogene** (uneinheitliche) Gemische besitzen eine variable Zusammensetzung aus homogenen (einheitlichen) Stoffen. Sie können durch physikalische Methoden in die homogenen Bestandteile zerlegt werden.

**Homogene** Stoffe liegen dann vor, wenn man keine Uneinheitlichkeit erkennen kann. Homogene Stoffe werden auch als **Phasen** bezeichnet; heterogene Stoffe sind demnach mehrphasige Systeme (zu dem Begriff System s. S. 235).

**Homogene Stoffe** können Lösungen (homogene Gemische) aus Reinsubstanzen oder bereits Reinsubstanzen selbst sein (z.B. Wasser, Kohlenstoff). Der Begriff Lösung ist hier sehr weit gefasst. Es gibt flüssige Lösungen (z.B. Natriumchlorid in Wasser gelöst), feste Lösungen (z.B. Metalllegierungen), gasförmige Lösungen (z.B. Luft). Der in einer Lösung überwiegend vorhandene Bestandteil heißt *Lösemittel*. Die anderen Komponenten sind die *gelösten Stoffe*.

**Homogene Gemische** lassen sich durch physikalische Methoden in die reinen Stoffe zerlegen. *Beispiel:* Eine klare Lösung von Natriumchlorid in Wasser kann man in die Komponenten Wasser und festes Natriumchlorid trennen, wenn man das Wasser verdampft und den Wasserdampf wieder verdichtet (kondensiert).

**Ein reiner Stoff (Reinsubstanz) ist dadurch charakterisiert, dass jeder Teil der Substanz die gleichen unveränderlichen Eigenschaften und die gleiche Zusammensetzung hat.** *Beispiel:* Wasser.

Die Entscheidung darüber, ob Reinsubstanzen, reine Verbindungen oder reine Elemente vorliegen, kann man aufgrund von **Reinheitskriterien** treffen.

Reine Substanzen, Verbindungen und Elemente haben ganz bestimmte, nur für sie charakteristische Eigenschaften, z.B. Emissions- und Absorptionsspektren, Siedepunkt, Schmelzpunkt, chromatographische Daten und Brechungsindex.

## Lösungen

Sehr viele Stoffe lösen sich in Flüssigkeiten ohne chemische Reaktion: Es entstehen **Lösungen**. Ist in einer Lösung der aufgelöste Stoff so weitgehend verteilt, dass von ihm nur noch Einzelteilchen (Atome, Ionen, Moleküle) in der als Lösemittel dienenden Flüssigkeit vorliegen, handelt es sich um „echte“ **Lösungen**. Die Größenordnung der Teilchen liegt zwischen 0,1 und 3 nm. Sie sind daher unsichtbar und befinden sich in lebhafter *Brownscher Bewegung* (s. S. 175). Die Teilchen des gelösten Stoffes erteilen der Lösung einen osmotischen Druck, verursachen eine Dampfdruckerniedrigung und als Folge davon eine Schmelzpunktniedrigung und Siedepunkterhöhung gegenüber dem reinen Lösemittel. Daneben gibt es die **kolloidalen Lösungen**. Dort ist die Größenordnung der Teilchen 10 - 100 nm, s. hierzu S. 188.

### Eigenschaften von Lösemitteln (Lösungsmitteln)

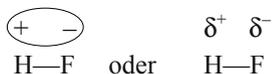
**Lösemittel heißt die in einer Lösung überwiegend vorhandene Komponente. Man unterscheidet polare und unpolare Lösemittel.**

Das wichtigste **polare** Lösemittel ist das **Wasser**. Es ist ein bekanntes Beispiel für ein mehratomiges Molekül mit einem Dipolmoment. Ein Molekül ist dann ein **Dipol** und besitzt ein Dipolmoment, wenn es aus Atomen verschieden großer Elektronegativität aufgebaut ist, **und** wenn die Ladungsschwerpunkte der positiven und der negativen Ladungen nicht zusammenfallen (Ladungsasymmetrie). Der Grad der Unsymmetrie der Ladungsverteilung äußert sich im (elektrischen) **Dipolmoment**  $\mu$ .  $\mu$  ist das Produkt aus Ladung  $e$  und Abstand  $r$  der Ladungsschwerpunkte:  $\mu = e \cdot r$ . Einheit: Debye D;  $1 \text{ D} = 0,33 \cdot 10^{-27} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}$ .

Je polarer eine Bindung ist, umso größer ist ihr Dipolmoment. Unpolare Moleküle wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{N}_2$  besitzen kein Dipolmoment.

*Beispiele für Moleküle mit einem Dipolmoment:*

Ein **zwei**atomiges Dipolmolekül ist z.B. oberhalb  $90^\circ\text{C}$  das Fluorwasserstoff-Molekül HF:



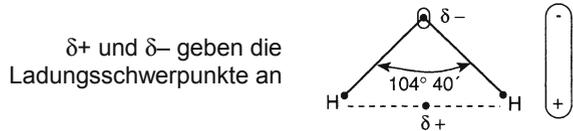
Andere Beispiele sind:



Enthält ein Molekül Mehrfachbindungen, ist die Abschätzung des Dipolmoments nicht mehr einfach. *Beispiel:* Kohlenmonoxid. Es besitzt ein sehr kleines Dipolmoment. Der positive Pol liegt beim O-Atom:  $|\overset{-}{\text{C}} \equiv \overset{+}{\text{O}}|$ .

Besitzt ein Molekül *mehrere* polare Atombindungen, setzt sich das Gesamtdipolmoment des Moleküls — in erster Näherung — als **Vektorsumme** aus den Einzeldipolmomenten jeder Bindung zusammen.

Im **Wassermolekül** sind beide O–H-Bindungen polarisiert. Das Sauerstoffatom besitzt eine negative und die Wasserstoffatome eine positive Teilladung (**Parti-allladung**). Das Wassermolekül hat beim Sauerstoff einen negativen Pol und auf der Seite der Wasserstoffatome einen positiven Pol.



**Abb. 104.** Wasser als Beispiel eines elektrischen Dipols

Am Beispiel des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls wird auch deutlich, welche Bedeutung die räumliche Anordnung der Bindungen für die Größe des Dipolmoments besitzt. Ein linear gebautes  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül hätte kein Dipolmoment, weil die Ladungsschwerpunkte zusammenfallen.

Flüssigkeiten aus Dipolmolekülen besitzen eine große **Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$** .  $\epsilon$  ist ein Maß dafür, wie sehr die Stärke eines elektrischen Feldes zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Teilchen durch die betreffende Substanz verringert wird; d.h. die Coulombsche Anziehungskraft  $K$  ist für zwei entgegengesetzt geladene Ionen um den  $\epsilon$ -ten Teil vermindert:

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{\epsilon \cdot r^2}$$

( $\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante des Vakuums) (s. hierzu S. 68)

Beachte:  $\epsilon$  ist temperaturabhängig.

*Beispiele für polare Lösemittel mit den Werten für  $\epsilon$  sind:*

**H<sub>2</sub>O:** 80,2/20°C; n-Hexan: 1,89/20°C; Cyclohexan: 2,0/20°C; Benzol: 2,3/20°C; Xylol: ca. 2,4/25°C; Diethylether: 4,3/20°C; Eisessig: 6,15/20°C; Tetrahydrofuran: 7,4/20°C; Dichlormethan: 9,1/20°C; flüss.  $\text{NH}_3$ : 17,0/–33°C; Ethanol: 24,3/25°C; Methanol: 32,6/20°C; Nitrobenzol: 34,8/20°C; Nitromethan: 35,9/30°C; Acetonitril: 37,5/20°C; Ethylenglycol: 37,7/25°C; Dimethylsulfoxid: 48,9/20°C; Ameisensäure: 58,5/16°C; N-Methylformamid: 182/25°C.

Die polaren Lösemittel lösen hauptsächlich Stoffe mit **hydrophilen** (wasserfreundlichen) Gruppen wie –OH, –COOH und –OR. Unpolare Moleküle, z.B. Kohlen-

wasserstoff-Moleküle wie  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3$ , sind in polaren Lösemitteln nahezu unlöslich und werden **hydrophob** (wasserfürchtend) genannt. Diese Substanzen lösen sich jedoch in **unpolaren** Lösemitteln. Dazu gehören u.a. Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Petrolether, und Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ).

Bisweilen nennt man Kohlenwasserstoffe auch **lipophil** (fettliebend), weil sie sich in Fetten lösen und umgekehrt.

Die Erscheinung, dass sich Verbindungen in Substanzen von ähnlicher Struktur lösen, war bereits den Alchimisten bekannt: *similia similibus solvuntur* (Ähnliches löst sich in Ähnlichem).

## Echte Lösungen

### Lösungsvorgänge

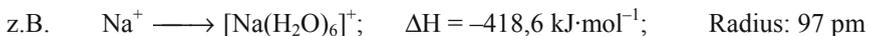
Die Löslichkeit eines Stoffes in einer Flüssigkeit hängt von der Änderung der Freien Enthalpie des betrachteten Systems ab, die mit dem Lösungsvorgang verbunden ist (s. S. 244):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

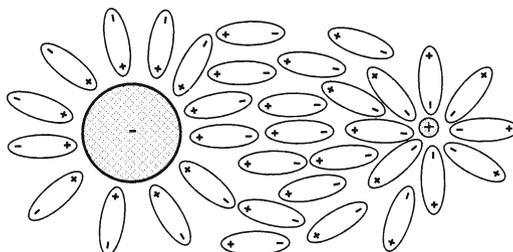
**Polare Substanzen.** Polare Substanzen sind entweder aus Ionen aufgebaut oder besitzen eine polarisierte Elektronenpaarbindung.

*Betrachten wir als Beispiel die Lösung von einem Natriumchloridkristall in Wasser:* Die Wasserdipole lagern sich mit ihren Ladungsschwerpunkten an der Kristalloberfläche an entgegengesetzt geladene Ionen an (Abb. 105). Hierbei werden die Ionen aus dem Gitterverband herausgelöst. Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  des Wassers ist ca. 80, d.h. die Coulombsche Anziehungskraft ist in Wasser nur noch  $1/80$  der Coulomb-Kraft im Ionenkristall. Die Wassermoleküle umhüllen die herausgelösten Ionen (Hydrathülle, allgemein Solvathülle). Man sagt, das Ion ist **hydratisiert** (allgemein: **solvatisiert**). Der Vorgang ist mit einer Energieänderung verbunden. Sie heißt im Falle des Wassers **Hydrationsenergie bzw. -enthalpie** und allgemein **Solvationsenergie bzw. -enthalpie** (manchmal auch Hydratations- und Solvatationsenthalpie). Sie entspricht dem  $\Delta H$  in der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung. Über Enthalpie, Gibbs-Helmholtzsche Gleichung s. S. 244.

*Die Solvationsenthalpie hängt von der Ladungskonzentration der Ionen ab*, d.h. sie ist der Ionenladung direkt und dem Ionenradius umgekehrt proportional. Für gleich hoch geladene Ionen nimmt sie mit wachsendem Radius ab. Kleine hochgeladene Kationen und Anionen sind demnach stark solvatisiert:



**Ionen sind in Wasser stets mit einer Hydrathülle umgeben** (Aqua-Komplexe). Die Solvationsenthalpie ist weiter abhängig von der Polarität des Lösemittels und sie ist der Temperatur umgekehrt proportional.



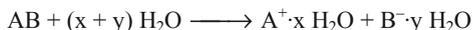
**Abb. 105.** Schematische Darstellung solvatisierter Ionen

Ist die Solvationsenthalpie  $\Delta H$  größer als die Gitterenergie  $U_G$  (s. S. 69), so ist der Lösungsvorgang **exotherm**, d.h. es wird Wärme frei (Lösungswärme, Lösungsenthalpie) und  $\Delta H$  ist negativ. *Beispiel:*  $MgCl_2$ ,  $AgF$ . Ist die Solvationsenthalpie kleiner als die Gitterenergie, wird Energie verbraucht. Da sie der Umgebung entzogen wird, kühlt sich die Lösung ab. Der Lösungsprozess ist **endotherm** (*Beispiel:*  $NH_4Cl$  in Wasser). Aus der Definitionsgleichung der Änderung der Freien Enthalpie geht hervor, dass die Freiwilligkeit des Lösungsvorganges auch von der Entropie bestimmt wird.

Im Allgemeinen nimmt bei einem Lösungsvorgang die Entropie zu, denn aus dem hochgeordneten Zustand im Kristall wird der weniger geordnete Zustand der Lösung. Die Entropie ist daher meist positiv. Eine große Entropiezunahme kann dazu führen, dass ein endothermer Vorgang, wie z.B. das Auflösen von  $NH_4Cl$  in Wasser, freiwillig abläuft.

In einigen Fällen kommt es auch zu einer Entropieabnahme beim Lösungsprozess, und zwar dann, wenn die Hydrathülle einen höheren Ordnungszustand darstellt als der Kristall (*Beispiel:*  $MgCl_2$  in Wasser).

**Tabelle 17.** Zusammenhang zwischen  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  und  $T \cdot \Delta S$  beim Lösen einiger Ionenverbindungen ( $T = 25^\circ C$ ). Lösungsvorgang:



Verbindungen	$\Delta H$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$T \cdot \Delta S$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
BaSO <sub>4</sub>	+ 19,4	-30,6	+50
NaCl	+3,6	+12,8	-9,2
AgF	-20,3	-5,8	-14,5
AgCl	+65,3	+9,6	+55,7
AgBr	+84,5	+14,1	+70,4
AgI	+112,4	+20,7	+91,7
AlF <sub>3</sub>	-210,8	-129,3	-81,5
MgCl <sub>2</sub>	-155,1	-29,0	-129,8
NH <sub>4</sub> Cl	+15,1	+21,8	-6,7

## Löslichkeit

In allen Fällen stellt sich bei einem Lösungsvorgang in einer gegebenen Lösemittelmenge ein Gleichgewicht ein; d.h. jeder Stoff hat eine spezifische **maximale Löslichkeit**. Die Löslichkeit ist in Tabellenwerken meist in mol/kg Lösung und g/100 g Lösemittel (H<sub>2</sub>O) für eine bestimmte Temperatur angegeben. *Beispiel:* AgNO<sub>3</sub>: 4,02 mol/kg Lösung oder 215,3 g/100g H<sub>2</sub>O bei 20°C.

Bei Elektrolyten ist die Löslichkeit  $c$  durch die Größe des Löslichkeitsproduktes  $L_p$  gegeben (vgl. S. 269). *Beispiel:* BaSO<sub>4</sub>.

$$c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = L_{p\text{BaSO}_4}$$

Da aus BaSO<sub>4</sub> beim Lösen gleichviel Ba<sup>2+</sup>-Ionen und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen entstehen, ist  $c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-})$  oder  $c(\text{Ba}^{2+})^2 = 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ .  $c(\text{Ba}^{2+}) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Daraus ergibt sich eine Löslichkeit von  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2,33 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  BaSO<sub>4</sub>.

Für größenordnungsmäßige Berechnungen der molaren Löslichkeit  $c$  eines Elektrolyten A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> eignet sich folgende allgemeine Beziehung:

$$c_{\text{A}_m\text{B}_n} = \sqrt[m+n]{\frac{L_{p\text{A}_m\text{B}_n}}{m^m \cdot n^n}}$$

$$c_{\text{A}_m\text{B}_n} = \text{molare Löslichkeit der Substanz A}_m\text{B}_n \text{ in mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

*Beispiele:*

### 1:1-Elektrolyt:

$$\begin{aligned} \text{AgCl: } L_{p\text{AgCl}} &= 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \\ c_{\text{AgCl}} &= 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

### 2:1-Elektrolyt:

$$\begin{aligned} \text{Mg(OH)}_2: L_{p\text{Mg(OH)}_2} &= 10^{-12} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3} \\ c_{\text{Mg(OH)}_2} &= 10^{-4,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

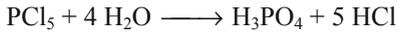
Den Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit beschreibt die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung. Dort sind Temperatur und Entropieänderung direkt miteinander verknüpft; d.h. mit der Temperatur ändert sich der Einfluss des Entropiegliedes **T · ΔS**.

**Lösen unpolarer Substanzen.** Wird ein unpolarer Stoff in einem unpolaren Lösemittel gelöst, so wird der Lösungsvorgang außer von zwischenmolekularen Wechselwirkungen hauptsächlich von dem Entropieglied bestimmt:

$$\Delta G = -T \cdot \Delta S$$

### Chemische Reaktionen bei Lösungsvorgängen

Häufig werden beim Lösen von Substanzen in Lösemitteln chemische Reaktionen beobachtet. Die Substanzen sind dann in diesen Lösemitteln nicht unzerstört löslich. Zum Beispiel löst sich Phosphorpentachlorid ( $\text{PCl}_5$ ) in Wasser unter Bildung von Orthophosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) und Chlorwasserstoff ( $\text{HCl}$ ):



Diese Reaktion, die zur Zerstörung des  $\text{PCl}_5$ -Moleküls führt, wobei kovalente P-Cl-Bindungen gelöst werden, nennt man *Hydrolyse*.

**Allgemein:** Als *Hydrolyse* bezeichnet man die Umsetzung von Verbindungen mit Wasser als Reaktionspartner.

### Verhalten und Eigenschaften von Lösungen

#### I. Lösungen von nichtflüchtigen Substanzen

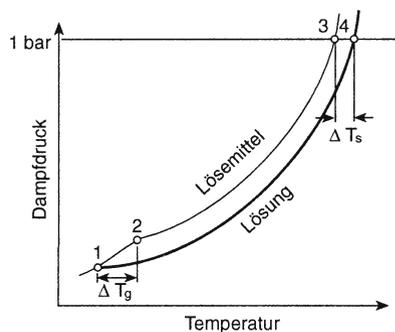
##### 1) Dampfdruckerniedrigung über einer Lösung

Der Dampfdruck über einer Lösung ist bei gegebener Temperatur kleiner als der Dampfdruck über dem reinen Lösemittel. *Je konzentrierter die Lösung, desto größer ist die Dampfdruckerniedrigung (-depression)  $\Delta p$ .* (Abb. 106)

Es gilt das *Raoult'sche Gesetz*:

$$\Delta p = E \cdot n \quad (\text{für sehr verdünnte Lösungen})$$

$n$  ist die Anzahl der in einer gegebenen Menge Flüssigkeit gelösten Mole des Stoffes (Konzentration).  $n \cdot N_A$  ist die Zahl der gelösten Teilchen. (*Beachte:* Elektrolyte ergeben mehr als  $N_A$ -Teilchen pro Mol; so gibt 1 Mol NaCl insgesamt



**Abb. 106.** Dampfdruckkurve einer Lösung und des reinen Lösemittels ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

- 1 = Schmelzpunkt der Lösung;
- 2 = Schmelzpunkt des reinen Lösemittels;
- 3 = Siedepunkt des reinen Lösemittels;
- 4 = Siedepunkt der Lösung

$N_A \cdot \text{Na}^+$ -Ionen +  $N_A \cdot \text{Cl}^-$ -Ionen,  $\Delta p = 2 E \cdot n_{\text{NaCl}}$ ).  $n$  wird immer auf 1000 g Lösemittel bezogen.  $E$  ist ein Proportionalitätsfaktor und heißt **molale Dampfdruckerniedrigung**. Diese ist gleich  $\Delta p$ , wenn in 1000 g Lösemittel 1 Mol Stoff gelöst wird.

Bei Verwendung des Stoffmengenanteils (Molenbruchs) (s. S. 59) gilt: Die Dampfdruckerniedrigung  $\Delta p$  ist gleich dem Produkt aus dem Dampfdruck  $p_0$  des reinen Lösemittels und dem Stoffmengenanteil  $x_2$  des gelösten Stoffes:

$$\Delta p = x_2 \cdot p_0 \quad (\text{für verdünnte Lösungen})$$

*Der Dampfdruckerniedrigung entspricht eine Siedepunktserhöhung und eine Gefrierpunktserniedrigung.*

## 2) Siedepunktserhöhung

Lösungen haben einen höheren Siedepunkt als das reine Lösemittel. Für die Siedepunktserhöhung  $\Delta T_s$  gilt:

$$\Delta T_s = E_s \cdot n \quad (E_s = \text{molale Siedepunktserhöhung})$$

## 3) Gefrierpunktserniedrigung

Lösungen haben einen tieferen Gefrierpunkt als das reine Lösemittel. Für die Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta T_g$  gilt:

$$\Delta T_g = E_g \cdot n \quad (E_g = \text{molale Gefrierpunktserniedrigung})$$

### Beispiele für $E_s$ und $E_g$ [ in Kelvin]

Substanz	$E_s$	$E_g$
Wasser	0,515	1,853
Methanol	0,84	
Ethanol	1,20	
Benzol	2,57	5,10
Eisessig	3,07	3,9

*Beachte:* Auf der Gefrierpunktserniedrigung beruht die Anwendung der Auftausalze für vereiste Straßen und die Verwendung einer Eis/Kochsalz-Mischung als Kältemischung ( $-21^\circ\text{C}$ ).

## Diffusion in Lösung

Bestehen in einer Lösung Konzentrationsunterschiede, so führt die Wärmebewegung der gelösten Teilchen dazu, dass sich etwaige Konzentrationsunterschiede allmählich ausgleichen. Dieser Konzentrationsausgleich heißt **Diffusion**. Die einzelnen Komponenten einer Lösung verteilen sich in dem gesamten zur Verfüg-

gung stehenden Lösungsvolumen völlig gleichmäßig. Der Vorgang ist mit einer Entropiezunahme verbunden. Infolge stärkerer Wechselwirkungskräfte zwischen den Komponenten einer Lösung ist die Diffusionsgeschwindigkeit in Lösungen geringer als in Gasen.

## Osmose

Trennt man z.B. in einer Versuchsanordnung, wie in Abb. 107 angegeben (Pfeffersche Zelle), eine Lösung und reines Lösemittel durch eine Membran, die nur für die Lösemittelteilchen durchlässig ist (halbdurchlässige = semipermeable Wand), so diffundieren Lösemittelteilchen in die Lösung und verdünnen diese. (Zunahme der Entropie des Systems s. S. 242). Diesen Vorgang nennt man **Osmose**.

Durch Osmose vergrößert sich die Lösungsmenge und die Lösung steigt so lange in dem Steigrohr hoch, bis der hydrostatische Druck der Flüssigkeitssäule dem „Überdruck“ in der Lösung gleich ist. Der durch Osmose in einer Lösung entstehende Druck heißt **osmotischer Druck** ( $\pi$ ). Er ist ein Maß für das Bestreben einer Lösung, sich in möglichst viel Lösemittel zu verteilen. Formelmäßige Wiedergabe (*van't Hoff*, 1886):

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{oder mit } c = n/V: \quad \pi = c \cdot R \cdot T$$

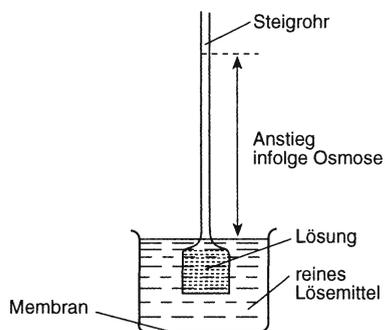
(V = Volumen)

**Der osmotische Druck ist direkt proportional der Teilchenzahl, d.h. der molaren Konzentration  $c$  des gelösten Stoffes ( $c = n/V$ ) und der Temperatur  $T$ .**

**Der osmotische Druck ist unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes:**

1 mol irgendeines Nichtelektrolyten hat bei 0°C in 22,414 Liter Wasser einen osmotischen Druck von 1,013 bar. Elektrolyte, die in zwei Teilchen zerfallen wie NaCl, haben den zweifachen osmotischen Druck einer gleichkonzentrierten, undissoziierten Substanz.

Das **van't Hoffsche Gesetz der Osmose** gilt streng nur im Konzentrationsbereich bis  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Bei größeren Konzentrationen verringern Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen den berechneten osmotischen Druck.



**Abb. 107.** Anordnung zum Nachweis des osmotischen Drucks

Lösungen verschiedener Zusammensetzung, die den gleichen osmotischen Druck verursachen, heißen **isotonische Lösungen**. Die physiologische Kochsalzlösung (0,9 % NaCl) hat den gleichen osmotischen Druck wie Blut. Sie ist blutisotonisch. (Hypertonische Lösungen haben einen höheren osmotischen Druck und hypotonische Lösungen einen tieferen osmotischen Druck als eine Bezugslösung.)

**Äquimolare Lösungen verschiedener Nichtelektrolyte zeigen unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes den gleichen osmotischen Druck, die gleiche Dampfdruckerniedrigung und somit die gleiche Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung.**

*Beispiel:* 1 Liter Wasser enthält ein Mol irgendeines Nichtelektrolyten gelöst. Diese Lösung hat bei 0°C den osmotischen Druck 22,69 bar. Sie gefriert um 1,86°C tiefer und siedet um 0,52°C höher als reines Wasser.

Das Raoult'sche Gesetz ist auch die Grundlage für mehrere Methoden zur Bestimmung der Molmasse, z.B. Kryoskopie, Ebullioskopie, osmometrische Bestimmungsverfahren.

## Dialyse

Die **Dialyse** ist ein physikalisches Verfahren zur Trennung gelöster niedermolekularer von makromolekularen oder kolloiden Stoffen. Sie beruht darauf, dass makromolekulare oder kolloiddisperse (10 - 100 nm) Substanzen nicht oder nur schwer durch halbdurchlässige Membranen („Ultrafilter“, tierische, pflanzliche oder künstliche Membranen) diffundieren.

Die **Dialysegeschwindigkeit**  $v$ , d.h. die Abnahme der Konzentration des durch die Membran diffundierenden molekulardispers (0,1 - 3 nm) gelösten Stoffes pro Zeiteinheit ( $v = -dc/dt$ ), ist in jedem Augenblick der Dialyse der gerade vorhandenen Konzentration  $c$  proportional:

$$v = \lambda \cdot c$$

$\lambda$  heißt **Dialysekoeffizient**. Er hat bei gegebenen Bedingungen (Temperatur, Flächengröße der Membran, Schichthöhe der Lösung, Konzentrationsunterschied auf beiden Seiten der Membran) für jeden gelösten Stoff einen charakteristischen Wert.

Für zwei Stoffe A und B mit der Molekülmasse  $M_A$  bzw.  $M_B$  gilt die Beziehung:

$$\frac{\lambda_A}{\lambda_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

Abb. 108 zeigt einen einfachen Dialyseapparat (Dialysator).

Die echt gelösten (molekulardispersen) Teilchen diffundieren unter dem Einfluss der Brownschen Molekularbewegung durch die Membran und werden von dem strömenden Außenwasser abgeführt.

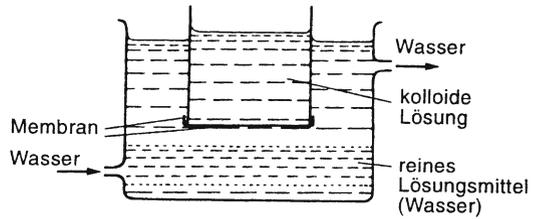


Abb. 108

Die Dialyse hat u.a. in der Chemie, Pharmazie und Medizin eine große Bedeutung als Reinigungsverfahren hochmolekularer Stoffe. So werden beispielsweise hochmolekulare Eiweißlösungen durch Dialyse gereinigt und in Einzelfractionen aufgetrennt (Enzymchemie).

Auch im menschlichen Organismus spielen Dialysevorgänge eine wichtige Rolle. Ionen und kleinere Moleküle gelangen aus dem Blut in die Gewebsflüssigkeiten, während die kolloidalen Bestandteile des Blutes innerhalb des Kapillarsystems verbleiben. Ein weiteres Anwendungsbeispiel ist die künstliche Niere. Mit ihr werden unerwünschte niedermolekulare Stoffe mittels einer Membran aus dem Blut entfernt.

## Lösungsgleichgewichte

Man spricht von einem Lösungsgleichgewicht, wenn sich bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen ein Gleichgewicht einstellt. Man unterscheidet *drei Fälle*:

### 1. Verteilung zwischen zwei nichtmischbaren flüssigen Phasen

Nach dem **Nernstschen Verteilungssatz** ist das Verhältnis der Konzentrationen eines Stoffes, der sich zwischen zwei Phasen verteilt, im Gleichgewichtszustand konstant. Bedingung ist: konstante Temperatur und gleicher Molekularzustand in beiden Phasen. *Beispiel*: Verteilt sich ein Stoff physikalisch zwischen den Phasen a und b, so gilt im Gleichgewicht:

$$\frac{c_{\text{Phase a}}}{c_{\text{Phase b}}} = k$$

Die Konstante **k** heißt *Verteilungskoeffizient*. Der Verteilungssatz spielt bei der Trennung von Substanzgemischen eine große Rolle. Weiß man z.B., dass eine Verbindung X den Wert  $k = 1$  für ein Wasser-Ether-Gemisch hat, so ergibt sich daraus, dass bei einmaligem Ausschütteln von 50 ml Lösung mit 50 ml Ether nur noch 50 % der ursprünglichen Menge von X in der wässrigen Lösung vorhanden sind.

## 2. Verteilung zwischen einer Gasphase und der Lösung

Für die Konzentration eines gelösten Gases in einer Flüssigkeit gilt das sog. **Henry-Daltonsche Gesetz**. Es geht aus dem Nernstschen Verteilungssatz hervor. Ersetzt man darin die Konzentration eines Stoffes in der Gasphase durch den Druck ( $c = p/RT$ ), dann ergibt sich:

$$\frac{c_{\text{Gas}}}{c_{\text{Lösung}}} = k_1 \quad \text{oder} \quad \frac{p_{\text{Gas}}}{c_{\text{Lösung}}} = k_2$$

Die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit hängt also bei gegebener Temperatur vom Partialdruck des Gases in dem über der Lösung befindlichen Gasraum ab. Der Proportionalitätsfaktor **k** heißt **Löslichkeitskoeffizient** (Absorptionskoeffizient).

Für die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur gilt: Die Konzentration eines Gases in einer Flüssigkeit ist der Temperatur umgekehrt proportional. *Beispiel*: Seltersflasche.

## 3. Verteilung zwischen einer festen Phase und der Lösung

S. hierzu S. 105.

## Elektrolytlösungen

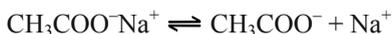
### Elektrolytische Dissoziation

Zerfällt ein Stoff in wässriger Lösung oder in der Schmelze mehr oder weniger vollständig in Ionen, sagt man, er dissoziiert. Der Vorgang heißt **elektrolytische Dissoziation** und der Stoff **Elektrolyt**. Lösungen und Schmelzen von Elektrolyten leiten den elektrischen Strom durch Ionenwanderung. Dabei wandern die positiv geladenen Ionen zur Kathode (Kationen) und die negativ geladenen Ionen zur Anode (Anionen). **Lösungen** bzw. **Schmelzen von Elektrolyten** heißen zum Unterschied zu den Metallen (Leiter erster Art) **Leiter „zweiter Art“ (= Ionenleiter)**.

Für Elektrolyte gilt das Gesetz der Elektroneutralität:

*In allen Systemen (Ionenverbindungen, Lösungen) ist die Summe der positiven Ladungen gleich der Summe der negativen Ladungen.*

Als *Beispiel* betrachten wir die Dissoziation von Natriumacetat, dem Natriumsalz der Essigsäure.  $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$ :



Wenden wir das Massenwirkungsgesetz (s. S. 264) an, ergibt sich:

$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{Na}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+)} = K$$

**K** heißt **Dissoziationskonstante**. Ihre Größe ist ein Maß für die Stärke des Elektrolyten.

Häufig benutzt wird auch der **Dissoziationsgrad  $\alpha$** :

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration dissoziierter Substanz}}{\text{Konzentration gelöster Substanz vor der Dissoziation}}$$

Man gibt  $\alpha$  entweder in Bruchteilen von 1 (z.B. 0,5) oder in Prozenten (z.B. 50 %) an.  $\alpha$  multipliziert mit 100 ergibt in Prozent den Bruchteil der dissoziierten Substanz. *Beispiel:*  $\alpha = 0,5$  oder  $1/2$  bedeutet: 50 % ist dissoziiert.

Je nach der Größe von **K** bzw.  $\alpha$  unterscheidet man starke und schwache Elektrolyte.

**Starke Elektrolyte** sind zu fast 100 % dissoziiert, d.h.  $\alpha$  ist etwa gleich 1 ( $\alpha \approx 1$ ). *Beispiele:* starke Säuren wie die Mineralsäuren HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usw.; starke Basen wie Natriumhydroxid (NaOH), Kaliumhydroxid (KOH); typische Salze wie die Alkali- und Erdalkalihalogenide.

**Schwache Elektrolyte** sind nur wenig dissoziiert (< 10 %). Für sie ist  $\alpha$  sehr viel kleiner als 1 ( $\alpha \ll 1$ ). *Beispiele:* die meisten organischen Säuren.

**Echte Elektrolyte** sind bereits in festem Zustand aus Ionen aufgebaut. *Beispiel:* NaCl.

**Potentielle Elektrolyte** dissoziieren bei der Reaktion z.B. mit dem Lösemittel. *Beispiel:*  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ .

**Mehrstufig dissoziierende Elektrolyte** können in mehreren Stufen dissoziieren. *Beispiele* hierfür sind Orthophosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), Kohlensäure (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), s. S. 219.

## Ostwaldsches Verdünnungsgesetz

Betrachten wir die Dissoziation von CH<sub>3</sub>COOH und bezeichnen die CH<sub>3</sub>COOH-Konzentration vor der Dissoziation mit  $c$ , dann ist  $\alpha \cdot c$  die Menge der dissoziierten Substanz und  $(1 - \alpha) \cdot c$  die Menge an undissoziierter CH<sub>3</sub>COOH im Gleichgewicht. Wir schreiben nun für die Dissoziation das MWG und ersetzen die Ionenkonzentrationen durch die neuen Konzentrationsangaben:

$$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}^+; \quad c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = c(\text{H}^+) \\ \frac{c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = K_c$$

Mit  $(1 - \alpha) \cdot c$  für  $c(\text{CH}_3\text{COOH})$  und  $\alpha \cdot c$  für  $c(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$  und  $c(\text{H}^+)$  ergibt sich:

$$\frac{\alpha \cdot c \cdot \alpha \cdot c}{(1 - \alpha) \cdot c} = \frac{\alpha^2 \cdot c^2}{(1 - \alpha) \cdot c} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = K_c$$

Die fettgedruckte Gleichung ist bekannt als das **Ostwaldsche Verdünnungsgesetz** (gilt streng nur für schwache Elektrolyte).

Aus dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz geht hervor: *Bei abnehmender Konzentration  $c$ , d.h. zunehmender Verdünnung, nimmt der Dissoziationsgrad  $\alpha$  zu.*

Der Wert für  $\alpha$  nähert sich bei unendlicher Verdünnung dem Wert 1. Daraus folgt: Selbst schwache Elektrolyte, wie z.B. Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), dissoziieren bei hinreichender Verdünnung praktisch vollständig.

*Beachte:*  $\alpha$  ist temperaturabhängig und nimmt mit steigender Temperatur zu.

### **Elektrodenprozesse** (s. auch Kap. 9)

Taucht man in eine Elektrolytlösung oder Elektrolytschmelze zwei Elektroden (z.B. Platinbleche) und verbindet diese mit einer Stromquelle geeigneter Stärke, so wandern die positiven Ionen (Kationen) an die Kathode (negativ polarisierte Elektrode) und die negativen Ionen (Anionen) an die Anode (positiv polarisierte Elektrode). Der Vorgang heißt **Elektrophorese**.

Bei genügend starker Polarisierung der Elektroden können Kationen Elektronen von der Kathode abziehen und sich entladen. Sie werden reduziert. An der Anode können Anionen ihre Überschussladung (Elektronen) abgeben und sich ebenfalls entladen. Sie werden oxidiert. Einen solchen Vorgang nennt man **Elektrolyse**.

*Elektrolyse heißt die Gesamtheit der chemischen Veränderungen (Oxidation, Reduktion, Zersetzung) einer Substanz beim Hindurchfließen eines elektrischen Gleichstroms.*

*Beachte:* An der Kathode erfolgen Reduktionen, an der Anode Oxidationen.

Für die Elektrolyse einer Substanz ist eine bestimmte Mindestspannung zwischen den Elektroden erforderlich. Sie heißt **Zersetzungsspannung**. Für einfache, bekannte Beispiele kann man den theoretischen Wert der Zersetzungsspannung der Differenz der Normalpotentiale aus der Spannungsreihe entnehmen (s. S. 198). Bisweilen sorgen besondere Widerstände für eine anomale Erhöhung der theoretischen Zersetzungsspannung. Man spricht dann von einer sog. **Überspannung**. Besonders häufig werden Überspannungen beobachtet, wenn bei der Elektrolyse Gase entstehen, die dann die Elektrodenoberfläche bedecken und die Elektrodenreaktion kinetisch hemmen.

### **Beispiele für Elektrolysen**

1) Elektrolyse einer **wässrigen** Natriumchlorid-Lösung (Abb. 109) (**Chloralkalielektrolyse**)

In einer wässrigen Lösung von NaCl liegen hydratisierte  $\text{Na}^+$ -Kationen und  $\text{Cl}^-$ -Anionen vor.

#### a) „**Diaphragma-Verfahren**“

*Anodenvorgang:*  $2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ . An der Anode geben die  $\text{Cl}^-$ -Ionen je ein Elektron ab. Zwei entladene (neutrale) Chloratome vereinigen sich zu einem Chlormolekül. Anode: Retortenkohle; Achesongraphit; Titan/Rutheniumdioxid.

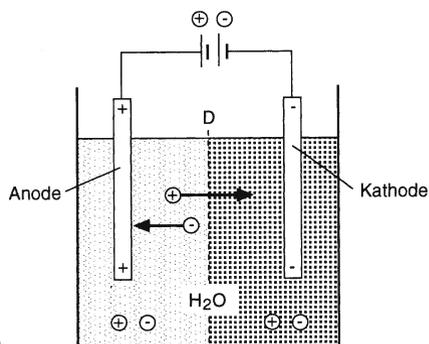


Abb. 109. (+) =  $\text{Na}^+$ ; (-) =  $\text{Cl}^-$ ; D = Diaphragma

*Anmerkung:* Bei dieser Versuchsanordnung müssen Kathodenraum und Anodenraum durch ein Diaphragma voneinander getrennt werden, damit die Reaktionsprodukte nicht sofort miteinander reagieren. Über mögliche Reaktionen s. S. 383

*Kathodenvorgang:*  $2 \text{Na}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{Na}^+ + 2 \text{OH}^-$ . An der Kathode werden Elektronen auf Wasserstoffatome der Wassermoleküle übertragen. Es bilden sich elektrisch neutrale H-Atome, die zu  $\text{H}_2$  Molekülen kombinieren. Aus den Wassermolekülen entstehen ferner  $\text{OH}^-$ -Ionen. Man erhält **kein** metallisches Natrium! Weil Wasserstoff ein positiveres Normalpotential als Na hat, wird Wasser zersetzt. Kathode: Eisen.

*Gesamtvorgang:*  $2 \text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ . Bei der Elektrolyse einer wässrigen NaCl-Lösung entstehen Natronlauge (NaOH), Chlorgas ( $\text{Cl}_2$ ) und Wasserstoffgas ( $\text{H}_2$ ).

### b) „Amalgam-Verfahren“

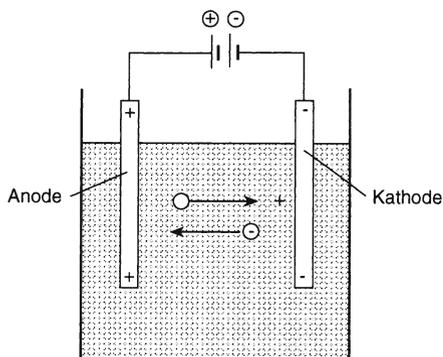
Hier werden Anoden- und Kathodenvorgang in getrennten Zellen durchgeführt.

An der *Hg-Kathode* in der einen Zelle besitzt Wasserstoff eine hohe Überspannung und wird dadurch unedler; er bekommt ein negativeres Redoxpotential als Natrium. Damit wird die Reduktion von  $\text{Na}^+$  zu  $\text{Na}^0$  möglich. Das metallische Natrium bildet mit Quecksilber ein Amalgam (0,4 %ig).

In der zweiten Zelle ist Quecksilber als *Anode* geschaltet. Hier wird das Amalgam zu 20 - 50 %iger NaOH-Lösung und Wasserstoff zersetzt ( $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$ ). Man erhält reine (chlorid-freie) NaOH.

### 2) Elektrolyse einer Natriumchlorid-Schmelze (Abb. 110) (*Schmelzelektrolyse*)

*Anodenvorgang:*  $2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ . Es besteht kein Unterschied zur Chloralkalielektrolyse.



**Abb. 110.** Schmelzelektrolyse von NaCl. (+) = Na<sup>+</sup>; (-) = Cl<sup>-</sup>

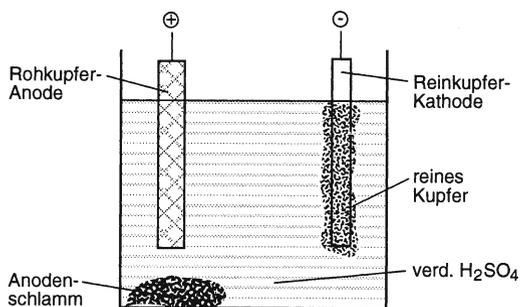
*Kathodenvorgang:*  $\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}^0$ . An der Kathode nimmt ein Na<sup>+</sup>-Kation ein Elektron auf und wird zum neutralen Na-Atom reduziert. An der Kathode entsteht metallisches Natrium.

*Gesamtvorgang:*  $2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{Elektrolyse}} 2 \text{Na} + \text{Cl}_2$ . Es entstehen metallisches Natrium und Chlorgas.

Weitere *Beispiele* für Elektrolysen sind die Schmelzelektrolyse einer Mischung aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (Kryolith) zur **Herstellung von Aluminium**; die **Wasserelektrolyse** (Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff); die **elektrolytische Raffination (Reinigung) von Kupfer** (Abb. 111).

Hierbei verwendet man eine Rohkupfer-Anode und eine Reinkupfer-Kathode in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Lösemittel. Bei der Elektrolyse gehen aus der Anode außer Kupfer nur die unedlen Verunreinigungen wie Zn und Fe als Ionen in Lösung. Die edlen Verunreinigungen Ag, Au setzen sich als „Anodenschlamm“ ab. An der Kathode scheidet sich reines Kupfer ab.

Andere Beispiele für Elektrodenprozesse finden sich auf S. 196.



**Abb. 111.** Kupfer-Raffination

## II. Lösungen *flüchtiger* Substanzen

1. Dampfdruck über der Lösung: Der Dampfdruck ist die Summe der Partialdrücke der Komponenten.
2. Siedediagramme binärer Lösungen bei konstantem Druck:

### Ideale Lösungen

Bei idealen Lösungen gilt für jede Komponente das **Raoult'sche Gesetz**. Das Mischen der Komponenten ist ein rein physikalischer Vorgang. Die Dampfdruckkurve ist eine Gerade.

*Beispiele* sind Mischungen weitgehend inerter und verwandter Substanzen wie die Gemische Benzol–Toluol, Methanol–Ethanol, flüssiger Stickstoff – flüssiger Sauerstoff.

Erhitzt man eine Lösung zum Sieden, beobachtet man keinen Siedepunkt, sondern ein **Siedeintervall**. Untersucht man die Zusammensetzung der Lösung und ihres Dampfes bei der jeweiligen Siedetemperatur, erhält man ein **Siedediagramm**, das dem in Abb. 112 ähnlich ist.

Erläuterung des Siedediagramms

Die **Siedekurve** (Siedelinie) trennt die flüssige Phase, die **Kondensationskurve** (Taulinie) die gasförmige Phase von einem Zweiphasengebiet, in dem beide Phasen im Gleichgewicht nebeneinander existieren.

*Beachte:* Für die reinen Komponenten fallen die Kurven zusammen.

Erhitzt man z.B. eine Lösung der Zusammensetzung A : B = 1 bei konstantem äußeren Druck, beginnt sie zu sieden, wenn ihr Dampfdruck dem äußeren Druck gleich ist. Die zugehörige Temperatur ist die Siedetemperatur  $T_1$ . Trägt man  $T_1$

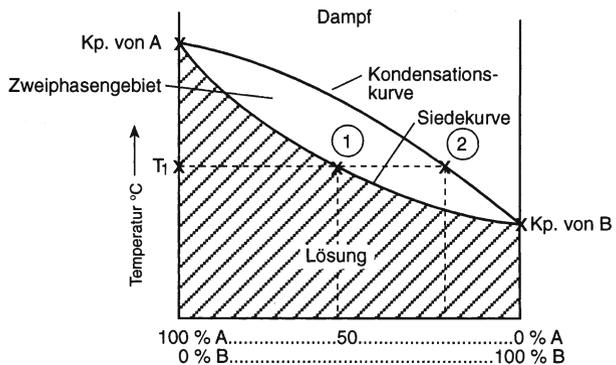


Abb. 112. Siedediagramm einer idealen Lösung bei  $p = \text{konst.}$

als Ordinate und das Konzentrationsverhältnis A/B als Abszisse auf, ergibt sich als Schnittpunkt Punkt (1). Die Punkte auf der Kondensationskurve geben die Zusammensetzung des Dampfes an, der bei der betreffenden Temperatur mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht steht. Die Zusammensetzung des Dampfes bei der Temperatur  $T_1$  entspricht derjenigen von Punkt (2) auf der Kondensationskurve. Im Dampf ist also die Komponente mit dem tieferen Siedepunkt angereichert. Beim Erhitzen einer Lösung reichert sich demzufolge die Lösung mit dem höher siedenden Bestandteil an. Erhitzt man eine Lösung längere Zeit zum Sieden, erhält man daher immer höhere Siedetemperaturen. Wird der Dampf über der Lösung nicht entfernt, ist der Siedevorgang beendet, wenn der Dampf die gleiche Zusammensetzung besitzt wie die zu Anfang vorhandene Lösung. Dies ist der Fall, wenn die gesamte Lösung verdampft ist.

*Beachte:* Das Mengenverhältnis der Komponenten in der Lösung und der Dampfphase ist verschieden.

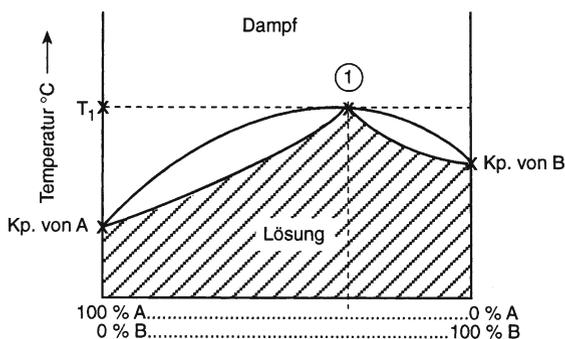
Praktisch ausgenutzt wird dies bei der *fraktionierten Destillation*.

### Nichtideale Lösungen

Man unterscheidet zwei Fälle von nichtidealen Lösungen.

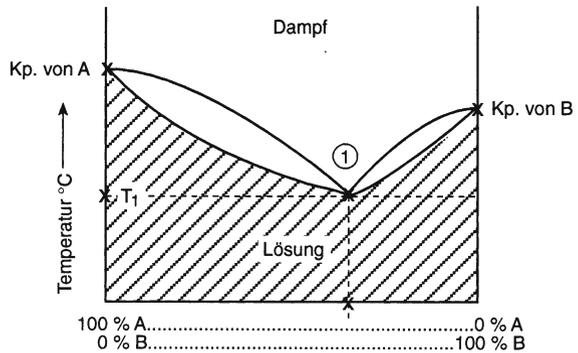
**Fall a:** Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der verschiedenen Komponenten sind größer als zwischen den Teilchen der reinen Komponenten. Dies führt zu einer negativen Lösungsenthalpie und einer Volumenkontraktion. Die Dampfdruckkurve besitzt bei einer bestimmten Temperatur ein *Minimum*. Diesem entspricht im Siedediagramm Abb. 113 ein *Maximum*.

*Beispiel:* System Aceton – Chloroform.



**Abb. 113.** Siedediagramm einer nichtidealen Lösung mit einem *Maximum* für  $p = \text{konst.}$

**Fall b:** Es existieren stärkere Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der einzelnen Komponenten als zwischen den Teilchen der verschiedenen Komponenten. Gegenüber einer fiktiven idealen Lösung dieser Komponenten beobachtet



**Abb. 114.** Siedediagramm einer nichtidealen Lösung mit einem Minimum für  $p = \text{konst.}$

*Anmerkung:* Der ausgezeichnete Punkt (1) in Abb. 113 und 114 gibt den Siedepunkt und die Zusammensetzung des azeotropen Gemisches an.

man eine positive Lösungsenthalpie und eine Volumenexpansion. Die Dampfdruckkurve ist nicht linear, sie zeigt bei einer bestimmten Temperatur ein *Maximum*. Diesem Maximum entspricht im Siedediagramm Abb. 114 ein *Minimum*.

*Beispiel:* System Aceton – Schwefelkohlenstoff.

In *beiden extremen Punkten* fallen Siedekurve und Kondensationskurve zusammen. Die zugehörige Lösung verhält sich wie ein reiner Stoff. Sie hat einen **Siedepunkt**. Dampf und Lösung besitzen die gleiche Zusammensetzung. Eine Lösung mit diesen Eigenschaften heißt konstant siedendes oder **azeotropes Gemisch (Azeotrop)**.

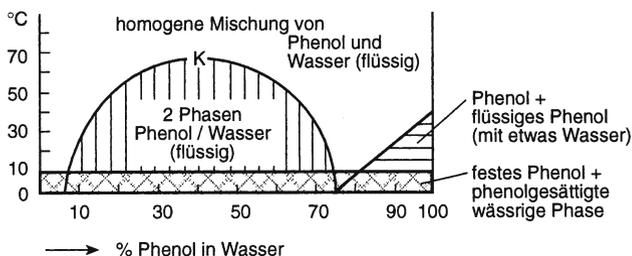
*Beispiele* für azeotrope Gemische bei 1 bar:

Wasser (4 %) –	Ethanol (96 %);	Sdp. 78,2°C
Wasser (8,83 %) –	Benzol (91,17 %);	Sdp. 69,3°C
Wasser (79,8 %) –	HCl-Gas (20,2 %);	Sdp. 108,6°C
Chloroform (78,5 %) –	Aceton (21,8 %);	Sdp. 64,4°C

*Beachte:* Ein azeotropes Gemisch lässt sich nicht durch Destillation bei konstantem Druck trennen.

### Mischungslücke

Werden die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der einzelnen Komponenten sehr viel stärker als zwischen den Teilchen der verschiedenen Komponenten, ist entweder überhaupt keine Mischung möglich oder die Lösung (Mischung) zerfällt manchmal in einem bestimmten Konzentrationsbereich in ein *heterogenes System*. Der betreffende Konzentrationsbereich heißt **Mischungslücke**.



**Abb. 115.** Phasendiagramm des Systems Wasser – Phenol. Oberhalb von 66°C sind Phenol und Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

In der Mischungslücke liegen zwei flüssige Phasen nebeneinander vor, die jeweils eine der beiden Komponenten im gesättigten Zustand gelöst enthalten. Da im Bereich der Mischungslücke eine Konzentrationsänderung zu einer Veränderung des Mengenverhältnisses der beiden gesättigten Phasen führt, ist der Dampfdruck über beiden Phasen konstant. Auch im Siedediagramm ergibt sich für die Mischungslücke eine konstante Siedetemperatur.

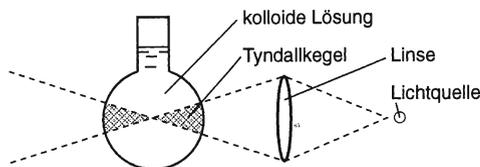
*Beispiel:* System Phenol – Wasser (Abb. 115).

*Beachte:* Oberhalb der kritischen Lösungstemperatur (Punkt K) liegt eine homogene Lösung mit völliger Mischbarkeit vor.

### Kolloide Lösungen, kolloiddisperse Systeme

In einem kolloiddispersen System (Kolloid) sind Materieteilchen der Größenordnung 10 - 100 nm in einem Medium, dem *Dispersionsmittel*, verteilt (dispergiert). Dispersionsmittel und dispergierter Stoff können in beliebigem Aggregatzustand vorliegen. Echte Lösungen (molekulardisperse Lösungen) und kolloiddisperse Systeme zeigen daher trotz gelegentlich ähnlichen Verhaltens deutliche Unterschiede.

Dies wird besonders augenfällig beim **Faraday-Tyndall-Effekt**. Während eine echte Lösung „optisch leer“ ist, streuen kolloide Lösungen eingestrahktes Licht nach allen Richtungen, und man kann seitlich zum eingestrahkten Licht eine leuchtende Trübung erkennen.



**Abb. 116.** Experiment zum Nachweis des Tyndall-Effektes

Der Tyndall-Effekt wird auch im Alltag häufig beobachtet. Ein *Beispiel* liefern Sonnenstrahlen, die durch Staubwolken oder Nebel fallen. Ihren Weg kann man infolge der seitlichen Lichtstreuung beobachten.

### *Einteilung der Kolloide*

Kolloide Systeme können Dispersionsmittel und dispergierten Stoff in verschiedenem Aggregatzustand enthalten. Entsprechend unterscheidet man:

**Aerosol:** Dispersionsmittel: Gas; dispergierter Stoff: fest; *Beispiel:* Rauch  
Dispersionsmittel: Gas; dispergierter Stoff: flüssig; *Beispiel:* Nebel

**Sol, Suspension:** Dispersionsmittel: flüssig; dispergierter Stoff: fest; *Beispiel:* Dispersionsanstrichfarben

**Emulsion:** Dispersionsmittel: flüssig; dispergierter Stoff: flüssig; *Beispiel:* Milch (Fetttröpfchen in Wasser), Hautcreme (Öl in Wasser oder Wasser in Öl)

**Schaum:** Dispersionsmittel: fest; dispergierter Stoff: Gas; *Beispiel:* Seifenschaum, Schlagsahne, verschäumte Polyurethane (s. Bd. II)

Bisweilen unterteilt man Kolloide nach ihrer Gestalt in *isotrope Kolloide* oder *Sphärokolloide* und *anisotrope* (nicht kugelförmige) *Kolloide* oder *Linearkolloide*.

Besitzen die Kolloidteilchen etwa die gleiche Größe, spricht man von einem *monodispersen System*. *Polydispers* heißt ein System, wenn die Teilchen verschieden groß sind.

Weit verbreitet ist die Einteilung von Kolloiden aufgrund ihrer Wechselwirkungen mit dem Dispersionsmittel. Kolloide mit starken Wechselwirkungen mit dem Lösemittel heißen **lyophil** (Lösemittel liebend). Auf Wasser bezogen nennt man sie **hydrophil**. Lyophile Kolloide enthalten entweder große Moleküle oder Aggregate (Micellen) kleinerer Moleküle, die eine Affinität zum Lösemittel haben. Sie sind oft sehr stabil. *Beispiele:* natürlich vorkommende Polymere oder polymerähnliche Substanzen wie Proteine, Nucleinsäuren, Seifen, Detergentien oder Emulgatoren (s. Bd. II).

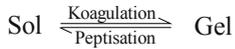
**Lyophob** oder speziell **hydrophob** heißen Kolloide, die mit dem Lösemittel keine oder nur geringe Wechselwirkungen zeigen. Sie sind im neutralen Zustand im Allgemeinen instabil. Durch Wechselwirkung mit dem Lösemittel können sie bisweilen positiv oder negativ aufgeladen werden, z.B. durch Anlagerung von Ionen wie  $H^+$ ,  $OH^-$  usw. Dies führt zu einer Stabilisierung des kolloiden Zustandes, weil sich gleichsinnig geladene Teilchen abstoßen und ein Zusammenballen verhindert wird.

Ballen sich die einzelnen Teilchen eines Kolloidsystems zusammen, flocken sie aus. Der Vorgang heißt Koagulieren bzw. **Koagulation**. Da hierbei die Oberfläche verkleinert wird, ist die Koagulation ein exergonischer Vorgang ( $\Delta G < 0$ ). Der zur Koagulation entgegengesetzte Vorgang heißt **Peptisation**

**Isoelektrischer Punkt (I. P.)**

Isoelektrischer Punkt (I.P.) heißt der pH-Wert, bei dem die Anzahl der positiven und negativen Ladungen gerade gleich groß ist. Erreicht ein kolloiddisperses System diesen Zustand, wird das System instabil und die Kolloidteilchen flocken aus.

Durch das Ausflocken von Kolloidteilchen entsteht aus einem **Sol** ein **Gel**, ein oft puddingartiger Zwischenzustand:



Durch Zugabe sog. **Schutzkolloide** wie z.B. Gelatine, Eiweißstoffe, lösliche Harze kann das Ausflocken manchmal verhindert werden. Die Kolloidteilchen sind dann nämlich von einer Schutzhülle umgeben, welche die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen vermindert oder unterdrückt.

# 9 Redoxsysteme

## Oxidationszahl

Die Oxidationszahl ist ein wichtiger Hilfsbegriff besonders bei der Beschreibung von Redoxvorgängen.

Die Oxidationszahl eines Elements ist die Zahl der formalen Ladungen eines Atoms in einem Molekül, die man erhält, wenn man sich das Molekül aus Ionen aufgebaut denkt. Sie darf nicht mit der Partialladung verwechselt werden, die bei der Polarisierung einer Bindung oder eines Moleküls entsteht, s. S. 171.

Die Oxidationszahl ist eine ganze Zahl. Ihre Angabe geschieht in der Weise, dass sie

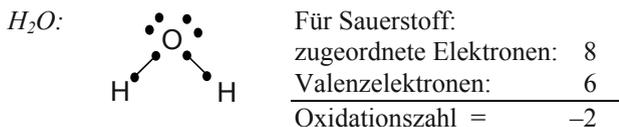
- a) mit vorangestelltem Vorzeichen als arabische oder römische Zahl über das entsprechende Elementsymbol geschrieben wird:  $\overset{0}{\text{Na}}$ ,  $\overset{+1}{\text{Na}}$  oder  $\overset{\text{II}}{\text{Fe}}$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{Fe}}$ .
- b) oft auch als römische Zahl in Klammern hinter das Elementsymbol oder den Elementnamen geschrieben wird: Eisen-(III)-chlorid, Fe(III)-chlorid,  $\text{FeCl}_3$ .

### *Regeln zur Ermittlung der Oxidationszahl*

1. Die Oxidationszahl eines Atoms im elementaren Zustand ist Null.
2. Die Oxidationszahl eines einatomigen Ions entspricht seiner Ladung.
3. In Molekülen ist die Oxidationszahl des Elements mit der kleineren Elektronegativität (s. S. 49) positiv, diejenige des Elements mit der größeren Elektronegativität negativ.
4. Die algebraische Summe der Oxidationszahlen der Atome eines neutralen Moleküls ist Null.
5. Die Summe der Oxidationszahlen der Atome eines Ions entspricht seiner Ladung.
6. Die Oxidationszahl des Wasserstoffs in Verbindungen ist +1 (nur in Hydriden ist sie -1).
7. Die Oxidationszahl des Sauerstoffs in Verbindungen ist -2 (Ausnahmen sind: Peroxide, Sauerstofffluoride und das  $\text{O}_2^+$ -Kation).
8. Bei Bindungspartnern gleicher Elektronegativität wird das bindende Elektronenpaar geteilt.

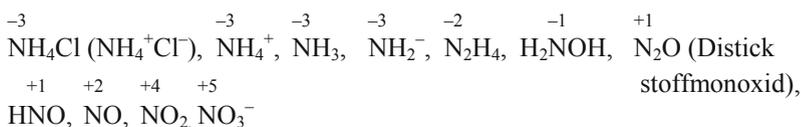
Betrachtet man die Valenzstrichformel (Lewis-Formel) eines Moleküls, so ergibt sich die Oxidationszahl dadurch, dass man dem elektronegativeren Bindungspartner **alle** Elektronen einschließlich der bindenden Elektronen zuordnet und die Differenz gegenüber der Anzahl der Valenzelektronen bildet.

Beispiele:

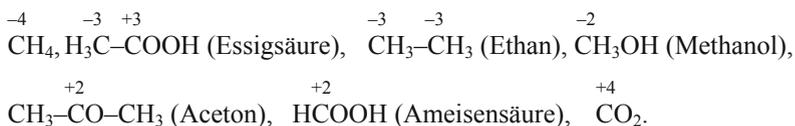


$H_2O_2$ : Im Wasserstoffperoxid H–O–O–H hat Sauerstoff die Oxidationszahl: -1.

Die Oxidationszahlen des **Stickstoffs** in verschiedenen Stickstoffverbindungen sind z.B.



Die Oxidationszahlen des **Kohlenstoffs** in verschiedenen Verbindungen sind z.B.:



In vielen Fällen lassen sich die Oxidationszahlen der Elemente aus dem Periodensystem ablesen. Die Gruppennummer („klassische Einteilung der Elemente“) gibt meist die höchstmögliche Oxidationszahl eines Elements an (s. Tabelle 18). Eine Ausnahme bilden die Elemente der 1. Nebengruppe.

**Tabelle 18.** Die häufigsten Oxidationszahlen wichtiger Elemente

+1	H	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au	Tl	Cl	Br	I		
+2	Mg	Ca	Sr	Ba	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Sn	Pb	
+3	B	Al	Cr	Mn	Fe	Co	N	P	As	Sb	Bi	Cl			
+4	C	Si	Sn	Pb	S	Se	Te	Xe							
+5	N	P	As	Sb	Cl	Br	I								
+6	Cr	S	Se	Te	Xe										
+7	Mn	Cl	I												
+8	Os	Xe													
-1	F	Cl	Br	I	H	O									
-2	O	S	Se	Te											
-3	N	P	As												
-4	C														

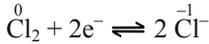
*Anmerkung:* Häufig benutzt man auch gleichbedeutend mit dem Begriff Oxidationszahl die Begriffe **Oxidationsstufe** und (elektrochemische) **Wertigkeit** oder **Valenz** eines Elements s. S. 45.

## Reduktion und Oxidation

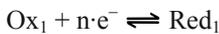
**Reduktion** heißt jeder Vorgang, bei dem ein Teilchen (Atom, Ion, Molekül) Elektronen aufnimmt. Hierbei wird die Oxidationszahl des reduzierten Teilchens kleiner.

**Reduktion** bedeutet also *Elektronenaufnahme* (Erniedrigung der Oxidationszahl).

Beispiel:

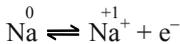


allgemein:

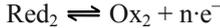


**Oxidation** heißt jeder Vorgang, bei dem einem Teilchen (Atom, Ion, Molekül) Elektronen entzogen werden. Hierbei wird die Oxidationszahl des oxidierten Teilchens größer.

Beispiel:



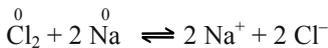
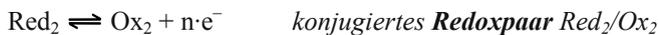
allgemein:



**Oxidation** bedeutet *Elektronenabgabe* (Erhöhung der Oxidationszahl).

Diese Bezeichnungen gehen auf Zeiten zurück, in denen die Aufnahme von Sauerstoff „Oxydation“ und die Abgabe von Sauerstoff „Reduktion“ genannt wurden (*Lavoisier*).

Ein Teilchen kann nur dann Elektronen aufnehmen (abgeben), wenn diese von anderen Teilchen abgegeben (aufgenommen) werden. Reduktion und Oxidation sind also stets miteinander gekoppelt:



Zwei miteinander kombinierte Redoxpaare nennt man ein **Redoxsystem**.

Reaktionen, die unter Reduktion und Oxidation irgendwelcher Teilchen verlaufen, nennt man **Redoxreaktionen** (Redoxvorgänge). Ihre Reaktionsgleichungen heißen **Redoxgleichungen**.

Allgemein kann man formulieren: **Redoxvorgang = Elektronenverschiebung**.

Die formelmäßige Wiedergabe von Redoxvorgängen wird erleichtert, wenn man zuerst für die *Teilreaktionen* (Halbreaktionen, Redoxpaare) formale *Teilgleichungen* schreibt. Die Gleichung für den gesamten Redoxvorgang erhält man dann durch Addition der Teilgleichungen. Da Reduktion und Oxidation stets miteinander gekoppelt sind, gilt:

**Die Summe der Ladungen (auch der Oxidationszahlen) und die Summe der Elemente müssen auf beiden Seiten einer Redoxgleichung gleich sein!**

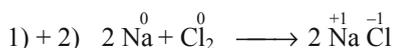
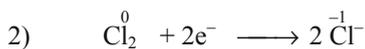
Ist dies nicht unmittelbar der Fall, muss durch Wahl geeigneter Koeffizienten (Faktoren) der Ausgleich hergestellt werden.

Vielfach werden Redoxgleichungen ohne die Begleit-Ionen vereinfacht angegeben = *Ionengleichungen*.

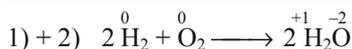
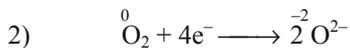
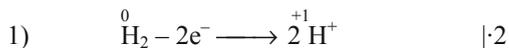
*Beispiele für Redoxpaare:*  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ;  $2 \text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ ;  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{7+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

*Beispiele für Redoxgleichungen:*

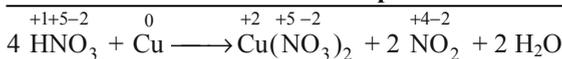
### Verbrennen von Natrium in Chlorgasatmosphäre



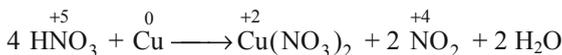
### Verbrennen von Wasserstoff mit Sauerstoff



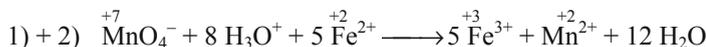
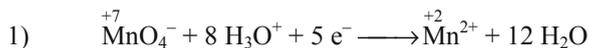
### Reaktion von konzentrierter Salpetersäure mit Kupfer



Meist gibt man nur die Oxidationszahlen der Elemente an, die oxidiert und reduziert werden:



### Reaktion von Permanganat- $\text{MnO}_4^-$ - und $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in saurer Lösung



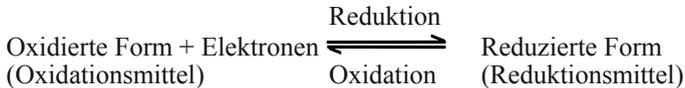
Bei der Reduktion von  $\overset{+7}{\text{MnO}_4^-}$  zu  $\overset{+2}{\text{Mn}^{2+}}$  werden 4 Sauerstoffatome in Form von Wasser frei, wozu man 8  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen braucht. Deshalb stehen auf der rechten Seite der Gleichung 12  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle.

Solche Gleichungen geben nur die Edukte und Produkte der Reaktionen sowie die Massenverhältnisse an. Sie sagen nichts über den Reaktionsverlauf (Reaktionsmechanismus) aus.

**Reduktionsmittel** sind Substanzen (Elemente, Verbindungen), die Elektronen abgeben oder denen Elektronen entzogen werden können. Sie werden hierbei **oxidiert**. *Beispiele:* Natrium, Kalium, Kohlenstoff, Wasserstoff.

**Oxidationsmittel** sind Substanzen (Elemente, Verbindungen), die Elektronen aufnehmen und dabei andere Substanzen oxidieren. Sie selbst werden dabei **reduziert**. *Beispiele:* Sauerstoff, Ozon ( $\text{O}_3$ , besondere Form (Modifikation) des Sauerstoffs), Chlor, Salpetersäure, Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ ).

Ein **Redoxvorgang** lässt sich allgemein formulieren:



Redoxreaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen. Die Lage des Gleichgewichts hängt von den jeweiligen Werten der Redoxpotentiale ab.

### Normalpotentiale von Redoxpaaren

Lässt man den Elektronenaustausch einer Redoxreaktion so ablaufen, dass man die Redoxpaare (Teil- oder Halbreaktionen) räumlich voneinander trennt, sie jedoch elektrisch und elektrolytisch leitend miteinander verbindet, ändert sich am eigentlichen Reaktionsvorgang nichts.

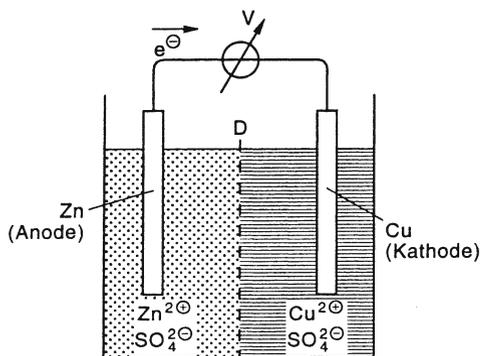
Ein Redoxpaar bildet zusammen mit einer „Elektrode“ (= Elektronenleiter), z.B. einem Platinblech zur Leitung der Elektronen, eine sog. **Halbzelle** (Halbkette).

Die Kombination zweier Halbzellen nennt man eine **Zelle**, Kette, Galvanische Zelle, **Galvanisches Element** oder Volta-Element. (Galvanische Zellen finden als ortsunabhängige Stromquellen mannigfache Verwendung, z.B. in Batterien oder Akkumulatoren.)

Bei Redoxpaaren Metall/Metall-Ion kann das betreffende Metall als „Elektrode“ dienen.

Allgemein ist eine **Elektrode** definiert als eine Phasengrenzfläche eines Zweiphasensystems, an der sich Redox-Gleichgewichte einstellen können. „Aktive“ Elektroden beteiligen sich durch Auflösung oder Abscheidung an der Zellreaktion. „Inerte“ Elektroden werden durch die Zellreaktion nicht verändert.

Ein Beispiel für eine aus Halbzellen aufgebaute Zelle ist das Daniell-Element (Abb. 117).



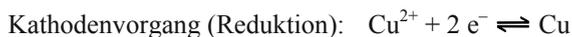
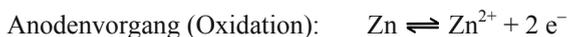
D = Diaphragma  
 V = Voltmeter  
 →  
 e<sup>-</sup> = Richtung der  
 Elektronenwanderung

Als Kathode wird diejenige Elektrode bezeichnet, an der Elektronen in die Elektrolytlösung eintreten. An der Kathode erfolgt die Reduktion.

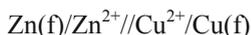
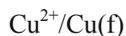
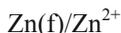
An der Anode verlassen die Elektronen die Elektrolytlösung. An der Anode erfolgt die Oxidation.

Abb. 117. Daniell-Element

Die Reaktionsgleichungen für den Redoxvorgang im Daniell-Element sind:



oder in Kurzschreibweise (f = fest):



Die Schrägstriche symbolisieren die Phasengrenzen; doppelte Schrägstriche trennen die Halbzellen.

In der Versuchsanordnung erfolgt der Austausch der Elektronen über die Metallelektroden Zn bzw. Cu, die leitend miteinander verbunden sind. Die elektrolytische Leitung wird durch das **Diaphragma D** hergestellt. D ist eine semipermeable Wand und verhindert eine Durchmischung der Lösungen von Anoden- und Kathodenraum. Anstelle eines Diaphragmas wird oft eine **Salzbrücke** („**Stromschlüssel**“) benutzt. Ein Durchmischen von *Anolyt* und *Katholyt* muss verhindert werden, damit der Elektronenübergang zwischen der Zn- und Cu-Elektrode über die leitende Verbindung erfolgt.

Bei einem „Eintopfverfahren“ scheidet sich Kupfer direkt an der Zinkelektrode ab. Diesen Vorgang bezeichnet man als **Zementation**. Durch das Diaphragma bzw. die Salzbrücke wird die elektrische Neutralität der Lösungen im Anoden- und Kathodenraum aufrechterhalten. Der Salzschlüssel kann z.B.  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ -Ionen enthalten, welche je nach Bedarf in die beiden Halbzellen wandern.

Schaltet man zwischen die Elektroden in Abb. 84 ein Voltmeter, so registriert es eine Spannung (Potentialdifferenz) zwischen den beiden Halbzellen. Die stromlos gemessene Potentialdifferenz einer galvanischen Zelle wird **elektromotorische Kraft (EMK, Symbol E)** genannt. Sie ist die *maximale* Spannung der Zelle. Die Existenz einer Potentialdifferenz in Abb. 84 zeigt: Ein Redoxpaar hat unter genau fixierten Bedingungen ein ganz bestimmtes elektrisches Potential, das **Redoxpotential**.

Die Redoxpotentiale von Halbzellen sind die Potentiale, die sich zwischen den Komponenten eines Redoxpaares ausbilden, z.B. zwischen einem Metall und der Lösung seiner Ionen. Sie sind einzeln nicht messbar, d.h. es können nur Potentialdifferenzen bestimmt werden.

Kombiniert man aber eine Halbzelle mit immer der gleichen **standardisierten** Halbzelle, so kann man die Einzelspannung der Halbzelle in Bezug auf das Einzelpotential (Redoxpotential) der Bezugs-Halbzelle, d.h. in einem **relativen** Zahlenmaß, bestimmen.

Als standardisierte Bezugselektrode hat man die Normalwasserstoffelektrode gewählt und ihr willkürlich das **Potential Null** zugeordnet.

Die **Normalwasserstoffelektrode (NWE)** ist eine Halbzelle. Sie besteht aus einer Elektrode aus Platin (mit elektrolytisch abgeschiedenem, fein verteiltem Platin überzogen), die bei 25°C von Wasserstoffgas unter einem konstanten Druck von 1 bar umspült wird. Diese Elektrode taucht in die wässrige Lösung einer Säure vom pH = 0, d.h.  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ein (Abb. 118). Korrekter ist die Angabe  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$  (über die Aktivität a s. S. 249).  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$  gilt z.B. für eine 2 M HCl-Lösung.

Werden die Potentialdifferenz-Messungen mit der Normalwasserstoffelektrode unter Normalbedingungen durchgeführt, so erhält man die **Normalpotentiale  $E^0$**  der betreffenden Redoxpaare. Diese  $E^0$ -Werte sind die EMK-Werte einer Zelle, bestehend aus den in Tabelle 19 angegebenen Halbzellen und der Normalwasserstoffelektrode.

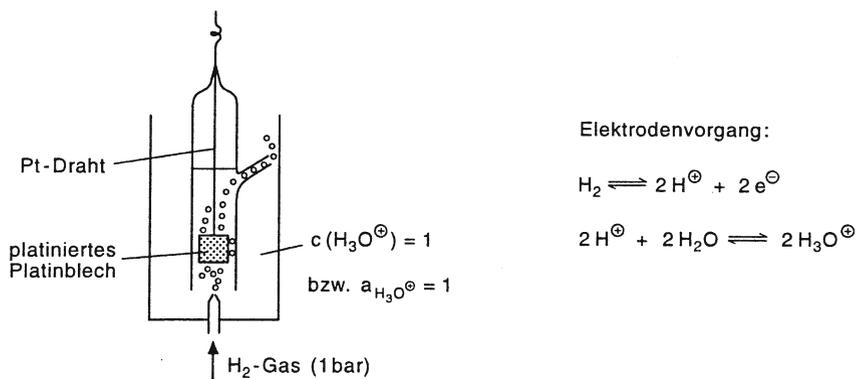


Abb. 118. Normalwasserstoffelektrode

**Normalbedingungen** sind dann gegeben, wenn bei 25°C alle Reaktionspartner die Konzentration  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  haben (genau genommen müssen die Aktivitäten 1 sein). **Gase** haben dann die Konzentration 1, wenn sie unter einem Druck von 1,013 bar stehen. Für **reine Feststoffe** und **reine Flüssigkeiten** ist die Konzentration gleich 1.

**Das Normalpotential eines Metalls ist also das Potential dieses Metalls (gegenüber der NWE) in einer 1 M Lösung seines Salzes bei 25°C (298,15 K).**

Vorzeichengebung:

**Redoxpaare**, die Elektronen abgeben, wenn sie mit der Normalwasserstoffelektrode als Nullelektrode kombiniert werden, erhalten ein **negatives** Normalpotential zugeordnet. Sie wirken gegenüber dem Redoxpaar  $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$  **reduzierend**.

**Redoxpaare**, deren oxidierte Form (Oxidationsmittel) stärker oxidierend wirkt als das  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion, bekommen ein **positives** Normalpotential.

Ordnet man die Redoxpaare nach steigendem Normalpotential, erhält man die **elektrochemische Spannungsreihe** (Redoxreihe) (Tabelle 19a):

**Tabelle 19a.** Redoxreihe („Spannungsreihe“) (Ausschnitt)

				$E^0$	
	Li	$\rightleftharpoons$	$\text{Li}^+ + \text{e}^-$	-3,03	
	K	·	$\text{K}^+ + \text{e}^-$	-2,92	
	Ca	·	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-2,76	
	Na	·	$\text{Na}^+ + \text{e}^-$	-2,71	
	Mg	·	$\text{Mg}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-2,40	
	Zn	·	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-0,76	
	$\text{S}^{2-}$	·	$\text{S} + 2 \text{e}^-$	-0,51	
	Fe	·	$\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$	-0,44	
	$2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	·	$2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$	0,00	
	$\text{Cu}^+$	·	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$	+0,17	
	Cu	·	$\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$	+0,35	
	$4 \text{OH}^-$	·	$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$	+0,40*	
	$2 \text{I}^-$	·	$\text{I}_2 + 2 \text{e}^-$	+0,58	
	$\text{Fe}^{2+}$	·	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	+0,75	
	$12 \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}^{3+}$	·	$\text{CrO}_4^{2-} + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 3 \text{e}^-$	+1,30	
	$2 \text{Cl}^-$	·	$\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$	+1,36	
	$12 \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{2+}$	·	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ + 5 \text{e}^-$	+1,50	
	$3 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	·	$\text{O}_3 + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$	+2,07	
	$2 \text{F}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{F}_2 + 2 \text{e}^-$	+3,06**	
oxidierende Wirkung nimmt zu	<b>Red</b> (reduzierte Form)		<b>Ox</b> (oxidierte Form)	<b>Normalpotential</b>	reduzierende Wirkung nimmt ab

\* Das Normalpotential bezieht sich auf Lösungen vom pH 14 ( $c(\text{OH}^-) = 1$ ). Bei pH 7 beträgt das Potential +0,82 V.

\*\* in saurer Lösung, +2,87 V in basischer Lösung.

Tabelle 19b

K Ca Na Mg Al	Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb	H <sub>2</sub>	Cu Ag Hg	Au Pt
Leichtmetalle (unedel)	Schwermetalle (unedel)		Halbedelmetalle	Edelmetalle
	links		rechts	

Die EMK (Zellpotential  $\Delta E$ ) einer beliebigen Zelle (unter Normalbedingungen) setzt sich aus den Einzelpotentialen der Halbzellen zusammen und wird als Differenz  $E_2^0 - E_1^0$  gefunden (Abb. 119). Dabei wird das Normalpotential des **schwächeren** Oxidationsmittels vom Normalpotential des **stärkeren** Oxidationsmittels abgezogen. Dies kann man aus der Angabe Zn/Zn<sup>2+</sup>//Cu<sup>2+</sup>/Cu eindeutig entnehmen. Das Verfahren ist zweckmäßig, weil die Reaktion nur in eine Richtung spontan (freiwillig) abläuft (Elektronenübergang vom Zn zum Cu).  $\Delta E$  muss positiv sein!

Beispiel:

Für das Daniell-Element ergibt sich die EMK zu +1,1 Volt:

$$E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ Volt}; \quad E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 = +0,35 \text{ Volt}$$

$$E_{\text{Cu/Zn}}^0 = \Delta E = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 = 0,35 - (-0,76) = +1,1 \text{ Volt}$$

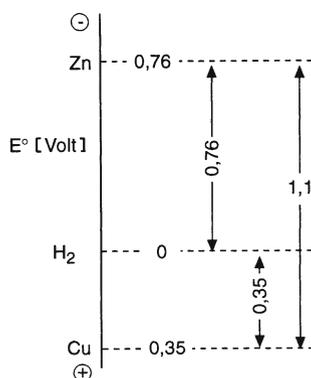


Abb. 119

### Normalpotential und Reaktionsrichtung

Das Normalpotential eines Redoxpaares charakterisiert sein Reduktions- bzw. Oxidationsvermögen in wässriger Lösung.

Je **negativer** das Potential ist, umso stärker wirkt die reduzierte Form des Redoxpaares reduzierend (Reduktionsmittel), und je **positiver** das Potential ist, umso stärker wirkt die oxidierte Form des Redoxpaares oxidierend (Oxidationsmittel).

*Beachte:* Die nicht freiwillig verlaufende Reaktion (= umgekehrte Reaktionsrichtung) kann bisweilen durch Aufwendung von elektrischer Energie erzwungen werden (Elektrolyse) s. S. 182.

In einem Redoxsystem wie  $\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 \rightleftharpoons \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$  kann das oxidierbare Teilchen  $\text{Red}_1$  von dem Oxidationsmittel  $\text{Ox}_2$  nur oxidiert werden, wenn das Potential des Redoxpaares  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$  positiver ist als dasjenige des Redoxpaares  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$ . Analoges gilt für eine Reduktion.

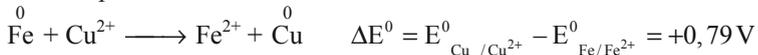
**Aus der Kenntnis der Redoxpotentiale kann man voraussagen, ob ein bestimmter Redoxvorgang möglich ist.**

Ein Blick auf die Tabelle 19a zeigt: Die reduzierende Wirkung der Redoxpaare nimmt von oben nach unten und in Tabelle 19b von links nach rechts ab. Die oxidierende Wirkung nimmt in der gleichen Richtung zu.

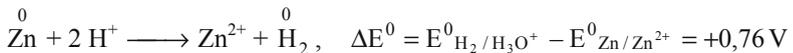
Redoxpaare mit negativem Redoxpotential stehen oberhalb bzw. links vom Wasserstoff, und Redoxpaare mit positivem Redoxpotential stehen unterhalb bzw. rechts vom Wasserstoff.

Besonderes Interesse beanspruchen die Normalpotentiale von Redoxpaaren, die aus Metallen und den Lösungen ihrer Ionen bestehen ( $\text{Me}/\text{Me}^{n+}$ ).

- a) Metalle mit negativem Potential können die Ionen der Metalle mit positivem Potential reduzieren, d.h. die entsprechenden Metalle aus ihren Lösungen abscheiden. *Beispiel:*



- b) Lösen von Metallen in Säuren. Alle Metalle, die in der elektrochemischen Spannungsreihe oberhalb bzw. links vom Wasserstoff stehen, lösen sich als „unedle“ Metalle in Säuren und setzen hierbei Wasserstoff frei. z.B.



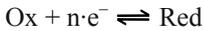
**Hemmungserscheinungen** wie Überspannung (z.B. verursacht durch Gasblasen auf der Metalloberfläche), Passivierung (Bildung einer dichten oxidischen Schutzschicht) verzögern bzw. verhindern bei manchen Metallen eine Reaktion mit Säuren. *Beispiele* hierfür sind Aluminium (Al), Chrom (Cr), Nickel (Ni), Zink (Zn).

Die „**edlen**“ Metalle stehen unterhalb bzw. rechts vom Wasserstoff. Sie lösen sich nicht in Säuren wie HCl, jedoch teilweise in oxidierenden Säuren wie konz.  $\text{HNO}_3$  und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## Nernstsche Gleichung

Liegen die Reaktionspartner einer Zelle nicht unter Normalbedingungen vor, kann man mit einer von *W. Nernst* 1889 entwickelten Gleichung sowohl die EMK eines Redoxpaares (Halbzelle) als auch einer Zelle (Redoxsystem) berechnen.

**1. Redoxpaar:** Für die Berechnung des Potentials  $E$  eines Redoxpaares lautet die Nernstsche Gleichung:



$$E = E^0 + \frac{R \cdot T \cdot 2,303}{n \cdot F} \lg \frac{c(\text{Ox})}{c(\text{Red})}; \quad \frac{R \cdot T \cdot 2,303}{F} = 0,059$$

Für  $c(\text{Ox}) = 1$  und  $c(\text{Red}) = 1$  folgt  $E = E^0$

mit  $T = 298,15 \text{ K} = 25^\circ\text{C}$ ,  $\ln x = 2,303 \cdot \lg x$ ,  $F = 96522 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$

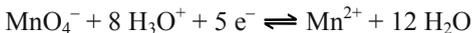
$E^0$  = Normalpotential des Redoxpaares aus Tabelle 11;  $R$  = allgemeine Gaskonstante,  $R = 8,316 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $T$  = Temperatur;  $F$  = Faraday-Konstante;  $n$  = Anzahl der bei dem Redoxvorgang verschobenen Elektronen.

$c(\text{Ox})$  symbolisiert das Produkt der Konzentration *aller* Reaktionsteilnehmer auf der Seite der oxidierten Form (Oxidationsmittel) des Redoxpaares.  $c(\text{Red})$  symbolisiert das Produkt der Konzentrationen *aller* Reaktionsteilnehmer auf der Seite der reduzierten Form (Reduktionsmittel) des Redoxpaares. Die stöchiometrischen Koeffizienten treten als Exponenten der Konzentrationen auf.

*Beachte:* Bei korrekten Rechnungen müssen statt der Konzentrationen die Aktivitäten eingesetzt werden!

*Beispiele:*

1) Gesucht wird das Potential  $E$  des Redoxpaares  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ . Aus Tabelle 19 entnimmt man  $E^0 = +1,5 \text{ V}$ . Die vollständige Teilreaktion für den Redoxvorgang in der Halbzelle ist:



Die Nernstsche Gleichung lautet:

$$E = 1,5 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c^{12}(\text{H}_2\text{O})}$$

$c^{12}(\text{H}_2\text{O})$  ist in  $E^0$  enthalten, da  $c(\text{H}_2\text{O})$  in verdünnter wässriger Lösung konstant ist und  $E^0$  für wässrige Lösungen gilt.

Von einem anderen Standpunkt aus kann man auch sagen: Die Aktivität des Lösemittels in einer verdünnten Lösung ist annähernd gleich 1. Mit  $c^{12}(\text{H}_2\text{O}) = 1$  erhält man:

$$E = 1,5 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})}$$

Man sieht, dass das Redoxpotential in diesem Beispiel stark pH-abhängig ist.

- 2) pH-abhängig ist auch das Potential des Redoxpaares  $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$ . Das Potential ist definitionsgemäß **Null** für  $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1,013$  bar (Normalwasserstoffelektrode). Über die Änderung des Potentials einer Wasserstoffelektrode mit dem pH-Wert gibt die Nernstsche Gleichung Auskunft:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg c^2(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$E = 0 + 0,059 \cdot \lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -0,059 \cdot \text{pH}$$

Für  $\text{pH} = 7$ , d.h. neutrales Wasser, ist das Potential:  $-0,41$  V!

## 2. Redoxsystem: $\text{Ox}_2 + \text{Red}_1 \rightleftharpoons \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$ .

Für die EMK ( $\Delta E$ ) eines Redoxsystems ergibt sich aus der Nernstschen Gleichung:

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\Delta E = E_2^0 + \frac{R \cdot T \cdot 2,303}{n \cdot F} \lg \frac{c(\text{Ox}_2)}{c(\text{Red}_2)} - E_1^0 - \frac{R \cdot T \cdot 2,303}{n \cdot F} \lg \frac{c(\text{Ox}_1)}{c(\text{Red}_1)}$$

oder

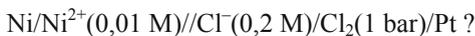
$$\Delta E = E_2^0 - E_1^0 + \frac{R \cdot T \cdot 2,303}{n \cdot F} \lg \frac{c(\text{Ox}_2) \cdot c(\text{Red}_1)}{c(\text{Red}_2) \cdot c(\text{Ox}_1)}$$

$E_2^0$  bzw.  $E_1^0$  sind die Normalpotentiale der Redoxpaare  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$  bzw.  $\text{Ox}_1/\text{Red}_1$ .  $E_2^0$  soll positiver sein als  $E_1^0$ , d.h.  $\text{Ox}_2/\text{Red}_2$  ist das stärkere Oxidationsmittel.

Eine Reaktion läuft nur dann spontan von links nach rechts, wenn die Änderung der Freien Enthalpie  $\Delta G < 0$  ist. Da die EMK der Zelle über die Gleichung  $\Delta G = \pm n \cdot F \cdot \text{EMK}$  mit der Freien Enthalpie (Triebkraft) einer chemischen Reaktion zusammenhängt, folgt, dass die EMK (=  $\Delta E$ ) größer als Null sein muss. (Zu dem Begriff **Freie Enthalpie** s. S. 240).

*Beispiele:*

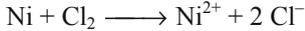
- 1) a) Wie groß ist das Potential der Zelle



- b) Wie groß ist  $\Delta G$  der Redoxreaktion ?

*Lösung:*

a) In die Redoxreaktion geht die Elektrizitätsmenge  $2 \cdot F$  ein:



$n$  hat deshalb den Wert 2. Die EMK der Zelle unter Normalbedingungen beträgt:

$$\Delta E^0 = E^0(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) - E^0(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = +1,36 - (-0,25) = +1,61 \text{ V}$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c(\text{Cl}_2) \cdot c(\text{Ni})}{c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c^2(\text{Cl}^-)} = +1,61 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1 \cdot 1}{0,01 \cdot 0,2^2} \\ &= 1,61 + 0,10 = 1,71 \text{ V} \end{aligned}$$

Für  $c(\text{Cl}_2)$  und  $c(\text{Ni})$  beachte die Normierungsbedingung, S. 198.

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \left( \frac{1}{K} \right) = \Delta E^0 - \frac{0,059}{n} \lg K$$

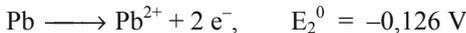
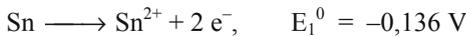
$K$  ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion bei  $25^\circ\text{C}$ .

$$\begin{aligned} \text{b) } \Delta G &= \pm n \cdot F \cdot \Delta E & \Delta G &= -2 \cdot 96522 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 1,71 \text{ V} \\ &= -330,1 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} & & \text{(da } 1 \text{ J} = 1 \text{ Nm} = 1 \text{ V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} = 1 \text{ W} \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

2) Welchen Zahlenwert hat die EMK ( $= \Delta E$ ) für die Zelle ?



*Lösung:*



Die Reaktion der Zelle unter Normalbedingungen lautet:



$\Delta E$  berechnet sich zu

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c(\text{Pb}^{2+})}{c(\text{Sn}^{2+})} = 0,01 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,001}{1,0} \\ &= 0,01 - 0,089 = -0,079 \text{ V} \end{aligned}$$

Aus dem Ergebnis geht hervor, dass die Zelle nicht in der angegebenen Weise arbeiten kann ( $\Delta G$  wäre positiv!). Sie funktioniert aber in der umgekehrten Richtung, so dass wir schreiben können:



Damit ergibt sich die Redoxreaktion zu



**Man sieht daraus, dass die Konzentrationen der Reaktionspartner die Richtung einer Redoxreaktion beeinflussen können.**

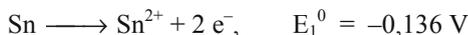
*Beachte:* Mit Konzentrationsänderungen durch **Komplexbildung** lässt sich ein Stoff „edler“ oder „unedler“ machen. Man kann damit den Ablauf von Redoxreaktionen in gewissem Umfang steuern.

3) Welchen Wert hat die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  für die Reaktion  $\text{Sn} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SnCl}_2$ ?

Bei 25°C ( $T = 298 \text{ K}$ ) gilt:

$$\lg K_c = \Delta E \cdot \frac{n}{0,059}$$

*Lösung:*



$$\lg K_{(25^\circ\text{C})} = [1,36 - (-0,136)] \frac{2}{0,059} = 50,5$$

$$K_{c(25^\circ\text{C})} = 10^{50,5}$$

### Konzentrationskette

Die Abhängigkeit der EMK eines Redoxpaares bzw. eines Redoxsystems von der Konzentration (Aktivität) der Komponenten lässt sich zum Aufbau einer Zelle (Kette, galvanisches Element) ausnützen. Eine solche **Konzentrationskette** (Konzentrationszelle) besteht also aus den gleichen Stoffen in unterschiedlicher Konzentration.

Die Spannung der Kette lässt sich mit der Nernstschen Gleichung ermitteln.

### Praktische Anwendung von galvanischen Elementen

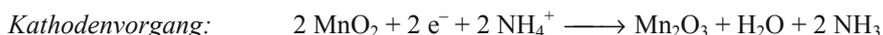
Galvanische Elemente finden in **Batterien** (Primärelement) und **Akkumulatoren** (Sekundärelement) als Stromquellen vielfache Verwendung.

*Anmerkung:* *Primärelemente* können in der Regel nicht wieder „aufgeladen“ werden. D.h. die stromliefernde Reaktion ist meist nicht oder nicht genügend umkehrbar.

*Beispiele:*

**Trockenbatterie** (Leclanché-Element, Taschenlampenbatterie)

**Anode** (negativer Pol): Zinkblechzylinder; **Kathode** (positiver Pol): Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ), der einen inerten Graphitstab umgibt; **Elektrolyt:** konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, oft mit Sägemehl angedickt ( $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ ). Auch eine wässrige  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung wird verwendet.

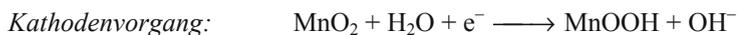


Das Potential einer Zelle beträgt ca. 1,5 V.

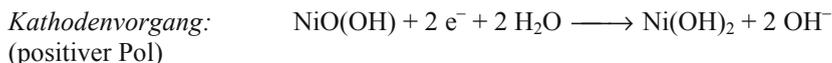
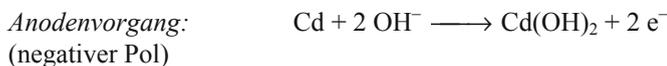
*Anmerkung:* Die erwartete  $\text{H}_2$ -Entwicklung wird durch die Anwesenheit von  $\text{MnO}_2$  und mit Sauerstoff gesättigter Aktivkohle verhindert.  $\text{H}_2$  wird zu  $\text{H}_2\text{O}$  oxidiert. Ist diese Oxidation nicht mehr möglich, bläht sich u.U. die Batterie auf und „läuft aus“.

### Alkali-Mangan-Zelle

Die **alkaline-manganese-Zelle** ist eine Weiterentwicklung des Leclanché-Systems. Als Elektrolyt wird KOH-Lösung verwendet. Mit Lauge getränkte Zinkflitter bilden die Anode (negativer Pol). Die Elektrodenanordnung ist *umgekehrt* wie im Leclanché-Element.  $\text{MnO}_2$  wird in zwei Stufen bis zu  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  umgesetzt. Man erreicht dadurch bis zu 50 % bessere Batterieleistungen.



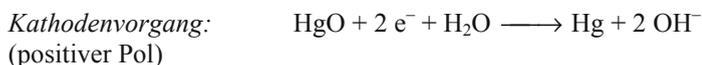
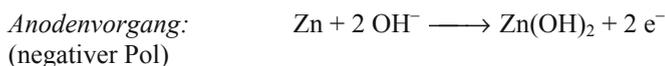
### Nickel-Cadmium-Batterie



Das Potential einer Zelle beträgt etwa 1,4 V.

### Quecksilber-Batterie

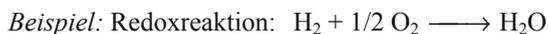
**Anode:** Zn; **Kathode:** HgO/Graphitstab; Elektrolyt: feuchtes  $\text{HgCl}_2/\text{KOH}$ .



Potential einer Zelle: ca. 1,35 V.

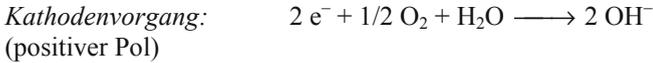
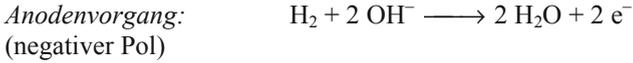
### Brennstoffzellen

nennt man Versuchsanordnungen, in denen durch Verbrennen von  $\text{H}_2$ , Kohlenwasserstoffen usw. *direkt* elektrische Energie erzeugt wird.



*Alkalische Zelle*

Beide Reaktionsgase werden z.B. durch poröse „Kohlelektroden“ in konz. wässrige NaOH- oder KOH-Lösung eingegast. Die Elektroden enthalten als Katalysatoren z.B. Metalle der VIIIb-Gruppe des Periodensystems.



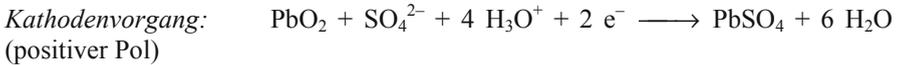
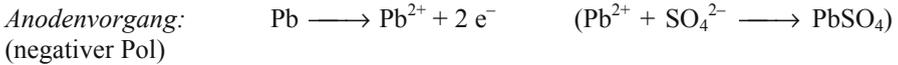
Bei der sog. *Sauren Zelle* verwendet man poröse Nickelplatten in verd. Schwefelsäure.

**Akkumulatoren**

sind regenerierbare galvanische Elemente, bei denen der Redoxvorgang, der bei der Stromentnahme abläuft, durch Anlegen einer äußeren Spannung (= Elektrolyse) umgekehrt werden kann.

*Beispiel: Bleiakku*

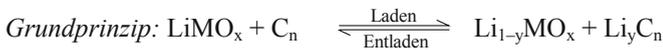
**Anode:** Bleigitter, gefüllt mit Bleischwamm; **Kathode:** Bleigitter, gefüllt mit  $\text{PbO}_2$ ; Elektrolyt 20 - 30%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Das Potential einer Zelle beträgt ca. 2 V.

Beim *Aufladen* des Akkus wird aus  $\text{PbSO}_4$  elementares Blei und  $\text{PbO}_2$  zurückgebildet:  $2 \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$

*Beachte:* Beim Entladen (Stromentnahme) wird  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verbraucht und  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet. Dies führt zu einer Verringerung der Spannung. Durch Dichtemessungen der Schwefelsäure lässt sich daher der Ladungszustand des Akkus überprüfen.

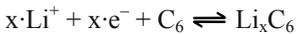
**Lithium-Ionenakku**

Negative Elektrode: M = Co, Mn, Ni; C = Graphit, Koks.

Positive Elektrode:  $\text{Li}^+$  in bestimmten Oxiden mit Schichtstruktur wie z.B. Manganoxiden.

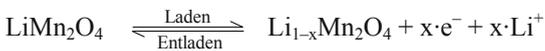
*Negative Elektrode:* Lithium bildet mit bestimmten Graphitsorten sog. Interkalationsverbindungen (Einlagerungsverbindungen). Dabei werden Li-Ionen in das Schichtgitter, bei gleichzeitiger Elektronenaufnahme und Abgabe, eingebracht. Das Ion wird formal entladen, es entsteht aber keine definierte chemische Verbindung.

Die Aufnahme und Abgabe von  $\text{Li}^+$ -Ionen entspricht der Beziehung:



Während dieser Reaktion bleibt das Elektrodenpotential ziemlich konstant.

*Positive Elektrode:* Hier gibt es Einlagerungsverbindungen von  $\text{Li}^+$  in bestimmten Oxiden mit Schichtstruktur, z.B. Manganoxiden.



In der galvanischen Zelle werden während des Lade- und Entladeprozesses nur  $\text{Li}^+$ -Ionen absorbiert und freigesetzt. Diese pendeln zwischen den Elektroden.

Das System erreicht eine Zellspannung von ca. 3,6 V und eine Leistung von 120 Wh/kg und 270 Wh/L.

### **Elektrochemische Korrosion / Lokalelement**

Die Bildung eines galvanischen Elements ist auch die Ursache für die **elektrochemische Korrosion**. Unter *Korrosion* eines Metalls versteht man allgemein seine Zerstörung durch chemische Reaktion. Berühren sich zwei Metalle in einer Elektrolytlösung wie z.B.  $\text{CO}_2$ -haltigem Wasser (Regenwasser), entsteht an der Berührungsstelle ein sog. **Lokalelement**: Das unedle Metall (Anode) löst sich auf (korrodiert) und bildet mit  $\text{OH}^-$ -Ionen ein Oxidhydrat; an dem edlen Metall (Kathode) werden meist  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen zu  $\text{H}_2$  reduziert. Man kann die Bildung eines Lokalelements auch zum „kathodischen Korrosionsschutz“ verwenden. Als sog. *Opfer-, Aktiv- oder Schutzanode* (Pluspol) verwendet man z.B. Zn-, Mg-Legierungen.

Hierbei wird der zu schützende Werkstoff, der sich im Erdreich befindet (z.B. Stahl tanks) oder von Wasser umgeben ist (z.B. Schiffsrümpfe, Schiffsschrauben), mit auswechselbaren Anoden z.B. Zn-, Mg-Legierungen leitend verbunden. Die Opfer-, Aktiv-, Schutzanode bildet den Pluspol einer galvanischen Zelle. Es fließt ein Strom zur Kathode und verhindert ihre Korrosion. Die Anode zersetzt sich allmählich unter Abgabe des Schutzstroms.

## Elektrochemische Bestimmung von pH-Werten

### 1. Glaselektrode

Der pH-Wert kann für den Verlauf chemischer und biologischer Prozesse von ausschlaggebender Bedeutung sein. Elektrochemisch kann der pH-Wert durch folgendes Messverfahren bestimmt werden: Man vergleicht eine Spannung  $E_i$ , welche mit einer Elektrodenkombination in einer Lösung von bekanntem pH-Wert gemessen wird, mit der gemessenen Spannung  $E_a$  einer Probenlösung. Als Messelektrode wird meist die sog. **Glaselektrode** benutzt. Sie besteht aus einem dickwandigen Glasrohr, an dessen Ende eine (meist kugelförmige) dünnwandige Membran aus einer besonderen Glassorte angeschmolzen ist. Die Glaskugel ist mit einer Pufferlösung von bekanntem und konstantem pH-Wert gefüllt (*Innenlösung*). Sie taucht in die Probenlösung ein, deren pH-Wert gemessen werden soll (*Außen-*

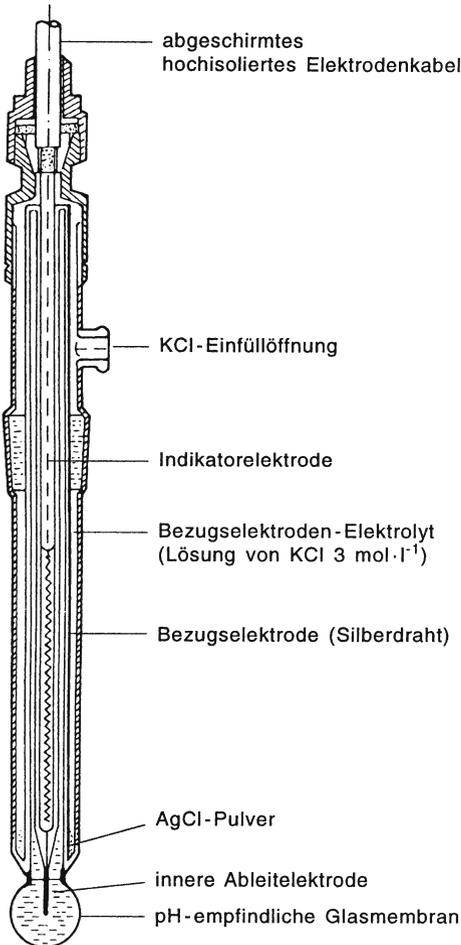


Abb. 120. Einstab-Glaselektrode

*lösung*). An der Phasengrenze Glas/Lösung bildet sich eine Potentialdifferenz  $\Delta E$  (Potentialsprung), die von der Acidität der Außenlösung abhängt.

Zur Messung der an der inneren (i) und äußeren (a) Membranfläche entstandenen Potentiale werden zwei indifferente **Bezugselektroden** benutzt, wie z.B. zwei gesättigte Kalomelektroden (Halbelement  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ). Die innere Bezugselektrode ist in die Glaselektrode fest eingebaut. Die äußere Bezugselektrode taucht über eine KCl-Brücke (s. Abb. 120) in die Probenlösung. (Moderne Glaselektroden enthalten oft beide Elektroden in einem Bauelement kombiniert.)

Zusammen mit der Ableitelektrode bilden die Pufferlösung und die Probenlösung eine sog. *Konzentrationskette* (Konzentrationszelle). Für die EMK der Zelle ( $\Delta E$ ) ergibt sich mit der Nernstschen Gleichung:

$$\Delta E = E_a - E_i = 0,059 \cdot \lg \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)_a}{c(\text{H}_3\text{O}^+)_i}$$

Da die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration der Pufferlösung bekannt ist, kann man aus der gemessenen EMK den pH-Wert der Probenlösung berechnen bzw. an einem entsprechend ausgerüsteten Messinstrument (pH-Meter) direkt ablesen.

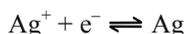
## Elektroden 2. Art

In der Praxis benutzt man anstelle der Normalwasserstoffelektrode andere **Bezugselektroden**, deren Potential auf die Normalwasserstoffelektrode bezogen ist.

Besonders bewährt haben sich **Elektroden 2. Art**. Dies sind Anordnungen, in denen die Konzentration der potentialbestimmenden Ionen durch die Anwesenheit einer schwerlöslichen, gleichionigen Verbindung festgelegt ist.

*Beispiele:* **Kalomel-Elektrode** ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$ ) mit  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (Kalomel), **Silber/Silberchlorid-Elektrode** ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ).

Die potentialbestimmende Reaktion bei der ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )-Elektrode ist:



Für das Potential gilt:

$$E = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

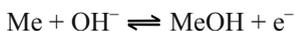
$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 = +0,81 \text{ V}$$

Die Aktivität  $a_{\text{Ag}^+}$  wird über das Löslichkeitsprodukt von  $\text{AgCl}$  durch die Aktivität der  $\text{Cl}^-$ -Ionen bestimmt.

## 2. Redoxelektroden

Außer der Glaselektrode gibt es andere Elektroden zur pH-Messung, die im Prinzip alle auf Redoxvorgängen beruhen. Die wichtigsten sind die **Wasserstoffelekt-**

**rode** (s. S. 198), die **Chinhydronelektrode** (s. Bd. II) und **Metall-Metalloxid-elektroden**, die teilweise industrielle Verwendung finden. Praktische Bedeutung haben vor allem die *Antimon-* und die *Bismutelektrode*. Das Potential wird durch folgende Gleichung bestimmt:

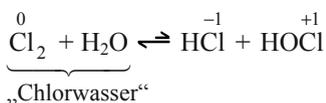


Über das Ionenprodukt des Wassers ergibt sich dann der gesuchte Zusammenhang zwischen dem Potential und dem pH-Wert.

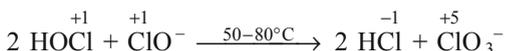
### Spezielle Redoxreaktionen

**Disproportionierungsreaktion** heißt eine Redoxreaktion, bei der ein Element gleichzeitig in eine höhere und eine tiefere Oxidationsstufe übergeht.

Leitet man z.B. Chlorgas in Wasser ein, bilden sich bis zu einem bestimmten Gleichgewicht *Salzsäure* und *hypochlorige Säure HOCl*:



Beim Erwärmen von wässrigen HOCl-Lösungen bzw. der Lösungen ihrer Salze entstehen *HCl* und *Chlorsäure HClO<sub>3</sub>* bzw. die entsprechenden Salze:

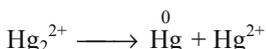


Durch Erhitzen von Chloraten wie *KClO<sub>3</sub>* auf ca. 400°C erhält man *Kaliumperchlorat KClO<sub>4</sub>* und *Kaliumchlorid*:

Weitere Beispiele sind die Disproportionierung von *Salpetriger Säure (HNO<sub>2</sub>)*:



und die Disproportionierung von *Quecksilber(I)-Verbindungen*:



**Komproportionierung** oder **Synproportionierung** nennt man den zur Disproportionierung umgekehrten Vorgang. Hierbei bildet sich aus einer *höheren* und einer *tiefere*n Oxidationsstufe eine *mittlere* Oxidationsstufe.

*Beispiel:*



Diese Reaktion wird großtechnisch zur Entschwefelung von Rauchgasen, z.B. in Kohlekraftwerken, angewandt (**Claus-Prozess**).

# 10 Säure-Base-Systeme

Die Vorstellungen über die Natur der Säuren und Basen haben sich im Laufe der Zeit zu leistungsfähigen Theorien entwickelt. Eine erste allgemein brauchbare Definition für Säuren stammt von *Boyle* (1663). Weitere Meilensteine auf dem Weg zu den heutigen Theorien setzten u.a. *Lavoisier*, v. *Liebig* und *Arrhenius*. Die Säure-Base-Definition von *Arrhenius* ist auf Wasser beschränkt und nur noch von historischem Interesse: Säuren geben  $H^+$ -Ionen ab, Basen geben  $OH^-$ -Ionen ab. Heute werden Säure-Base-Systeme vor allem durch die Theorien von *Brønsted* (1923) und *Lowry* sowie durch die Elektronentheorie von *Lewis* (1923) beschrieben.

## Brønstedsäuren und –basen; pH-Wert

**Säuren** sind — nach *Brønsted* (1923) — *Protonendonatoren* (Protonenspenden). Das sind Stoffe oder Teilchen, die  $H^+$ -Ionen abgeben können, wobei ein Anion  $A^-$  (= Base) zurückbleibt. *Beispiele*: Salzsäure  $HCl$ , Salpetersäure  $HNO_3$ , Schwefelsäure  $H_2SO_4$ , Essigsäure  $CH_3COOH$ , Schwefelwasserstoff  $H_2S$ . Außer diesen *Neutralsäuren* gibt es auch *Kationsäuren* und *Anionsäuren*.

*Beachte*: Diese Theorie ist nicht auf Wasser als Lösemittel beschränkt!

**Basen** sind *Protonenacceptoren*. Das sind Stoffe oder Teilchen, die  $H^+$ -Ionen aufnehmen können. *Beispiele*:  $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$ ;  $Na^+OH^- + HCl \rightleftharpoons H_2O + Na^+ + Cl^-$ .

*Kationbasen* und *Anionbasen* werden auf S. 221 besprochen.

**Salze** sind Stoffe, die in festem Zustand aus Ionen aufgebaut sind. *Beispiele*:  $Na^+Cl^-$ , Ammoniumchlorid ( $NH_4^+Cl^-$ ),  $Na_2SO_4$ ,  $CaSO_4$ .

Eine Säure kann ihr Proton nur dann abgeben, d.h. als Säure reagieren, wenn das Proton von einer Base aufgenommen wird. Für eine Base liegen die Verhältnisse umgekehrt. Die saure oder basische Wirkung einer Substanz ist also eine Funktion des jeweiligen Reaktionspartners, denn Säure-Base-Reaktionen sind **Protonenübertragungsreaktionen (Protolysen)**.

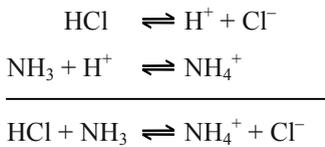
Protonenaufnahme bzw. -abgabe sind reversibel, d.h. bei einer Säure-Base-Reaktion stellt sich ein Gleichgewicht ein. Es heißt **Säure-Base-Gleichgewicht** oder **Protolysegleichgewicht**:  $HA + B \rightleftharpoons BH^+ + A^-$ , mit den Säuren:  $HA$  und

$\text{BH}^+$  und den Basen: B und  $\text{A}^-$ . Bei der Rückreaktion wirkt  $\text{A}^-$  als Base und  $\text{BH}^+$  als Säure. Man bezeichnet  $\text{A}^-$  als die zu HA *korrespondierende* (konjugierte) Base. HA ist die zu  $\text{A}^-$  *korrespondierende* (konjugierte) Säure. HA und  $\text{A}^-$  nennt man ein **korrespondierendes** (konjugiertes) **Säure-Base-Paar**.

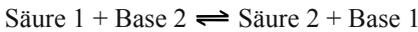
Für ein Säure-Base-Paar gilt: Je leichter eine Säure (Base) ihr Proton abgibt (aufnimmt), d.h. je stärker sie ist, umso schwächer ist ihre korrespondierende Base (Säure).

Die Lage des Protolysegleichgewichts wird durch die Stärke der beiden Basen (Säuren) bestimmt. Ist B stärker als  $\text{A}^-$ , so liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite der Gleichung.

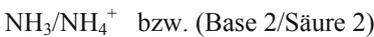
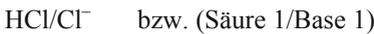
*Beispiel:*



*allgemein:*

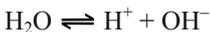


Die Säure-Base-Paare sind:



Substanzen oder Teilchen, die sich einer starken Base gegenüber als Säure verhalten und von einer starken Säure  $\text{H}^+$ -Ionen übernehmen und binden können, heißen **Ampholyte** (*amphotere* Substanzen). Welche Funktion ein Ampholyt ausübt, hängt vom Reaktionspartner ab. *Beispiele:*  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{NCOOH}$ .

**Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$** , ist als sehr schwacher amphoterer Elektrolyt in ganz geringem Maße dissoziiert:



$\text{H}^+$ -Ionen sind wegen ihrer im Verhältnis zur Größe hohen Ladung nicht existenzfähig. Sie liegen solvatisiert vor:  $\text{H}^+ \cdot x \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ ,  $\text{H}_9\text{O}_4^+ = \text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  etc. Zur Vereinfachung schreibt man nur das erste Ion  **$\text{H}_3\text{O}^+$**  (= **Hydronium-Ion**).

Man formuliert die Dissoziation von Wasser meist als **Autoprotolyse** (Wasser reagiert mit sich selbst):



Das Massenwirkungsgesetz ergibt für diese Reaktion:

$$\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c^2(\text{H}_2\text{O})} = K$$

oder  $c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K \cdot c^2(\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{K_W}$

$K$  ist die Protolysekonstante des Wassers. Ihr Zahlenwert ist:

$$K_{(293\text{ K})} = 3,26 \cdot 10^{-18}$$

Da die Eigendissoziation des Wassers außerordentlich gering ist, kann die Konzentration des undissoziierten Wassers  $c(\text{H}_2\text{O})$  als nahezu konstant angenommen und gleichgesetzt werden der Ausgangskonzentration  $c(\text{H}_2\text{O}) = 55,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (bei  $20^\circ\text{C}$ ). (1 Liter  $\text{H}_2\text{O}$  wiegt bei  $20^\circ\text{C}$  998,203 g; dividiert man durch  $18,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ergeben sich für  $c(\text{H}_2\text{O}) = 55,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .)

Mit diesem Zahlenwert für  $c(\text{H}_2\text{O})$  erhält man:

$$\begin{aligned} c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) &= 3,26 \cdot 10^{-18} \cdot 55,4^2 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \\ &= \mathbf{1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = K_W} \end{aligned}$$

Die Konstante  $K_W$  heißt das **Ionenprodukt des Wassers**.

Für  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  und  $c(\text{OH}^-)$  gilt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = \sqrt{10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = \mathbf{10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

*Anmerkungen:* Der Zahlenwert von  $K_W$  ist abhängig von der Temperatur. Für genaue Rechnungen muss man statt der Konzentrationen die Aktivitäten verwenden, s. S. 266.

#### Temperaturabhängigkeit von $K_W$

$K_W$ in $10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$	0,116	0,608	1,103	5,985	59,29
$^\circ\text{C}$	0	18	<b>25</b>	50	100

Reines Wasser reagiert neutral, d.h. weder sauer noch basisch.

Man kann auch allgemein sagen:

**Eine wässrige Lösung reagiert dann neutral, wenn in ihr die Wasserstoffionenkonzentration  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  den Wert  $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  hat.**

Die Zahlen  $10^{-14}$  oder  $10^{-7}$  sind vom Typ  $a \cdot 10^{-b}$ . Bildet man hiervon den negativen dekadischen Logarithmus, erhält man:

$$-\lg a \cdot 10^{-b} = b - \lg a$$

Für den negativen dekadischen Logarithmus des Zahlenwertes der **Wasserstoffionenkonzentration** hat man aus praktischen Gründen das Symbol **pH** (von potentia hydrogenii) eingeführt. Den zugehörigen Zahlenwert bezeichnet man als den **pH-Wert** einer Lösung:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

**Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Konzentration (genauer:  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Aktivität).**

Analog gilt:

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$$

Der pH-Wert ist ein Maß für die „Acidität“ bzw. „Basizität“ einer verdünnten wässrigen Lösung.

Eine *neutrale* Lösung hat den pH-Wert 7 (bei  $T = 22^\circ\text{C}$ ) **pH = 7**

In *sauren* Lösungen überwiegen die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen und es gilt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) > 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{oder} \quad \text{pH} < 7$$

In *alkalischen* (basischen) Lösungen überwiegt die  $\text{OH}^-$ -Konzentration. Hier ist:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) < 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad \text{oder} \quad \text{pH} > 7$$

*Anmerkung:* „pH-neutral“ heißt, der pH-Wert ist 7. „Hautneutral“ bezeichnet den physiologischen pH-Wert der gesunden Haut von ca. 5,5. Blutplasma:  $\text{pH} = 7,4$ ; Magensaft:  $\text{pH} = 1,4$ ; Wein:  $\text{pH} = 2,8 - 3,8$ ; Regen (Reinluftgebiete):  $\text{pH} = 5,6$ .

Benutzt man das Symbol p allgemein für den negativen dekadischen Logarithmus einer Größe (z.B. pOH,  $\text{pK}_\text{W}$ ), lässt sich das Ionenprodukt von Wasser auch schreiben als:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_\text{W} = 14$$

Mit dieser Gleichung kann man über die  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration auch den pH-Wert einer alkalischen Lösung errechnen (Tabelle 20).

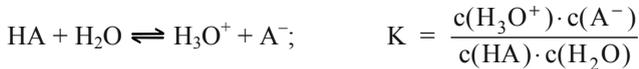
Tabelle 20

pH		pOH
0	1 M starke Säure, z.B. 1 M HCl, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^0 = 1$ , $c(\text{OH}^-) = 10^{-14}$	14
1	0,1 M starke Säure, z.B. 0,1 M HCl, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-1}$ , $c(\text{OH}^-) = 10^{-13}$	13
2	0,01 M starke Säure, z.B. 0,01 M HCl, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2}$ , $c(\text{OH}^-) = 10^{-12}$	12
•		•
•		•
•		•
•		•
•		•
7	Neutralpunkt, reines Wasser, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	7
•		•
•		•
•		•
•		•
•		•
12	0,01 M starke Base, z.B. 0,01 M NaOH, $c(\text{OH}^-) = 10^{-2}$ , $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-12}$	2
13	0,1 M starke Base, z.B. 0,1 M NaOH, $c(\text{OH}^-) = 10^{-1}$ , $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-13}$	1
14	1 M starke Base, z.B. 1 M NaOH, $c(\text{OH}^-) = 10^0$ , $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14}$	0
pH		pOH

*Beachte:* Außerhalb der normalen pH-Skala gilt die Beziehung:  $\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$  nicht mehr. In diesen Fällen muss man  $\text{pH} = \lg a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  setzen. S. hierzu *Aktivität a*. Manchmal findet man die Bezeichnungen „übersauer“ für  $\text{pH} < 0$  und „überalkalisch“ für  $\text{pH} > 14$ .

## Säure- und Basestärke

Wir betrachten die Reaktion einer **Säure HA mit H<sub>2</sub>O**:



Solange mit verdünnten Lösungen der Säure gearbeitet wird, kann  $c(\text{H}_2\text{O})$  als konstant angenommen und in die Gleichgewichtskonstante (Protolysekonstante) einbezogen werden:

$$K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \quad (\text{manchmal auch } K_a, a \text{ von acid})$$

Für die Reaktion einer **Base mit H<sub>2</sub>O** gelten analoge Beziehungen:



$$K' \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = K_B = \frac{c(\text{BH}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})}$$

Die Konstanten  $K_S$  und  $K_B$  nennt man **Säure-** bzw. **Basekonstante**. Sie sind ein Maß für die Stärke einer Säure bzw. Base. Analog dem pH-Wert formuliert man den  $\text{p}K_S$  bzw.  $\text{p}K_B$ -Wert:

$$pK_S = -\lg K_S \quad \text{und} \quad pK_B = -\lg K_B$$

Zwischen den  $pK_S$ - und  $pK_B$ -Werten korrespondierender Säure-Base-Paare gilt die Beziehung:

$$pK_S + pK_B = 14 \quad (K_S \cdot K_B = 10^{-14})$$

*Anmerkung:*  $pK_S$  bzw.  $pK_B$  heißen auch *Säure-* bzw. *Baseexponent*. Sie sind nämlich der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwertes von  $K_S$  und  $K_B$ .

## Starke Säuren und starke Basen

**Starke Säuren** haben  $pK_S$ -Werte  $< 1$ , und **starke Basen** haben  $pK_B$ -Werte  $< 0$ , d.h.  $pK_S$ -Werte  $> 14$ .

In wässrigen Lösungen starker Säuren und Basen reagiert die Säure oder Base praktisch vollständig mit dem Wasser, d.h.  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  bzw.  $c(\text{OH}^-)$  ist gleich der Gesamtkonzentration der Säure bzw. Base,  $C_{\text{Säure}}$  bzw.  $C_{\text{Base}}$ .

Der **pH-Wert** ist daher leicht auszurechnen.

*Beispiele:*

**Säure:** gegeben: 0,01 M wässrige HCl-Lösung =  $C_{\text{Säure}}$ ; gesucht: pH-Wert.  
 $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,01 = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH = 2

**Base:** gegeben: 0,1 M NaOH =  $C_{\text{Base}}$ ; gesucht: pH-Wert.  
 $c(\text{OH}^-) = 0,1 = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pOH = 1;  $c(\text{OH}^-)\cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-14}$ ;  
 $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH = 13

## Schwache Säuren und schwache Basen

Bei **schwachen Säuren bzw. Basen** kommt es nur zu unvollständigen Protolysen. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, in dem alle beteiligten Teilchen in messbaren Konzentrationen vorhanden sind.



Aus Säure und  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen gleichviele  $\text{H}_3\text{O}^+$ - und  $\text{A}^-$ -Ionen, d.h.  $c(\text{A}^-) = c(\text{H}_3\text{O}^+) = x$ . Die Konzentration der undissoziierten Säure  $c = c(\text{HA})$  ist gleich der Anfangskonzentration der Säure  $C_0(\text{Säure})$  minus  $x$ ; denn wenn  $x$   $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen gebildet werden, werden  $x$  Säuremoleküle verbraucht. Bei schwachen Säuren ist  $x$  gegenüber  $C_0(\text{Säure})$  vernachlässigbar, und man darf  $C_0(\text{Säure}) = C_{\text{Säure}}$  setzen.

Nach dem Massenwirkungsgesetz ist:

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{c^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{HA})} \quad \left| = \frac{x^2}{C-x} \approx \frac{x^2}{C} \right.$$

$$K_S \cdot c(\text{HA}) = c^2(\text{H}_3\text{O}^+)$$

mit  $c(\text{HA}) = C_{\text{Säure}}$  ergibt sich durch Logarithmieren und mit  $\text{p}K_{\text{S}} = -\lg K_{\text{S}}$  sowie  $\text{pH} = -\lg (c(\text{H}_3\text{O}^+))$ :

$$\text{p}K_{\text{S}} - \lg C_{\text{Säure}} = 2 \cdot \text{pH}$$

Für den pH-Wert gilt:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{\text{S}} - \lg C_{\text{Säure}}}{2}$$

*Beachte:* Bei **sehr verdünnten schwachen** Säuren ist die Protolyse so groß ( $\alpha \geq 0,62$ , s. S. 222), dass diese Säuren wie starke Säuren behandelt werden müssen. Für sie gilt:

$$\text{pH} = -\lg C.$$

Analoges gilt für **sehr verdünnte schwache** Basen.

**Base:**  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$

Aus Base und  $\text{H}_2\text{O}$  entstehen gleich viele  $\text{OH}^-$ - und  $\text{BH}^+$ -Ionen, d.h.  $c(\text{OH}^-) = c(\text{BH}^+)$ . Bei schwachen Basen darf man  $c(\text{B}) = C_0(\text{Base}) = C_{\text{Base}}$  setzen (= Anfangskonzentration der Base).

MWG:

$$K_{\text{B}} = \frac{c(\text{BH}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})} = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{B})}; \quad K_{\text{B}} \cdot c(\text{B}) = c^2(\text{OH}^-)$$

Mit  $c(\text{B}) = C_{\text{Base}}$  ergibt sich durch Logarithmieren und mit  $\text{p}K_{\text{B}} = -\lg K_{\text{B}}$  sowie  $\text{pOH} = -\lg (c(\text{OH}^-))$

$$\text{p}K_{\text{B}} - \lg C_{\text{Base}} = 2 \cdot \text{pOH}$$

$$\text{pOH} = \frac{\text{p}K_{\text{B}} - \lg C_{\text{Base}}}{2}$$

Mit  $\text{pOH} + \text{pH} = 14$  erhält man

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{\text{p}K_{\text{B}} - \lg C_{\text{Base}}}{2} \quad \text{oder}$$

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{S}} + \lg C_{\text{Base}})$$

*Beispiele:*

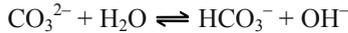
*Säure:* gegeben: 0,1 M HCN-Lösung;  $\text{p}K_{\text{S}_{\text{HCN}}} = 9,4$ ; gesucht: pH-Wert.

$$C = 0,1 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad \text{pH} = \frac{9,4+1}{2} = 5,2$$

*Säure:* gegeben: 0,1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;  $\text{p}K_{\text{S}_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 4,76$ ; gesucht: pH-Wert.

$$C = 0,1 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad \text{pH} = \frac{4,76+1}{2} = 2,88$$

Base: gegeben: 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung; gesucht: pH-Wert.  
 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> enthält das basische CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ion, das mit H<sub>2</sub>O reagiert:



Das HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ion ist die zu CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> konjugierte Säure mit pK<sub>S</sub> = 10,4.  
 Aus pK<sub>S</sub> + pK<sub>B</sub> = 14 folgt pK<sub>B</sub> = 3,6. Damit wird

$$\text{pOH} = \frac{3,6 - \lg 0,1}{2} = \frac{3,6 - (-1)}{2} = 2,3 \quad \text{und} \quad \text{pH} = 14 - 2,3 = 11,7$$

Zum pH-Wert in Lösungen von Ampholyten s. Bd. II.

**Tabelle 21.** Starke und schwache Säure-Base-Paare

pK <sub>S</sub>	Säure	← korrespondierende →		Base	pK <sub>B</sub>		
≈ -10	sehr	HClO <sub>4</sub>	Perchlorsäure	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Perchloration	sehr	≈ 24
-6	starke	HCl <sub>aq</sub>	Salzsäure	Cl <sup>-</sup>	Chloridion	schwache	20
-3	Säure	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Hydrogen- sulfation	Base	17
-1,76	Die Stärke der Säure nimmt ab ↓	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Oxoniumion	H <sub>2</sub> O	Wasser <sup>1)</sup>	Die Stärke der Base nimmt zu ↓	15,76
1,92		H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Schweflige Säure	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hydrogen- sulfition		12,08
1,92		HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Hydrogen- sulfation	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sulfation		12,08
1,96		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Orthophos- phorsäure	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Dihydrogen- phosphation		12,04
4,76		HAc	Essigsäure	Ac <sup>-</sup>	Acetation		9,25
6,52		H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kohlensäure	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hydrogen- carbonation		7,48
7		HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hydrogen- sulfition	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Sulfition		7
9,25		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammoniumion	NH <sub>3</sub>	Ammoniak		4,75
10,4		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hydrogen- carbonation	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Carbonation		3,6
15,76		sehr schwache	H <sub>2</sub> O	Wasser	OH <sup>-</sup>		Hydroxidion
24	Säure	OH <sup>-</sup>	Hydroxidion	O <sup>2-</sup>	Oxidion	Base	-10

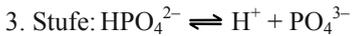
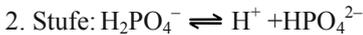
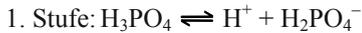
1) Wegen  $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{10^{-14}}{55,5} = 1,8 \cdot 10^{-16}$ , um H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> und H<sub>2</sub>O in die Tabelle aufnehmen zu können. Bei der Ableitung von K<sub>W</sub> über die Aktivitäten ist pK<sub>S</sub>(H<sub>2</sub>O) = 14 und pK<sub>S</sub>(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) = 0.

## Mehrwertige Säuren

Im Gegensatz zu *einwertigen* Säuren der allgemeinen Formel HA sind *mehrwertige* (mehrbasige, mehrprotonige) Säuren Beispiele für **mehrstufig dissoziierende Elektrolyte**. Hierzu gehören Orthophosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Sie können ihre Protonen schrittweise abgeben. Für jede Dissoziationsstufe bzw. Protolyse gibt es eine eigene Dissoziationskonstante  $K$  bzw. Säurekonstante  $K_S$  mit einem entsprechenden  $\text{p}K_S$ -Wert.

### $\text{H}_3\text{PO}_4$ :

Als **Dissoziation** formuliert



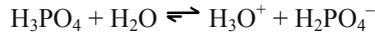
Gesamtreaktion:



$$K_{1,2,3} = \frac{c^3(\text{H}^+) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)}$$

$$K_{1,2,3} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

Als **Protolyse** formuliert



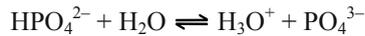
$$K_{S_1} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)}$$

$$= 1,1 \cdot 10^{-2}; \quad \text{p}K_{S_1} = 1,96$$



$$K_{S_2} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$$

$$= 6,1 \cdot 10^{-8}; \quad \text{p}K_{S_2} = 7,21$$



$$K_{S_3} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{HPO}_4^{2-})}$$

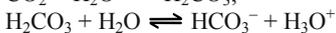
$$= 4,7 \cdot 10^{-13}; \quad \text{p}K_{S_3} = 12,32$$

Bei einer Lösung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  spielt die dritte Protolysereaktion praktisch keine Rolle

Im Falle einer Lösung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ist auch  $\text{p}K_{S_3}$  maßgebend.

**$\text{H}_2\text{CO}_3$** : Es wird nur die Protolyse formuliert.

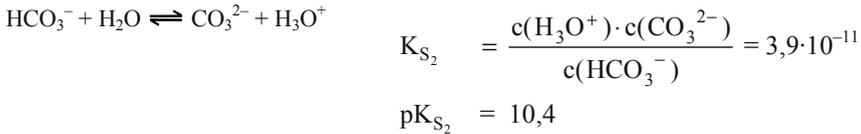
1. Stufe:



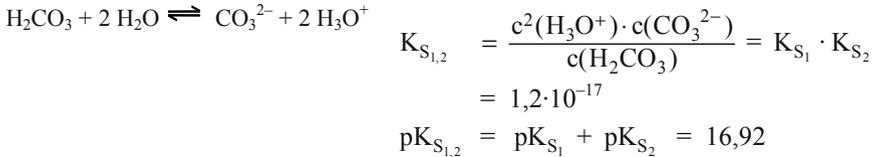
$$K_{S_1} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 3 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{p}K_{S_1} = 6,52$$

## 2. Stufe



Gesamtreaktion:



Bei der ersten Stufe ist zu beachten, dass nur ein kleiner Teil des in Wasser gelösten  $\text{CO}_2$  als  $\text{H}_2\text{CO}_3$  vorliegt.  $\text{p}K_{S_1}$  bezieht sich hierauf.

Bei genügend großem Unterschied der  $K_S$  bzw.  $\text{p}K_S$ -Werte kann man jede Stufe für sich betrachten. *Ausschlaggebend für den pH-Wert ist meist die 1. Stufe.* Während nämlich die Abspaltung des ersten Protons leicht und vollständig erfolgt, werden alle weiteren Protonen sehr viel schwerer und unvollständig abgespalten. Das Anion erhält nämlich beim Abspalten eines Protons eine höhere negative Ladung, welche eine erneute Protonenabspaltung erschwert.

Daher gilt:  $\text{p}K_{S_1} < \text{p}K_{S_2} < \text{p}K_{S_3}$ .

Die einzelnen Dissoziationsstufen können oft in Form ihrer Salze isoliert werden.

*Beispiele (mit Angaben über die Reaktion in Wasser):*

Natriumdihydrogenphosphat  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (primäres Natriumphosphat) (sauer), Dinatriumphosphat  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (sekundäres Natriumphosphat) (basisch), Trinatriumphosphat  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (tertiäres Natriumphosphat) (stark basisch), Natriumhydrogencarbonat  $\text{NaHCO}_3$  (basisch), Natriumcarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (stark basisch) und andere Alkalicarbonat wie Kaliumcarbonat  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Lithiumcarbonat  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

### Mehrwertige Basen

Außer *einwertigen* Basen der allgemeinen Formel B gibt es auch *mehrwertige* Basen wie z.B.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

### Protolysereaktionen beim Lösen von Salzen in Wasser

Salze aus einer starken Säure und einer starken Base wie  $\text{NaCl}$  reagieren beim Lösen in Wasser neutral. Die hydratisierten  $\text{Na}^+$ -Ionen sind so schwache Protonendonatoren, dass sie gegenüber Wasser nicht sauer reagieren. Die  $\text{Cl}^-$ -Anionen sind andererseits so schwach basisch, dass sie aus dem Lösemittel keine Protonen aufnehmen können.

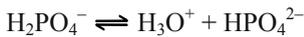
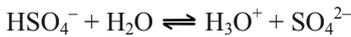
Es gibt nun auch Salze, deren Anionen infolge einer Protolysereaktion mit Wasser  $\text{OH}^-$ -Ionen bilden. Es sind sog. **Anionbasen**. Die stärkste Anion-Base in Wasser ist  $\text{OH}^-$ . Weitere *Beispiele*:  $\text{CN}^-$  oder



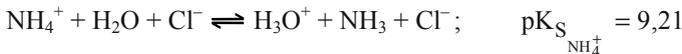
$$\text{pOH} = \text{pK}_{\text{B}} - \lg C_{\text{Salz}}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

**Anionsäuren** sind z.B.  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

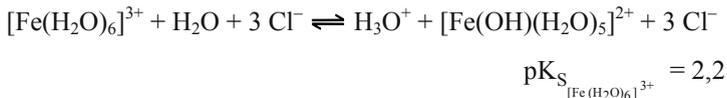


**Kationsäuren** entstehen durch Protolysereaktionen beim Lösen bestimmter Salze in Wasser. *Beispiele* für Kationsäuren sind das  $\text{NH}_4^+$ -Ion und hydratisierte, mehrfach geladene Metallkationen:



$$\text{pH} = \frac{9,21 - \lg C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{2} \quad \left| \quad = \frac{\text{pK}_{\text{S}} - \lg C_{\text{Salz}}}{2} \right.$$

(Für  $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ist  $\text{pH} = \frac{9,21+1}{2} = 5,1$ .)



In allen Fällen handelt es sich um Kationen von Salzen, deren Anionen schwächere Basen als Wasser sind, z.B.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Die Lösungen von hydratisierten Kationen reagieren umso stärker sauer, je kleiner der Radius und je höher die Ladung, d.h. je größer die Ladungsdichte des Metallions ist.

Betrachtet man die Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  oder  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ , so verhalten sich die Kationen wie eine Base. Man nennt sie daher auch **Kationbasen**.

## Neutralisationsreaktionen

Neutralisationsreaktionen nennt man allgemein die Umsetzung einer Säure mit einer Base. Hierbei hebt die Säure die Basewirkung bzw. die Base die Säurewirkung mehr oder weniger vollständig auf.

Lässt man z.B. äquivalente Mengen wässriger Lösungen von starken Säuren und Basen miteinander reagieren, ist das Gemisch weder sauer noch basisch, sondern neutral. Es hat den pH-Wert 7. Handelt es sich nicht um starke Säuren und starke Basen, so kann die Mischung einen pH-Wert  $\neq 7$  aufweisen, s. S. 224.

*Allgemeine Formulierung einer Neutralisationsreaktion:*



*Beispiel:* Salzsäure + Natronlauge



$$\Delta H = -57,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Die Metall-Kationen und die Säurerest-Anionen bleiben wie in diesem Fall meist gelöst und bilden erst beim Eindampfen der Lösung **Salze**.

*Beachte:* Die Rückreaktion ist die „Hydrolyse des Salzes“ (NaCl).

*Das Beispiel zeigt deutlich:*

Die Neutralisationsreaktion ist eine Protolyse, d.h. eine Übertragung eines Protons von der Säure  $\text{H}_3\text{O}^+$  auf die Base  $\text{OH}^-$  unter Bildung von Wasser.



Da starke Säuren praktisch vollständig dissoziiert sind, wird bei allen Neutralisationsreaktionen gleich konzentrierter Hydroxidlösungen mit verschiedenen starken Säuren immer die gleiche Wärmemenge (Neutralisationswärme) von  $57,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  frei.

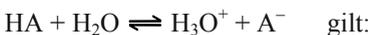
*Beachte:* Ein Beispiel für eine *Neutralisationsreaktion ohne Wasserbildung* ist die Reaktion von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{HCl}$  in der Gasphase:  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4^+\text{Cl}^-$ .

Genau verfolgen lassen sich Neutralisationsreaktionen durch die Aufnahme von pH-Diagrammen (Titrationskurven) bei Titrationen.

## Protolysegrad

Anstelle des Dissoziationsgrads  $\alpha$  von S. 181 kann man auch einen **Protolysegrad  $\alpha$**  analog definieren:

Für die Protolysereaktion:



$$\alpha = \frac{\text{Konzentration protolysierter HA – Moleküle}}{\text{Konzentration der HA – Moleküle vor der Protolyse}}$$

Mit  $c$  = Gesamtkonzentration HA und  $c(\text{HA})$ ,  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ ,  $c(\text{A}^-)$ , den Konzentrationen von HA,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{A}^-$  im Gleichgewicht ergibt sich:

$$\alpha = \frac{c - c(\text{HA})}{c} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c} = \frac{c(\text{A}^-)}{c}$$

Man gibt  $\alpha$  entweder in Bruchteilen von 1 (z.B. 0,5) oder in Prozenten (z.B. 50%) an.

Das **Ostwaldsche Verdünnungsgesetz** lautet für die Protolyse:

$$\frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = K_S$$

Für *starke* Säuren ist  $\alpha \approx 1$  (bzw. 100%).

Für *schwache* Säuren ist  $\alpha \ll 1$ , und die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_S}{c}}$$

Daraus ergibt sich:

**Der Protolysegrad einer schwachen Säure wächst mit abnehmender Konzentration  $c$ , d.h. zunehmender Verdünnung.**

*Beispiel:* 0,1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :  $\alpha = 0,013$ ;    0,001 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :  $\alpha = 0,125$ .

## Titrationen

**Titrieren** heißt, die unbekannt Menge eines gelösten Stoffes dadurch ermitteln, dass man ihn durch Zugabe einer geeigneten Reagenzlösung mit genau bekanntem Gehalt (Wirkungsgrad, Titer) quantitativ von einem chemisch definierten Anfangszustand in einen ebenso gut bekannten Endzustand überführt. Man misst dabei die verbrauchte Menge Reagenzlösung z.B. mit einer Bürette (Volumenmessung).

Das Ende der Umwandlungsreaktion soll von selbst erkennbar sein oder leicht erkennbar gemacht werden können.

Gesucht wird der **Äquivalenzpunkt** (= theoretischer Endpunkt). Hier ist die dem gesuchten Stoff äquivalente Menge gerade verbraucht. (Der Titrationsgrad ist 1.)

Bestimmt man z.B. den Säuregehalt einer Lösung durch Zugabe einer Base genau bekannten Gehalts, indem man die Basenmenge misst, die bis zum Äquivalenzpunkt verbraucht wird, und verfolgt man diese Titration durch Messung des

jeweiligen pH-Wertes der Lösung, so erhält man Wertepaare. Diese ergeben graphisch die Titrationskurve der Neutralisationsreaktion. Der Wendepunkt der Kurve beim Titrationsgrad  $1 \hat{=} 100\%$  Neutralisation entspricht dem Äquivalenzpunkt.

*Anmerkung:* **Masslösung** heißt eine Lösung bekannten Gehalts (bekannter Molarität, Äquivalenzkonzentration) s. hierzu Bd. III.

*Beispiele: Säure/Base-Titrationsen* (= Acidimetrie und Alkalimetrie)

**1. Starke Säure/starke Base.** *Beispiel:* 0,1 M HCl/0,1 M NaOH. Vorgelegt wird 0,1 M HCl (Abb. 87).

**Hier fallen Äquivalenzpunkt und Neutralpunkt (pH = 7) zusammen!**

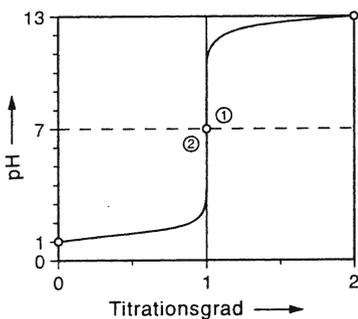
**2. Titration einer schwachen Base wie Ammoniak mit HCl:** Abb. 122.

**3. Titration einer schwachen Säure wie Essigsäure mit NaOH:** Abb. 123.

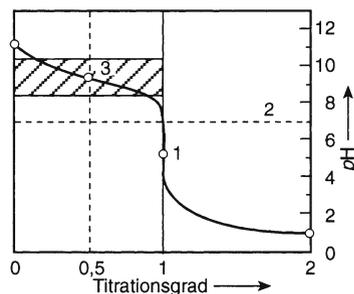
**4. Titration einer schwachen Säure mit einer schwachen Base oder umgekehrt.**

Je schwächer die Säure bzw. Base, desto kleiner ist die pH-Änderung am Äquivalenzpunkt. Der Reagenzzusatz ist am Wendepunkt so groß, dass eine einwandfreie Feststellung des Äquivalenzpunktes nicht mehr möglich ist. Der pH-Wert des Äquivalenzpunktes hängt von den Dissoziationskonstanten der beiden Reaktionspartner ab. Er kann im sauren oder alkalischen Gebiet liegen. In Abb. 124 ist ein Sonderfall angegeben.

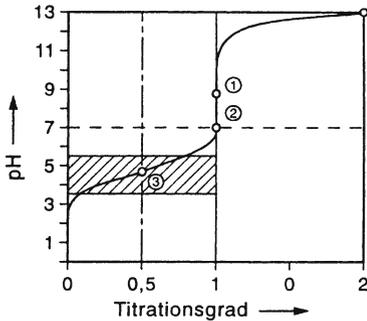
*Bemerkungen:* Der Wendepunkt einer Titrationskurve, der dem Äquivalenzpunkt entspricht, weicht umso mehr vom Neutralpunkt (pH = 7) ab, je schwächer die Säure oder Base ist. Bei der Titration *schwacher Säuren* liegt er im alkalischen, bei der Titration *schwacher Basen* im sauren Gebiet. Der Sprung im Äquivalenzpunkt, d.h. die größte Änderung des pH-Wertes bei geringster Zugabe von Reagenslösung ist umso kleiner, je schwächer die Säure bzw. Lauge ist.



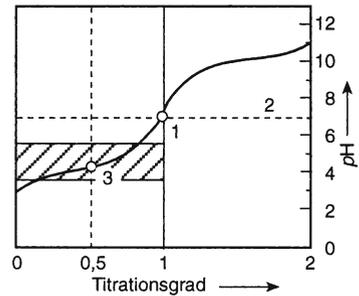
**Abb. 121.** pH-Diagramm zur Titration von sehr starken Säuren mit sehr starken Basen. 0,1 M HCl/0,1 M NaOH



**Abb. 122.** pH-Diagramm zur Titration einer 0,1 M Lösung von  $\text{NH}_3$  mit einer sehr starken Säure



**Abb. 123.** pH-Diagramm zur Titration einer 0,1 M Lösung von  $\text{CH}_3\text{COOH}$  mit einer sehr starken Base



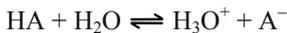
**Abb. 124.** Titration von 0,1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  mit 0,1 M  $\text{NH}_3$ -Lösung

1 = Äquivalenzpunkt; 2 = Neutralpunkt ( $\text{pH} = 7$ ); 3 = Halbneutralisationspunkt:  $\text{pH} = \text{pK}_s$  (Titrationsgrad 0,5  $\hat{=}$  50 %) s. S. 223. Schraffiert: Pufferbereich ( $\text{pK}_s \pm 1$ ) s. S. 227

### pH-Abhängigkeit von Säure- und Base-Gleichgewichten, Pufferlösungen

Protonenübertragungen in wässrigen Lösungen verändern den pH-Wert. Dieser wiederum beeinflusst die Konzentrationen konjugierter Säure/Base-Paare.

Die **Henderson-Hasselbalch-Gleichung (Puffergleichung)** gibt diesen Sachverhalt wieder. Man erhält sie auf folgende Weise:



wenden wir auf diese Protolysereaktion der Säure HA das MWG an:

$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

dividieren durch  $K_s$  und  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  und logarithmieren anschließend, ergibt sich:

$$-\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg K_s + \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

oder  $\text{pH} = \text{pK}_s + \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$  bzw.  $\text{pH} = \text{pK}_s - \lg \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$  oder

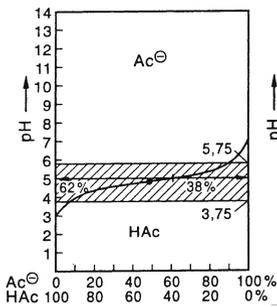
$$\text{pH} = \text{pK}_s + \lg \frac{c(\text{Salz})}{c(\text{Säure})}$$

Berechnet man mit dieser Gleichung für bestimmte pH-Werte die prozentualen Verhältnisse an Säure und korrespondierender Base ( $HA/A^-$ ) und stellt diese graphisch dar, entstehen Kurven, die als **Pufferungskurven** bezeichnet werden (Abb. 125 - 127). Abb. 125 zeigt die Kurve für  $CH_3COOH/CH_3COO^-$ . Die Kurve gibt die Grenze des Existenzbereichs von Säure und korrespondierender Base an: bis  $pH = 3$  existiert nur  $CH_3COOH$ ; bei  $pH = 5$  liegt 63,5%, bei  $pH = 6$  liegt 95%  $CH_3COO^-$  vor; ab  $pH = 8$  existiert nur  $CH_3COO^-$ .

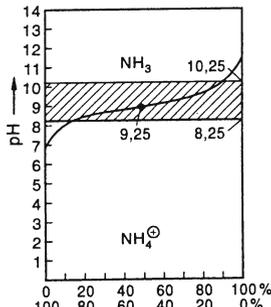
Abb. 126 gibt die Verhältnisse für das System  $NH_4^+/NH_3$  wieder. Bei  $pH = 6$  existiert nur  $NH_4^+$ , ab  $pH = 12$  nur  $NH_3$ . Will man die  $NH_4^+$ -Ionen quantitativ in  $NH_3$  überführen, muss man durch Zusatz einer starken Base den pH-Wert auf 12 erhöhen. Da  $NH_3$  unter diesen Umständen flüchtig ist, „**treibt die stärkere Base die schwächere aus**“. Ein analoges Beispiel für eine Säure ist das System  $H_2CO_3/HCO_3^-$  (Abb. 127).

**Bedeutung der Henderson-Hasselbalch-Gleichung**

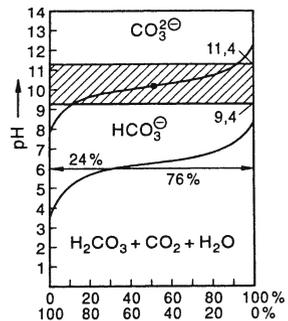
- a) Bei bekanntem pH-Wert kann man das Konzentrationsverhältnis von Säure und konjugierter Base berechnen.
- b) Bei  $pH = pK_S$  ist  $\lg c(A^-)/c(HA) = \lg 1 = 0$ , d.h.  $c(A^-) = c(HA)$ .
- c) Ist  $c(A^-) = c(HA)$ , so ist der pH-Wert gleich dem  $pK_S$ -Wert der Säure. Dieser pH-Wert stellt den Wendepunkt der Pufferungskurven in Abb. 125 - 127 dar. Vgl. Abb. 121 - 124.
- d) Pufferlösungen können verdünnt werden, ohne dass sich der pH-Wert merklich ändert. Erklärung: Der pH-Wert hängt vom  $K_S$ -Wert und vom Verhältnis  $c(\text{Salz}) / c(\text{Säure})$  ab. Dieses bleibt bei der Verdünnung gleich!



**Abb. 125.**  
 $HAc: pH = pK_S = 4,75$   
 [Schraffur] = Pufferbereich



**Abb. 126.**  
 $NH_4^+: pH = pK_S = 9,25$   
 $x = pK_S$ -Wert



**Abb. 127.**  
 $HCO_3^-: pH = pK_S = 10,40$

- e) Die Gleichung gibt auch Auskunft darüber, wie sich der pH-Wert ändert, wenn man zu Lösungen, die eine schwache Säure (geringe Protolyse) und ihr Salz (konjugierte Base) oder eine schwache Base und ihr Salz (konjugierte Säure) enthalten, eine Säure oder Base zugibt.

Enthält die Lösung eine Säure und ihr Salz bzw. eine Base und ihr Salz in etwa gleichen Konzentrationen, so bleibt der pH-Wert bei Zugaben von Säure bzw. Base in einem bestimmten Bereich, dem Pufferbereich des Systems, nahezu konstant (Abb. 125 - 127).

Lösungen mit diesen Eigenschaften heißen **Pufferlösungen**, **Puffersysteme** oder **Puffer**.

**Eine Pufferlösung besteht aus einer schwachen Brønsted-Säure (-Base) und der korrespondierenden Base (bzw. korrespondierenden Säure).**

Sie vermag je nach der Stärke der gewählten Säure bzw. Base die Lösung in einem ganz bestimmten Bereich (**Pufferbereich**) gegen Säure- bzw. Basezusatz zu puffern.

Ein günstiger Pufferungsbereich erstreckt sich über etwa je einen pH-Wert auf beiden Seiten des  $pK_S$ -Wertes der zugrunde liegenden schwachen Säure.

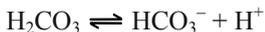
Eine Pufferlösung hat die **Pufferkapazität 1**, wenn der Zusatz von  $c_{\text{eq}} = 1$  mol Säure oder Base zu einem Liter Pufferlösung den pH-Wert um 1 Einheit ändert. **Maximale Pufferkapazität** erhält man für ein molares Verhältnis von Säure zu Salz von 1 : 1.

Geeignete Puffersysteme können aus Tabellen entnommen werden.

Pufferlösungen besitzen in der physiologischen Chemie besondere Bedeutung, denn viele Körperflüssigkeiten, z.B. Blut ( $\text{pH} = 7,39 \pm 0,05$ ), sind gepuffert (**physiologische Puffersysteme**).

**Wichtige Puffersysteme des Blutes sind:**

- a) **Der Bicarbonatpuffer**  
(Kohlensäure-Hydrogencarbonatpuffer)



$\text{H}_2\text{CO}_3$  ist praktisch vollständig in  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zerfallen:  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Die Kohlensäure wird jedoch je nach Verbrauch aus den Produkten wieder nachgebildet. Bei der Formulierung der Henderson-Hasselbalch-Gleichung für den Bicarbonatpuffer muss man daher die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Blut mitberücksichtigen:

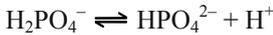
$$\text{pH} = \text{p}K'_{\text{S H}_2\text{CO}_3} + \lg \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2)}$$

$$\text{mit } pK'_S \text{H}_2\text{CO}_3 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2)}$$

( $K'_S$  ist die scheinbare Protolysekonstante der  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , die den Zerfall in  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  berücksichtigt.)

### b) Der Phosphatpuffer

Mischung aus  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (primäres Phosphat) und  $\text{HPO}_4^{2-}$  (sekundäres Phosphat):

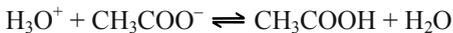


$$\text{pH} = pK_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + \lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$$

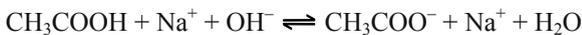
### Acetatpuffer

Ein weiteres wichtiges Puffersystem ist der **Acetatpuffer** (Essigsäure/Acetat-Gemisch):

- 1) **Säurezusatz:** Gibt man zu der Lösung aus  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  etwas verdünnte HCl, so reagiert das  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion der vollständig protolysierten HCl mit dem Acetatanion und bildet undissoziierte Essigsäure. Das Acetatanion fängt also die Protonen der zugesetzten Säure ab, wodurch der pH-Wert der Lösung konstant bleibt:



- 2) **Basezusatz:** Gibt man zu der Pufferlösung wenig verdünnte Natriumhydroxid-Lösung NaOH, reagieren die  $\text{OH}^-$ -Ionen mit  $\text{H}^+$ -Ionen der Essigsäure zu  $\text{H}_2\text{O}$ :



Da  $\text{CH}_3\text{COOH}$  als schwache Säure wenig protolysiert ist, ändert auch der Verbrauch an Essigsäure durch die Neutralisation den pH-Wert nicht merklich.

Die zugesetzte Base wird von dem Puffersystem „abgepuffert“.

*Zahlenbeispiel für die Berechnung des pH-Wertes eines Puffers:*

*Gegeben:*

**Lösung 1** = 1 L Pufferlösung, die 0,1 mol Essigsäure  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $pK_S = 4,76$ ) und 0,1 mol Natriumacetat-Lösung ( $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$ ) enthält.

Der pH-Wert des Puffers berechnet sich zu:

$$\text{pH} = pK_S + \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,76 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76$$

*Gegeben:*

**Lösung 2** = 1 ml Natriumhydroxid-Lösung (NaOH) mit  $c_{\text{eq}} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Sie enthält 0,001 mol NaOH.

*Gesucht:* pH-Wert der Mischung aus Lösung 1 und Lösung 2.

0,001 mol NaOH neutralisieren die äquivalente Menge = 0,001 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Hierdurch wird  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,099$  und  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0,101$ .

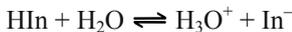
Der pH-Wert der Lösung berechnet sich zu:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}} + \lg \frac{0,101}{0,099} = 4,76 + \lg 1,02 = 4,76 + 0,0086 = 4,7686$$

## Messung von pH-Werten

Eine genaue Bestimmung des pH-Wertes ist potentiometrisch mit der sog. *Glas-elektrode* möglich, s. S. 208. Weniger genau arbeiten sog. pH-Indikatoren oder Farbindikatoren.

**Farbindikatoren** sind Substanzen, deren wässrige Lösungen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung ihre Farbe ändern können. Es sind *Säuren (HIn)*, die eine andere Farbe (Lichtabsorption) haben als ihre *korrespondierenden Basen (In<sup>-</sup>)*. Zwischen beiden liegt folgendes Gleichgewicht vor:



Hierfür gilt:

$$K_{\text{S}_{\text{HIn}}} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})}$$

Säurezusatz verschiebt das Gleichgewicht nach links. Die Farbe von HIn wird sichtbar.

Basezusatz verschiebt das Gleichgewicht nach rechts. Die Farbe von In<sup>-</sup> wird sichtbar.

*Anmerkung:* Die geringe Menge des zugegebenen Indikators beeinflusst den pH-Wert der Lösung praktisch nicht.

Am Farbumschlagpunkt gilt:

$$c(\text{HIn}) = c(\text{In}^-)$$

damit wird  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_{\text{S}_{\text{HIn}}}$  oder  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}_{\text{HIn}}}$ ,

d.h. der Umschlagpunkt eines Farbindikators liegt bei seinem  $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert, der dem pH-Wert der Lösung entspricht.

Ein brauchbarer Umschlagsbereich ist durch zwei pH-Werte begrenzt:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}_{\text{HIn}}} \pm 1,$$

Da das Auge die Farben erst bei einem 10fachen Überschuss der einzelnen Komponenten in der Lösung erkennt. Für  $c(\text{In}^-)/c(\text{HIn}) = 10$  ist nur die Farbe von  $\text{In}^-$  und für  $c(\text{In}^-)/c(\text{HIn}) = 0,1$  ist nur die Farbe von  $\text{HIn}$  zu sehen.

Durch Kombination von Indikatoren kann man die Genauigkeit auf 0,1 bis 0,2 pH-Einheiten bringen. Häufig benutzt man Indikatorpapiere (mit Indikatoren getränkte und anschließend getrocknete Papierstreifen). Beliebte sind sog. **Universalindikatoren**, die aus Mischungen von Indikatoren mit unterschiedlichen Umschlagsbereichen bestehen. Hier tritt bei jedem pH-Wert eine andere Farbe auf.

Verwendung finden Farbindikatoren außer zur pH-Wertbestimmung auch zur Bestimmung des stöchiometrischen Endpunktes bei der Titration einer Säure oder einer Base.

Tabelle 22

Indikator	Umschlagsgebiet (pH)	Übergang sauer nach basisch
Thymolblau	1,2 - 2,8	rot - gelb
Methylorange	3,0 - 4,4	rot - orangegelb
Kongorot	3,0 - 5,2	blauviolett - rot
Methylrot	4,4 - 6,2	rot - gelb
Bromthymolblau	6,2 - 7,6	gelb - blau
Phenolphthalein	8,0 - 10,0	farblos - rot

### Säure-Base-Reaktionen in nichtwässrigen Systemen

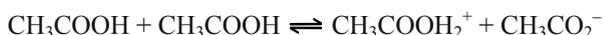
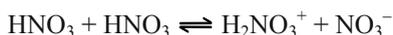
Auch in **nichtwässrigen Systemen** sind Säure-Base-Reaktionen möglich.

Bei Anwendung der Säure-Base-Theorie von *Bronsted* ist eine Säure-Base-Reaktion auf solche nichtwässrige Lösemittel beschränkt, in denen Protonenübertragungsreaktionen möglich sind. Geeignete Lösemittel sind z.B. Eisessig, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , konz.  $\text{HNO}_3$ , Alkohole, Ether, Ketone,  $\text{NH}_3$  (flüssig).

*Beispiele:*

#### a) Reaktionen in flüssigen Säuren

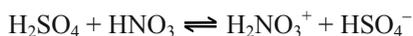
Autoprotolyse von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{CH}_3\text{COOH}$



Das Autoprotolysegleichgewicht liegt hier weitgehend auf der linken Seite.

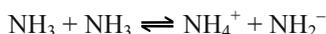
Schwache Basen wie Anilin und Pyridin werden in Eisessig weitgehend protolysiert.

Gegenüber stärkeren Säuren wie Perchlorsäure und Schwefelsäure wirken Essigsäure und Salpetersäure als Basen:

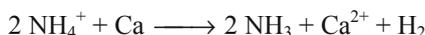


### b) Reaktionen in flüssigem Ammoniak

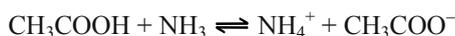
Ammoniak ist wie Wasser ein Ampholyt ( $\text{pK}_\text{S} > 23$ ). Autoprotolyse in flüssigem Ammoniak:



Das Gleichgewicht liegt weitgehend auf der linken Seite. Das Ionenprodukt  $c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{NH}_2^-) = 10^{-29} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ .  $\text{NH}_4^+$  reagiert in flüssigem Ammoniak mit unedlen Metallen unter Wasserstoffentwicklung:



Säuren wie Essigsäure, die in Wasser schwache Säuren sind, sind in flüssigem Ammoniak starke Säuren:



## Elektronentheorie der Säuren und Basen nach Lewis

Wir haben gesehen, dass Brønsted-Säuren Wasserstoffverbindungen sind und Brønsted-Basen ein freies Elektronenpaar besitzen müssen, um ein Proton aufnehmen zu können.

Es gibt nun aber sehr viele Substanzen, die saure Eigenschaften haben, ohne dass sie Wasserstoffverbindungen sind. Ferner gibt es in nichtwasserstoffhaltigen (nichtprototropen) Lösemitteln Erscheinungen, die Säure-Base-Vorgängen in Wasser oder anderen prototropen Lösemitteln vergleichbar sind. Eine Beschreibung dieser Reaktionen ist mit der nach Lewis benannten Elektronentheorie der Säuren und Basen möglich.

Eine **Lewis-Säure** ist ein Molekül mit einer unvollständig besetzten Valenzschale (Elektronenpaarlücke), das zur Bildung einer kovalenten Bindung ein Elektronenpaar aufnehmen kann.

Eine **Lewis-Säure ist demnach ein Elektronenpaar-Acceptor**. Beispiele:  $\text{SO}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$  und alle Zentralteilchen von Komplexen.

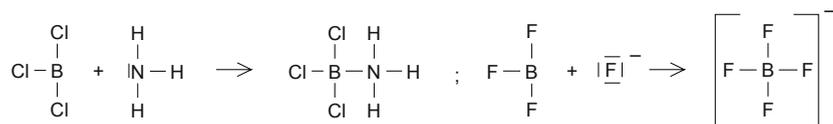
Eine **Lewis-Base** ist eine Substanz, die ein Elektronenpaar zur Ausbildung einer kovalenten Bindung zur Verfügung stellen kann.

Eine **Lewis-Base ist ein Elektronenpaar-Donator**. Beispiele:  $|\text{NH}_3$ ,  $|\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ .

*Beachte:* Eine Lewis-Säure ist ein Elektrophil. Eine Lewis-Base ist ein Nucleophil (vgl. Bd. II).

**Eine Säure-Base-Reaktion besteht nach Lewis in der Ausbildung einer Atombindung zwischen einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base.** Die Stärke einer Lewis-Säure bzw. Lewis-Base hängt daher vom jeweiligen Reaktionspartner ab.

*Beispiele für Säure-Base-Reaktionen nach Lewis:*



## Supersäuren

Es gibt auch Substanzen, deren Acidität in wasserfreiem Zustand um mehrere Zehnerpotenzen (bis  $10^{10}$ ) größer ist als die der stärksten wässrigen Säuren. Sie werden gewöhnlich als *Supersäuren* bezeichnet. Für diese Säuren muss die pH-Skala durch eine andere Aciditätsskala ersetzt werden, da der pH-Wert nur für Wasser als Lösemittel definiert ist.

*Beispiele für Supersäuren:*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wasserfrei; Fluorsulfonsäure  $\text{HSO}_3\text{F}$ ; eine Mischung von  $\text{HSO}_3\text{F}$  und  $\text{SbF}_5$  („*magic acid*“);  $\text{HF}/\text{SbF}_5$ .



Supersäuren ermöglichen u.a. die Darstellung von Kationen wie  $\text{S}_8^{2+}$ ,  $\text{I}_2^+$  und Carboniumionen in der organischen Chemie (Bd. II).

## Prinzip der „harten“ und „weichen“ Säuren und Basen

Nach *R.G. Pearson* (1967) kommt fast jede chemische Bindung durch eine Säure-Base-Reaktion zustande. In seinem **HSAB-Konzept** (Hard and Soft Acids and Bases) unterscheidet er zwischen *harten* und *weichen Säuren* und *Basen*.

**Säuren nach Pearson sind allgemein Elektronen-Acceptoren.**

**Harte Säuren** sind wenig polarisierbare Moleküle und Ionen mit hoher positiver Ladung und kleinem Radius (hohe Ladungsdichte). **Weiche Säuren** sind gut polarisierbare Moleküle und Ionen mit niedriger positiver Ladung und großem Radius.

**Basen nach Pearson sind allgemein Elektronendonatoren (Elektronendonoren).** Weiche Basen sind leichter polarisierbar als harte Basen.

**Starke** Bindungen (mit starkem ionischen Bindungsanteil) werden nun nach diesem Konzept ausgebildet zwischen *harten Basen* **und** *harten Säuren* oder *weichen Basen* **und** *weichen Säuren*.

**Schwache** Bindungen mit vorwiegend kovalentem Bindungsanteil bilden sich bei der Reaktion von *weichen Basen* **mit** *harten Säuren* bzw. von *harten Basen* **mit** *weichen Säuren*.

Das HSAB-Konzept wird auch häufig mit Erfolg auf Komplexverbindungen angewandt. Man erklärt damit die Stabilität von Komplexen mit Zentralionen unterschiedlicher Oxidationsstufe.

**Tabelle 23.** Auswahl von Säuren und Basen nach dem HSAB-Konzept

### **Säuren**

„harte“ Säuren:	$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Ti^{4+}$ , $Cr^{3+}$ , $Cr^{6+}$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $Cl^{7+}$ , $BF_3$ , $CO_2$ , $HX$ , $R_3C^+$ , $RCO^+$
„weiche“ Säuren:	$Cs^+$ , $Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Pd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $I^+$ , $Br^+$ , $I_2$ , $Br_2$ , $BH_3$ , Metalle, $ICN$ , $CH_3Mg^+$ , $RS^+$ , $HO^+$
Grenzfälle:	$Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $NO^+$ , $SO_2$

### **Basen**

„harte“ Basen:	$H_2O$ , $ROH$ , $ROR$ , $NH_3$ , $RNH_2$ , $N_2H_4$ , $RO^-$ , $OH^-$ , $O^{2-}$ , $SO_4^{2-}$ , $CO_3^{2-}$ , $PO_4^{3-}$ , $F^-$ , $Cl^-$ , $NO_3^-$ , $ClO_4^-$ , $CH_3COO^-$
„weiche“ Basen:	$RSH$ , $RSR$ , $R_3P$ , $C_6H_6$ , $C_2H_4$ , $CO$ , $RS^-$ , $Br^-$ , $CN^-$ , $I^-$ , $SCN^-$ , $S_2O_3^{2-}$ , $R^-$ , $RNC^-$
Grenzfälle:	$C_6H_5NH_2$ , Pyridin, $N_3^-$ , $Cl^-$ , $NO_2^-$

# 11 Energetik chemischer Reaktionen

## (Grundlagen der Thermodynamik)

Die *Thermodynamik* ist ein wesentlicher Teil der allgemeinen Wärmelehre. Sie befasst sich mit den quantitativen Beziehungen zwischen der Wärmeenergie und anderen Energieformen. Die Thermodynamik geht von nur wenigen — aus Experimenten abgeleiteten — Axiomen aus, den sog. *Hauptsätzen der Thermodynamik*.

Ein Zentralbegriff in der Thermodynamik ist der Begriff des *Systems*. **Unter einem System versteht man eine beliebige Menge Materie mit den sie einschließenden physikalischen (realen) oder gedachten Grenzen, die sie vom Rest des Universums d.h. von ihrer Umgebung abschließen.**

Man unterscheidet u.a.:

**Abgeschlossene** oder **isolierte Systeme**, die weder Energie (z.B. Wärme, Arbeit) noch Materie (Masse) mit ihrer Umgebung austauschen. (*Beispiel*: geschlossene (ideale) Thermosflasche.)

**Geschlossene Systeme**, die durchlässig sind für Energie, aber undurchlässig für Materie (Masse).(*Beispiel*: Verschlussene und gefüllte Glasflasche.)

**Offene Systeme**, welche mit ihrer Umgebung sowohl Energie als auch Materie austauschen können. (*Beispiel*: der lebende Organismus)

Der Zustand eines Systems hängt von sog. **Zustandsgrößen** oder Zustandsvariablen ab wie Temperatur, Volumen, Druck, Konzentration, Innere Energie, Enthalpie, Entropie und Freie Enthalpie. Jede Zustandsgröße kann als Funktion anderer Zustandsgrößen dargestellt werden. Eine solche Darstellung heißt **Zustandsgleichung**.

### ***I. Hauptsatz der Thermodynamik (Energieerhaltungssatz)***

Ein System besitzt einen bestimmten Energieinhalt, die sog. **Innere Energie U** (gemessen in J). U kann aus den verschiedensten Energieformen zusammengesetzt sein z.B. kinetische Energie, Schwingungsenergie, potentielle Energie usw. Die Innere Energie ist eine Zustandsfunktion, d.h. sie hängt ausschließlich vom Zustand des Systems ab.  $\Delta U$  bezeichnet die Änderung von U.

Für die Summe aus der Inneren Energie  $U$  und dem Produkt aus Druck  $p$  und Volumen  $V$  führt man aus praktischen Gründen als neue Zustandsfunktion die **Enthalpie** (Wärmeinhalt)  $H$  (gemessen in J) ein:

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

*Beachte:* Der Absolutwert der Enthalpie ist nicht messbar. Es können nur Änderungen der Enthalpie gemessen werden.

Die **Änderung der Enthalpie  $\Delta H$**  ergibt sich zu:

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

Für einen **isobaren** Vorgang (bei konstantem Druck) wird wegen  $\Delta p = 0$

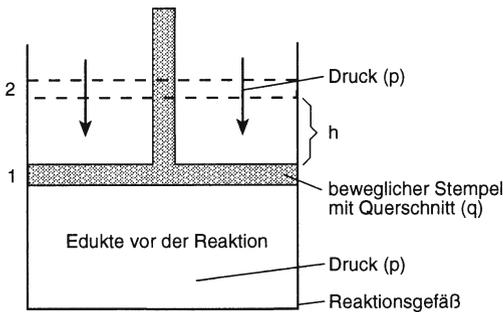
$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

D.h.: Die Änderung der Enthalpie  $\Delta H$  ist gleich der Summe der Änderung der Inneren Energie  $\Delta U$  und der Volumenarbeit  $p \Delta V$  bei konstantem Druck.

**Für Reaktionen, die ohne Volumenänderung ablaufen, gilt:  $\Delta H = \Delta U$ .**

### *Veranschaulichung der Volumenarbeit $p \cdot \Delta V$*

Wir betrachten die *isobare* Durchführung einer mit Volumenvergrößerung verbundenen Gasreaktion (Abb. 128):



**Abb. 128**

(1) Anfangsstellung des Stempels; (2) Endstellung des Stempels. In dem Reaktionsgefäß soll unter isobaren Bedingungen eine isotherme Reaktion ablaufen. Hierbei vergrößert sich das Gasvolumen  $V$  um den Betrag  $\Delta V$ . Durch die Volumenvergrößerung wird der bewegliche Stempel gegen den konstanten Gegendruck  $p$  um die Höhe  $h$  nach oben gedrückt. Die hierbei geleistete Arbeit ist die Volumenarbeit  $W_{\Delta V}$ :

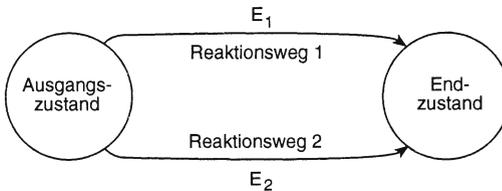
$$W_{\Delta V} = -p \cdot q \cdot h = -p \cdot \Delta V \quad \text{mit } q \cdot h = \Delta V$$

$W_{\Delta V}$  erhält das negative Vorzeichen, wenn wie hier eine Expansion erfolgt. Bei einer Kompression wird  $W_{\Delta V}$  positiv.

Auskunft über Änderungen der Inneren Energie von Systemen gibt der

## I. Hauptsatz der Thermodynamik

**Die von irgendeinem System während eines Vorganges insgesamt abgegebene oder aufgenommene Energiemenge ist nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängig. Sie ist unabhängig vom Weg:  $E_1 = E_2$ :**



Für **abgeschlossene (isolierte) Systeme** folgt aus dem I. Hauptsatz, dass die Summe aller Energieformen konstant ist oder:

**In einem abgeschlossenen System ist die Innere Energie  $U$  konstant, d.h. die Änderung der Inneren Energie  $\Delta U$  ist gleich Null:**

$$U = \text{const.} \quad \text{oder} \quad \Delta U = 0$$

Für **geschlossene Systeme** folgt aus dem I. Hauptsatz:

**Die Änderung der Inneren Energie  $\Delta U$  eines geschlossenen Systems ist gleich der Summe der mit der Umgebung ausgetauschten Wärmemenge  $\Delta Q$  und Arbeit  $\Delta W$ :**

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

Das bedeutet:

Führt man einem geschlossenen System von außen Energie zu, z.B. in Form von Wärme und Arbeit, so erhöht sich seine Innere Energie um den zugeführten Energiebetrag.

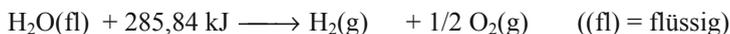
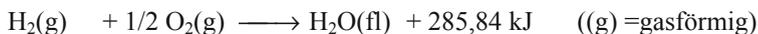
Eine andere Formulierung des I. Hauptsatzes ist der „Satz von der Erhaltung der Energie“.

Energie kann übertragen und umgewandelt, aber nicht zerstört oder erzeugt werden.

## Anwendung des I. Hauptsatzes auf chemische Reaktionen

Chemische Reaktionen sind sowohl mit Materie- als auch mit Energieumsatz verknüpft.

Die thermochemischen Reaktionsgleichungen für die Bildung von Wasser aus den Elementen und die Zersetzung von Wasser in die Elemente sind:



Die Wärmemenge, die bei einer Reaktion frei wird oder verbraucht wird, heißt **Reaktionswärme**.

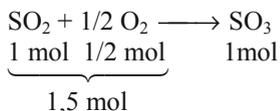
Die Reaktionswärme ist definiert als Energieumsatz in kJ pro *Formelumsatz*. Der Formelumsatz ist ein der Reaktionsgleichung entsprechender Molumsatz.

Vorstehend schrieben wir die Energiemenge, die bei einer Reaktion umgesetzt wird, auf die rechte Seite der Reaktionsgleichung und benutzten das Pluszeichen für „freiwerdende Energie“. In diesem Fall betrachtet man den Energieumsatz von einem Standpunkt außerhalb des Systems. Die Energie wird dabei wie ein Reaktionspartner behandelt. Die Reaktionswärme heißt dann auch positive bzw. negative **Wärmetönung**.

Die meisten chemischen Reaktionen verlaufen bei konstantem Druck. Zur Beschreibung der energetischen Verhältnisse verwendet man daher zweckmäßigerweise die **Reaktionsenthalpie  $\Delta H$**  (Reaktionswärme bei konstantem Druck) an Stelle von  $\Delta U$ .

*Beispiel* zum Unterschied von  $\Delta H$  und  $\Delta U$ :

Die katalytische Umsetzung von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  erfolgt formal nach der Gleichung:



Führt man die Reaktion bei  $V = \text{konst.}$ , d.h.  $\Delta V = 0$  z.B. in einem Kalorimeter durch, findet man bei  $T = 298 \text{ K}$  den Wert für  $\Delta U^0 = -97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Bei  $p = \text{konst.}$ , d.h.  $\Delta p = 0$  findet man bei  $T = 298 \text{ K}$  den Wert für  $\Delta H^0 = -98,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Differenz beträgt  $1,2 \text{ kJ}$ .

Da sich während der Reaktion das Volumen von  $1,5$  Volumenanteilen auf  $1$  Volumenanteil verringert, muss zur Verkleinerung des Volumens von *außen* die Volumenarbeit  $p \cdot \Delta V$  geleistet werden.

*Erklärung:* Die Volumenarbeit  $p \cdot \Delta V$  errechnet man mit der *allgemeinen Gasgleichung* (s. S. 157):

$$\begin{aligned} p \cdot \Delta V &= n \cdot R \cdot T \\ &= 0,5 \text{ mol} \cdot 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298 \text{ K} \\ &= 1,2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$\Delta H$  ist die Differenz zwischen der Enthalpie des Anfangszustandes und des Endzustandes.

Für eine chemische Reaktion ist:

$$\Delta H = \sum H_{\text{Produkte}} - \sum H_{\text{Edukte}}$$

Für Elemente in ihrem stabilsten Zustand wird bei 25°C und 1,013 bar bzw. 1 mol·L<sup>-1</sup> die Enthalpie H (willkürlich) gleich Null gesetzt:  $H^0 = 0$ .

Für Reaktionen, die unter **Standardbedingungen** verlaufen, ersetzt man  $\Delta H$  durch  $\Delta H^0 = \text{Standardreaktionsenthalpie}$ .  $\Delta H^0_{(25^\circ\text{C})}$  heißt die **Normalreaktionsenthalpie**. Von vielen Substanzen sind ihre Werte tabelliert.

*Anmerkung:* **Standardbedingungen** sind: 1,013 bar, 1 mol·L<sup>-1</sup>, reine Phasen, ideales Verhalten von Gasen.

Aus  $H_A + H_B = H_C + H_D - \Delta H$  folgt für die Reaktion  $A + B \rightleftharpoons C + D$ :

Wird bei einer Reaktion Energie frei (verbraucht), so wird diese den Edukten entzogen (zugeführt). Die zugehörige Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  erhält dann ein negatives (positives) Vorzeichen.

Bei dieser Vorzeichengebung verlegt man den Beobachterstandpunkt **in** das System.

**Eine Reaktion, bei der Energie frei wird (negative Reaktionsenthalpie), heißt *exotherm*.**

**Eine Reaktion, die Energie verbraucht (positive Reaktionsenthalpie), heißt *endotherm*.**

Häufig sind Reaktionsenthalpien nicht direkt messbar. Mit Hilfe des *Hess'schen Wärmesatzes* (1840) — einer speziellen Form des I. Hauptsatzes — kann man sie oft rechnerisch ermitteln.

### Hess'scher Satz der konstanten Wärmesummen

*Lässt man ein chemisches System von einem Anfangszustand in einen Endzustand einmal direkt und das andere Mal über Zwischenstufen übergehen, so ist die auf dem direkten Weg auftretende Wärmemenge gleich der Summe der bei den Einzelschritten (Zwischenstufen) auftretenden Reaktionswärmen.*

*Beispiel:* Die Reaktionsenthalpie der Umsetzung von Graphitkohlenstoff und Sauerstoff in Kohlenmonoxid ist nicht direkt messbar, da stets ein Gemisch aus Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) entsteht. Man kennt aber die Reaktionsenthalpie sowohl der Umsetzung von Kohlenstoff zu CO<sub>2</sub> als auch diejenige der Umsetzung von CO zu CO<sub>2</sub>. Die Umwandlung von Kohlenstoff in CO<sub>2</sub> kann man nun einmal direkt durchführen oder über CO als Zwischenstufe. Mit Hilfe des Hess'schen Satzes lässt sich damit  $\Delta H^0_{C \rightarrow CO}$  ermitteln.



**2. Reaktionsweg:**



Gesamtreaktion von



*Daraus ergibt sich:*  $\Delta H^0_{C \rightarrow CO} + (-283,1 \text{ kJ}) = -393,7 \text{ kJ}$

oder  $\Delta H^0_{C \rightarrow CO} = -110,6 \text{ kJ}$

## II. Hauptsatz der Thermodynamik / Triebkraft chemischer Reaktionen

Neben dem Materie- und Energieumsatz interessiert bei chemischen Reaktionen auch die Frage, ob sie in eine bestimmte Richtung ablaufen können oder nicht (ihre Triebkraft).

Ein Maß für die *Triebkraft* irgendeines Vorganges (mit p und T konstant) ist die **Änderung der sog. Freien Enthalpie  $\Delta G$**  (Reaktionsarbeit, Nutzarbeit) beim Übergang von einem Anfangszustand in einen Endzustand. (Zur Definition von  $\Delta G$  s. S. 242.) Im angelsächsischen Sprachraum verwendet man anstelle von „Freier Enthalpie“ die Bezeichnung „Freie Energie“.

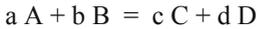
**Bei chemischen Reaktionen ist**

$$\Delta G = \Sigma G_{\text{Produkte}} - \Sigma G_{\text{Edukte}}$$

Verläuft eine Reaktion unter Standardbedingungen, erhält man die Änderung der **Freien Enthalpie im Standardzustand  $\Delta G^0$** . Man nennt sie manchmal auch **Standardreaktionsarbeit**. Von vielen Substanzen sind die  $\Delta G^0$ -Werte tabelliert. ( $\Delta G^0_{(25^\circ\text{C})}$  heißt auch **Normalreaktionsarbeit**.)

Für Elemente in ihrem stabilsten Zustand bei 25°C und 1,013 bar bzw. 1 mol · L<sup>-1</sup> wird  $G^0$  (willkürlich) gleich Null gesetzt:  $G^0 = 0$ .

Die Änderung der Freien Enthalpie für die Umsetzung



ergibt sich unter Standardbedingungen:

$$\Delta G_r^0 = c \cdot G_C^0 + d \cdot G_D^0 - a \cdot G_A^0 - b \cdot G_B^0$$

Der Index r soll andeuten, dass es sich um die Änderung der Freien Enthalpie bei der Reaktion handelt.  $G_A^0$  ist die Freie Enthalpie von 1 Mol A im Standardzustand.

*Beispiel:* Berechne  $\Delta G_{(25^\circ\text{C})}^0$  für die Reaktion von Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ) mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) nach der Gleichung:



$$\Delta G_{(\text{CCl}_4)}^0 = -60,67 \text{ kJ}; \quad \Delta G_{(\text{CO}_2)}^0 = -394,60 \text{ kJ}$$

$$\Delta G_{(\text{CCl}_4 \rightarrow \text{CO}_2)}^0 = [-394,60] - [60,67] = -333,93 \text{ kJ}$$

Weshalb  $\text{CCl}_4$  trotz negativem  $\Delta G$  nicht spontan verbrennt, wird auf S. 261 erklärt (kinetisch kontrollierte Reaktion).

Bevor wir uns damit befassen, welche Faktoren den Wert von  $\Delta G$  bestimmen, müssen wir die Begriffe „**reversibel**“ und „**irreversibel**“ einführen.

*Ein Vorgang heißt reversibel (umkehrbar), wenn seine Richtung durch unendlich kleine Änderungen der Zustandsvariablen umgekehrt werden kann.*

Das betrachtete System befindet sich während des gesamten Vorganges im Gleichgewicht, d.h. der Vorgang verläuft über eine unendliche Folge von Gleichgewichtszuständen. Ein reversibler Vorgang ist ein idealisierter Grenzfall.

*Ein Vorgang heißt irreversibel (nicht umkehrbar), wenn er einsinnig verläuft. Alle Naturvorgänge sind irreversibel.*

Wichtig ist nun die Feststellung, dass die Arbeit, die bei einem Vorgang von einem System geleistet werden kann, nur bei einem reversibel geführten Vorgang einen maximalen Wert erreicht ( $W_{\text{rev}}$ ).

Bei einer reversibel geführten isobaren und isothermen Reaktion (Druck und Temperatur werden konstant gehalten) setzt sich die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  aus zwei Komponenten zusammen, nämlich einer Energieform, die zur Verrichtung (Leistung) von Arbeit genutzt werden kann (maximale Nutzarbeit  $W_{\text{rev}}$ ), und einem Wärmebetrag  $Q_{\text{rev}}$ . Letzterer heißt gebundene Energie, weil er nicht zur Arbeitsleistung verwendet werden kann. In Formeln:

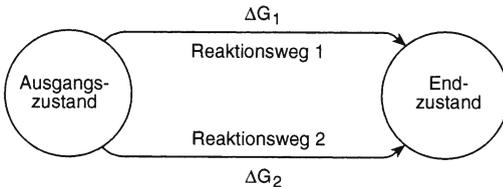
$$\Delta H = W_{\text{rev}} + Q_{\text{rev}}$$

Die bei einem Vorgang freiwerdende maximale Nutzarbeit  $W_{\text{rev}}$  ist nun identisch mit der Änderung der Freien Enthalpie während des Vorgangs:

$$W_{\text{rev}} = \Delta G$$

Die Freie Enthalpie  $G$  ist wie die Innere Energie  $U$  unabhängig vom Reaktionsweg. Für sie gilt der dem I. Hauptsatz entsprechende **II. Hauptsatz der Thermodynamik**. Er besagt:

**Die von einem chemischen oder physikalischen System während eines isothermen Reaktionsablaufs maximal leistbare Arbeit (= Änderung der Freien Enthalpie  $\Delta G$ ) ist nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängig, aber nicht vom Weg, auf dem der Endzustand erreicht wird:  $\Delta G_1 = \Delta G_2$ .**



Dividiert man die Änderung der gebundenen Wärme  $\Delta Q_{\text{rev}}$  durch die Temperatur, bei der der Vorgang abläuft, bezeichnet man den Quotienten  $\Delta Q_{\text{rev}}/T$  als reduzierte Wärme oder als **Entropieänderung  $\Delta S$** :

$$\frac{\Delta Q_{\text{rev}}}{T} = \Delta S$$

oder

$$\Delta Q_{\text{rev}} = T \cdot \Delta S$$

$T$  ist die absolute Temperatur in der Einheit *Kelvin* ( $K$ ).

Die **Entropie  $S$**  ( $Q/T$ ) ist eine Zustandsfunktion. Sie wurde 1850 von *R. Clausius* eingeführt. Maßeinheit:  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  (früher Clausius:  $\text{cal} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Der Änderung von  $Q_{\text{rev}}$  ( $= \Delta Q_{\text{rev}}$ ) entspricht die Änderung der Entropie  $\Delta S$  oder: In einem geschlossenen System ist die Entropieänderung  $\Delta S$  des Systems gleich der im Verlauf von reversibel und isotherm ablaufenden Reaktionen mit der Umgebung ausgetauschten Wärmemenge, dividiert durch die zugehörige Reaktionstemperatur  $T$  (eine weitere Formulierung des II. Hauptsatzes der Thermodynamik).

*Anmerkung:*  $\Delta S$  und  $\Delta G$  wurden vorstehend auf der Basis eines reversiblen Prozesses formuliert. Trotzdem hängen sie als Zustandsfunktionen nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems ab und nicht von der Art der Änderung (reversibel oder irreversibel), die von einem Zustand in den anderen führt.

Die Entropiemenge, die zur Erhöhung der Temperatur um 1 Grad erforderlich ist, heißt spezifische Entropie  $s$ . Die spez. Entropie pro Mol ist die spez. Molentropie  $S$ .

$S$  wird ermittelt, indem man z.B. die Molwärme  $C$ , die zur Temperaturerhöhung eines Mols um 1 K gebraucht wird, durch die absolute Temperatur  $T$  dividiert, bei der die Erwärmung des Mols erfolgt:  $S = C/T$ . Je nachdem, ob die Molwärme bei konstantem Druck oder konstantem Volumen gemessen wird, versteht man sie mit dem Index  $p$  oder  $V$ :  $C_p$  bzw.  $C_V$ .

### **Statistische Deutung der Entropie**

Die Entropie kann man veranschaulichen, wenn man sie nach *Boltzmann* als Maß für den Ordnungszustand eines Systems auffasst. Jedes System strebt einem Zustand maximaler Stabilität zu. Dieser Zustand hat die größte Wahrscheinlichkeit. Im statistischen Sinne bedeutet größte Wahrscheinlichkeit den höchstmöglichen Grad an Unordnung. Dieser ist gleich dem Maximalwert der Entropie. Das bedeutet, dass die Entropie mit abnehmendem Ordnungsgrad, d.h. mit wachsender Unordnung wächst.

Diffundieren z.B. zwei Gase ineinander, so verteilen sich die Gasteilchen völlig regellos über den gesamten zur Verfügung stehenden Raum. Der Endzustand entspricht dem Zustand größter Unordnung = größter Wahrscheinlichkeit = größter Entropie. Die mathematische Beschreibung für einen solchen Vorgang liefert für die Entropie  $S$  die Beziehung

$$S = k \cdot \ln W \quad \text{mit } k = \frac{R}{N_A}$$

$R$  = allgemeine Gaskonstante, s. S. 147,  $N_A$  = Avogadro'sche Zahl s. S. 55,  $\ln W$  = natürlicher Logarithmus der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit, wobei  $0 \leq W \leq 1$  ist.

### **III. Hauptsatz der Thermodynamik**

Wenn die Entropie mit wachsender Unordnung zunimmt, so nimmt sie natürlich mit zunehmendem Ordnungsgrad ab. Sie wird gleich Null, wenn die größtmögliche Ordnung verwirklicht ist. Dies wäre für einen völlig regelmäßig gebauten Kristall (Idealkristall) am absoluten Nullpunkt (bei  $-273,15^\circ\text{C}$  oder 0 K) der Fall. (Aussage des **Nernstschen Wärmesatzes**, der oft als **III. Hauptsatz der Thermodynamik** bezeichnet wird.) Für die Entropie können demnach Absolutwerte berechnet werden.

Eine Formulierung des II. Hauptsatzes ist auch mit Hilfe der Entropie möglich. **Für isolierte (abgeschlossene) Systeme ergeben sich damit folgende Aussagen des II. Hauptsatzes:**

**Laufen in einem isolierten System spontane (irreversible) Vorgänge ab, so wächst die Entropie des Systems an, bis sie im Gleichgewichtszustand einen Maximalwert erreicht:  $\Delta S > 0$ .**

**Bei reversiblen Vorgängen bleibt die Entropie konstant; d.h. die Änderung der Entropie  $\Delta S$  ist gleich Null:  $\Delta S = 0$ .**

**Im Gleichgewichtszustand besitzt ein isoliertes System ein Entropiemaximum und  $\Delta S$  ist gleich 0.**

Die Reaktionsentropie einer chemischen Umsetzung ergibt sich zu

$$\Delta S = \sum S_{\text{Produkte}} - \sum S_{\text{Edukte}}$$

**$\Delta S^0$  ist die Standardreaktionsentropie.  $\Delta S^0_{(25^\circ\text{C})}$  heißt auch Normalreaktionsentropie.**

Die  $S^0$ -Werte vieler Substanzen sind in Tabellenwerken tabelliert.

*Beispiel:* Für Ammoniak,  $\text{NH}_3$  errechnet sich  $\Delta S^0_{(25^\circ\text{C})}$  nach der Gleichung:



## Gibbs-Helmholtzsche Gleichung

Ersetzen wir in der Gleichung  $\Delta H = W_{\text{rev}} + Q_{\text{rev}}$  (s. S. 241) die Energiebeiträge  $W_{\text{rev}}$  durch  $\Delta G$  und  $Q_{\text{rev}}$  durch  $T\cdot\Delta S$ , so wird

$$\Delta H = \Delta G + T\cdot\Delta S$$

oder

$$\Delta G = \Delta H - T\cdot\Delta S$$

Diese **Gibbs-Helmholtzsche Gleichung** definiert die Änderung der Freien Enthalpie (in angelsächsischen Büchern oft auch „Freie Energie“ genannt).

Die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung ist eine Fundamentalgleichung der Thermodynamik. Sie fasst die Aussagen der drei Hauptsätze der Thermodynamik für chemische Reaktionen zusammen und erlaubt die Absolutberechnung von  $\Delta G$  aus den kalorischen Größen  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  und  $T$ .  $\Delta H$  und  $T$  sind experimentell zugänglich;  $\Delta S$  ist über die spezifischen Molentropien  $S$  bzw. Molwärmern  $C_p$  der Reaktionsteilnehmer ebenfalls messbar, s. S. 242.

Bei einer chemischen Reaktion in einem **geschlossenen System** lassen sich folgende Fälle unterscheiden:

Für  $\Delta G < 0$  läuft eine Reaktion freiwillig (von selbst) ab. Man nennt sie **exergonisch**.  
Die Freie Enthalpie nimmt ab. ( $\Delta G = \text{negativ}$ )

Für  $\Delta G = 0$  befindet sich eine Reaktion im **Gleichgewicht**.

Für  $\Delta G > 0$  läuft eine Reaktion nicht freiwillig (nicht von selbst) ab, sie kann nur durch Zufuhr von Arbeit erzwungen werden. Man nennt sie **endergonisch**. ( $\Delta G$  ist positiv)

**Beachte:** Eine Reaktion verläuft umso quantitativer, je größer der negative Betrag von  $\Delta G$  ist.

**Eine chemische Reaktion die sich im Gleichgewicht befindet, verrichtet keine Arbeit. Es gibt keine Nettoänderung mehr.  $\Delta G = 0$ .**

$\Delta G < 0$  (freiwillig), wenn sie sich auf das Gleichgewicht zu bewegt.

$\Delta G > 0$  (unfreiwillig), wenn sie sich vom Gleichgewichtszustand wegbewegt. Sie kann dann nur mit Hilfe von außen zugefügter Energie ablaufen.

Nach der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung setzt sich  $\Delta G$  zusammen aus der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  und dem Entropieglied  $T \cdot \Delta S$ .

In der Natur versucht  $\Delta H$  einen möglichst großen negativen Wert zu erreichen, weil alle spontanen Prozesse so ablaufen, dass sich die potentielle Energie des Ausgangssystems verringert. Der Idealzustand wäre am absoluten Nullpunkt erreicht.

Die Änderung der Entropie  $\Delta S$  strebt einen möglichst großen positiven Wert an. Der Idealzustand wäre hier erreicht, wenn die ganze Materie gasförmig wäre.

Die Erfahrung lehrt, dass **beide Komponenten** von  $\Delta G$  (d.h.  $\Delta H$  und  $T \cdot \Delta S$ ) manchmal zusammen und manchmal gegeneinander wirken. Die günstigsten Voraussetzungen für einen negativen  $\Delta G$ -Wert (d.h. freiwilliger Vorgang) sind ein negativer  $\Delta H$ -Wert und ein positiver  $T \cdot \Delta S$ -Wert.

Ein hoher negativer  $\Delta H$ -Wert kann einen geringeren  $T \cdot \Delta S$ -Wert überwiegen, und umgekehrt kann ein hoher Wert von  $T \cdot \Delta S$  einen niedrigeren  $\Delta H$ -Wert überkompensieren.

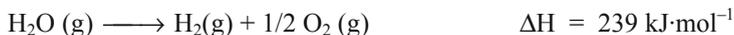
**Bei sehr tiefen Temperaturen ist  $T \cdot \Delta S \ll \Delta H$ . Es laufen daher nur exotherme Reaktionen freiwillig ab.**

Mit zunehmender Temperatur fällt das Entropieglied  $T \cdot \Delta S$  stärker ins Gewicht. Bei hohen Temperaturen wird  $\Delta G$  daher entscheidend durch  $T \cdot \Delta S$  beeinflusst.

**Für sehr hohe Temperaturen gilt:  $\Delta G \approx -T \cdot \Delta S$ .**

**Bei sehr hohen Temperaturen laufen also nur solche Reaktionen ab, bei denen die Entropie zunimmt.**

*Beispiel:* Die thermische Zersetzung von Wasser :



Bei 1000 K ist der Dissoziationsgrad 0,00003 %, bei 4000 K = 31 %!

Bei **gekoppelten Reaktionen** addieren sich die Änderungen der Freien Enthalpie der einzelnen Reaktionen zu einem Gesamtbetrag für die Gesamtreaktion wie im Falle der Reaktionsenthalpien.

**Zwischen  $\Delta G$  einer chemischen Reaktion  $a \cdot A + b \cdot B \rightleftharpoons c \cdot C + d \cdot D$  und den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer gilt die Beziehung:**

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$$

Verwendet man Gasdrücke gilt entsprechend:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

**Im Gleichgewichtszustand ist  $\Delta G$  gleich Null.**

In diesem Falle wird

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (\text{K ist die Gleichgewichtskonstante, s. S. 264})$$

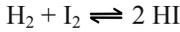
$$\Delta G^0_{(25^\circ\text{C})} = 1,3643 \cdot \lg K_{(25^\circ\text{C})}$$

Mit diesen Gleichungen lässt sich  $\Delta G$  in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer berechnen.

Hat man  $\Delta G$  auf andere Weise bestimmt, z.B. mit der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung oder aus einer Potentialmessung (s. S. 248), kann man damit auch die Gleichgewichtskonstante der Reaktion berechnen.

*Beispiele:*

- 1) Berechnung von  $\Delta G^0$  für die Bildung von Iodwasserstoff (HI) nach der Gleichung



Mit  $\frac{p_{\text{HI}}^2}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{I}_2}} = K_{p_{444,5^\circ\text{C}}} = 50,40$  und  $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$  ergibt sich

$$\Delta G^0_{(444,5^\circ\text{C})} = -8,316 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 717,65 \text{ K} \cdot 2,3026 \cdot \lg 50,40 = -23,40 \text{ kJ}$$

*Beachte:* Bei Änderung der Partialdrücke der Reaktionsteilnehmer ändert sich  $K_p$  und damit  $\Delta G^0$ !

- 2) Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für das  $\text{NH}_3$ -Gleichgewicht:

Für die Reaktion  $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$  hat man bei  $25^\circ\text{C}$  für  $\Delta H^0 = -46,19 \text{ kJ}$  gefunden bzw. aus einer Tabelle entnommen. Für  $\Delta S^0_{(25^\circ\text{C})}$  berechnet man  $-99,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  (s. S. 244). Daraus ergibt sich

$$\Delta G^0_{(25^\circ\text{C})} = -92,28 - 298,15 \cdot (-0,198) = -33,24 \text{ kJ}$$

Mit  $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \lg K$  oder  $\lg K = -\Delta G^0 / 1,3643 = 5,78$  erhält man für die Gleichgewichtskonstante  $K_p$

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{N}_2}} = 10^{5,78}$$

Das Gleichgewicht der Reaktion liegt bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck praktisch ganz auf der rechten Seite. S. hierzu S. 264 und S. 267!

### Zusammenhang zwischen $\Delta G$ und EMK

Eine sehr genaue Bestimmung von  $\Delta G$  ist über die Messung der EMK eines Redoxvorganges möglich.

Aus den Teilgleichungen für den Redoxvorgang beim Daniell-Element geht hervor, dass pro reduziertes  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion von einem Zn-Atom zwei Elektronen an die Halbzelle  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  abgegeben werden. Für 1 Mol  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen sind dies  $2 \cdot N_A = 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$  Elektronen.

Bewegte Elektronen stellen bekanntlich einen elektrischen Strom dar.  $N_A$  Elektronen entsprechen einer Elektrizitätsmenge von  $\sim 96500 \text{ A} \cdot \text{s} \equiv F$  (Faradaysche Konstante). Im Daniell-Element wird somit eine Elektrizitätsmenge von  $2 \cdot F$  erzeugt.

Die in einer Zelle erzeugte elektrische Energie ist gleich dem Produkt aus freiwerdender Elektrizitätsmenge in  $\text{A} \cdot \text{s}$  und der EMK der Zelle in Volt:

$$W_{\text{el}} = -n \cdot F \cdot \text{EMK}$$

$n$  ist die Zahl der bei der Reaktion übertragenen Mole Elektronen. Für das Daniell-Element berechnet sich damit eine elektrische Energie  $W_{\text{el}}$  von:

$$-2 \cdot 96500 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot 1,1 \text{ V} = -212 \text{ kJ.}$$

Da EMK die maximale Spannung des Daniell-Element ist (s. S. 196), beträgt die maximale Arbeit der Redoxreaktion  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  genau 212 kJ.

Nun ist aber die maximale Nutzarbeit, die aus einer bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ablaufenden chemischen Reaktion gewonnen wird, ein Maß für die Abnahme der Freien Enthalpie des Systems (s. S. 242):

$$\Delta G = -W_{\text{el}}$$

Zwischen der Änderung der Freien Enthalpie  $\Delta G$  und der EMK einer Zelle besteht also folgender Zusammenhang:

$$\Delta G = \pm n \cdot F \cdot \text{EMK}$$

Das Minuszeichen bedeutet, dass  $\Delta G$  negativ ist, wenn die Zelle Arbeit leistet.

$\Delta G$  ist bekanntlich ein Maß für die Triebkraft einer chemischen Reaktion. Die relative Stärke von Reduktions- bzw. Oxidationsmitteln beruht also auf der Größe der mit der Elektronenverschiebung verbundenen Änderung der Freien Enthalpie  $\Delta G$ .

## 12 Kinetik chemischer Reaktionen

Für die Voraussage, ob eine chemische Reaktion tatsächlich wie gewünscht abläuft, braucht man außer der Energiebilanz und dem Vorzeichen der Änderung der Freien Enthalpie ( $\Delta G$ ) auch Informationen über die Geschwindigkeit der Reaktion. Diese liefert die **chemische Kinetik**.

Unter gegebenen Bedingungen laufen chemische Reaktionen mit einer bestimmten Geschwindigkeit ab, der **Reaktionsgeschwindigkeit RG** oder **v**.

Zur Erläuterung wollen wir eine einfache Reaktion betrachten: Die gasförmigen oder gelösten Ausgangsstoffe A und B setzen sich in einer einsinnig von links nach rechts ablaufenden Reaktion zu dem Produkt C um:  $A + B \longrightarrow C$ . Symbolisiert man die Konzentration der einzelnen Stoffe mit  $c(A)$ ,  $c(B)$  und  $c(C)$ , so ist die Abnahme der Konzentration des Reaktanden A bzw. B oder auch die Zunahme der Konzentration des Reaktionsproduktes C in der Zeit  $t$  gleich der Reaktionsgeschwindigkeit der betreffenden Umsetzung. Da  $v$  in jedem Zeitmoment eine andere Größe besitzt, handelt es sich um differentielle Änderungen der Konzentrationen. Die momentane Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  wird durch einen **Differentialquotienten der Konzentration** ausgedrückt:

$$RG = v = -\frac{dc(A)}{dt} = -\frac{dc(B)}{dt} = +\frac{dc(C)}{dt} \quad \text{oder allg.: } v = \pm \frac{dc}{dt}$$

*Einheit:* mol · L<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup> bzw. bar · s<sup>-1</sup> (für Gase)

Das Vorzeichen des Quotienten ist positiv, wenn die Konzentration zunimmt, und negativ, wenn sie abnimmt.

*Unter der Reaktionsgeschwindigkeit versteht man die zeitliche Änderung der Menge eines Stoffes, der durch die betreffende Reaktion verbraucht oder erzeugt wird.*

Nach der „Stoßtheorie“ stellt man sich den Reaktionsablauf folgendermaßen vor: Sind die Reaktanden A und B in einem homogenen Reaktionsraum frei beweglich, so können sie miteinander zusammenstoßen, wobei sich die neue Substanz C bildet. Nicht jeder Zusammenstoß führt zur Bildung von C. Die Zahl der erfolgreichen Zusammenstöße je Sekunde ist proportional der Reaktionsgeschwindigkeit:  $v = k_1 \cdot Z$ .  $Z$  wächst mit der Konzentration von A und B, d.h.  $Z = k_2 \cdot c(A) \cdot c(B)$ .

Somit wird (mit  $k = k_1 \cdot k_2$ )

$$v = k \cdot c(A) \cdot c(B) = -\frac{dc(A)}{dt} = -\frac{dc(B)}{dt} = +\frac{dc(C)}{dt}$$

$k_1$ ,  $k_2$ ,  $k$  sind Proportionalitätsfaktoren (-konstanten).

Für die allgemeinere Reaktion  $x \mathbf{A} + y \mathbf{B} + z \mathbf{C} \longrightarrow \text{Produkte}$  erhält man die entsprechende **Geschwindigkeitsgleichung** (Zeitgesetz):

$$\begin{aligned} v &= -\frac{1}{x} \frac{dc(A)}{dt} = -\frac{1}{y} \frac{dc(B)}{dt} = -\frac{1}{z} \frac{dc(C)}{dt} \\ &= k \cdot c^\alpha(A) \cdot c^\beta(B) \cdot c^\gamma(C) \end{aligned}$$

Zur Bedeutung von  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  siehe *Reaktionsordnung*.

Die Beträge der stöchiometrischen Faktoren  $1/x$ ,  $1/y$ ,  $1/z$  werden gewöhnlich in die Konstante  $k$  einbezogen, die dann einen anderen Wert erhält.

Fassen wir das Ergebnis in Worte, so lautet es:

*Die Reaktionsgeschwindigkeit einer einsinnig verlaufenden chemischen Reaktion ist der Konzentration der Reaktanden proportional.*

Die Proportionalitätskonstante  $k$  heißt **Geschwindigkeitskonstante** der Reaktion. Sie stellt die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktanden dar für  $c(A) = 1$  und  $c(B) = 1$ .

Dann gilt nämlich:  $v = k$

$k$  hat für jeden chemischen Vorgang bei gegebener Temperatur einen charakteristischen Wert. Er wächst meist mit steigender Temperatur.

## Reaktionsordnung

Die **Potenz**, mit der die Konzentration eines Reaktionspartners in der Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion auftritt, heißt die **Reaktionsordnung** der Reaktion *bezüglich* des betreffenden Reaktionspartners. Hat der Exponent den Wert 0, 1, 2, 3, spricht man von 0., 1., 2. und 3. Ordnung. **Die Reaktionsordnung muss in jedem Falle experimentell ermittelt werden.**

In *einfachen* Zeitgesetzen wie  $v = k \cdot c^\alpha(A) \cdot c^\beta(B) \dots$ , (in denen die Konzentrationen nur als Produkte auftreten), wird die **Summe der Exponenten**, mit denen die Konzentrationen im Zeitgesetz erscheinen, als **Reaktionsordnung  $n$  der Reaktion** bezeichnet:  $n = \alpha + \beta + \dots$

*Beispiele:*

a) **Reaktion nullter Ordnung**

Eine Reaktion nullter Ordnung liegt vor, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit konzentrationsunabhängig ist. Hier wird die Geschwindigkeit durch einen zeitlich konstanten, nichtchemischen Vorgang bestimmt.

Das Zeitgesetz für eine Reaktion nullter Ordnung lautet:  $v = k$ .

*Beispiele sind:*

Elektrolysen bei konstanter Stromstärke; photochemische Reaktionen; Adsorption eines Gases in einer Flüssigkeit bei konstanter Gaszufuhr; Reaktion an einer festen Grenzfläche, an der die Konzentration des Reaktanden durch Adsorption konstant gehalten wird.

b) **Reaktion erster Ordnung**

Ein *Beispiel* hierfür ist der radioaktive Zerfall (s. S. 11) oder der thermische Zerfall von Verbindungen.

Das Zeitgesetz für eine Reaktion erster Ordnung wie der Umwandlung der Substanz A in die Substanz B:  $A \longrightarrow B$  lautet:

$$v = -\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A) \quad (= k \cdot c^1(A))$$

Durch Umformen erhält man:  $-\frac{dc(A)}{c(A)} = k \cdot dt$

Bezeichnet man die Anfangskonzentration von A zum Zeitpunkt  $t = 0$  mit  $c(A)_0$ , die Konzentration zu einer beliebigen Zeit  $t$  mit  $c(A)$ , so kann man das Zeitgesetz in diesen Grenzen integrieren:

$$-\int_{c(A)_0}^{c(A)} \frac{dc(A)}{c(A)} = k \int_{t=0}^t dt; \quad -(\ln c(A) - \ln c(A)_0) = k \cdot (t - 0)$$

$$\ln \frac{c(A)_0}{c(A)} = k \cdot t \quad (\text{bzw. } 2,303 \cdot \frac{c(A)_0}{c(A)} = k \cdot t)$$

$$\text{oder } \lg c(A) = -\frac{k}{2,303} \cdot t + \lg c(A)_0$$

Durch Entlogarithmieren ergibt sich:

$$c(A) = c(A)_0 \cdot e^{-kt}$$

d.h. die Konzentration von A nimmt exponentiell mit der Zeit ab (Exponentialfunktion).

### c) Reaktion zweiter Ordnung

Ein Beispiel ist die thermische Zersetzung von Iodwasserstoff:

$2 \text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ . Schreibt man hierfür allgemein:  $2 \text{A} \longrightarrow \text{C} + \text{D}$ , so lautet das Zeitgesetz für eine Reaktion zweiter Ordnung:

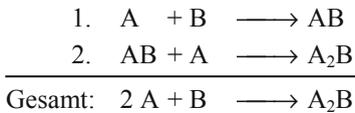
$$v = -\frac{1}{2} \frac{dc(\text{A})}{dt} = k \cdot c^2(\text{A})$$

Chemische Reaktionen verlaufen nur selten in einem Reaktionsschritt. Meist sind die entstehenden Produkte das Ergebnis mehrerer *Teilreaktionen*, die auch als *Reaktionsschritte* oder *Elementarreaktionen* bezeichnet werden. Sie sind Glieder einer sog. *Reaktionskette*. Besteht nun eine Umsetzung aus mehreren, einander folgenden Reaktionsschritten, so bestimmt der **langsamste** Reaktionsschritt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion.

Den genauen Ablauf einer Reaktion nennt man **Reaktionsmechanismus**.

*Beispiel:*

Die Umsetzung  $2 \text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{A}_2\text{B}$  verläuft in zwei Schritten:



Ist der erste Reaktionsschritt der langsamste, bestimmt er die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung.

### Halbwertszeit

Der Begriff „**Halbwertszeit**“ ( $t_{1/2}$ ) definiert die Zeit, in der die Hälfte der am Anfang vorhandenen Menge des Ausgangsstoffes umgesetzt ist, d.h. bei  $c(\text{A})_{t_{1/2}} = 1/2 c(\text{A})_0$  in Abb. 129.

Bei einer Reaktion **1. Ordnung** ist die Halbwertszeit unabhängig von der Ausgangskonzentration:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$$

Bei einer Reaktion **2. Ordnung** ist die Halbwertszeit bei gleicher Konzentration der Ausgangsstoffe der Ausgangskonzentration umgekehrt proportional:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c(\text{A})_0}$$

### Konzentration-Zeit-Diagramm für eine Reaktion erster Ordnung

Der Verlauf der Exponentialfunktion für eine Reaktion *erster* Ordnung ist in Abb. 129 als Diagramm „Konzentration gegen Zeit“ dargestellt. Folgende Daten sind in dem Diagramm kenntlich gemacht:

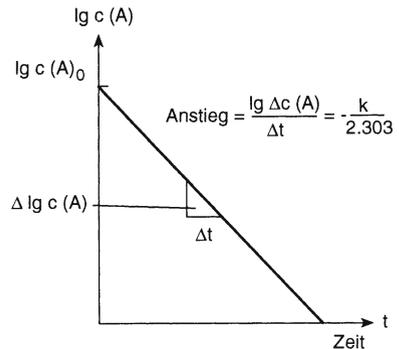
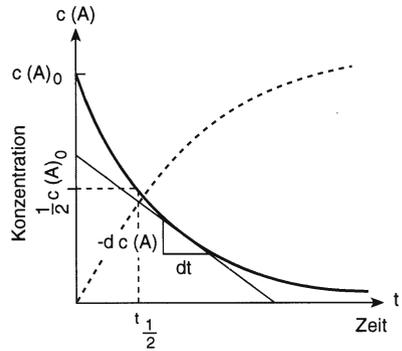
a) **Reaktionsgeschwindigkeit**  $v = -\frac{dc(A)}{dt}$  zu einer beliebigen Zeit,

b) **Halbwertszeit**  $t_{1/2}$ .

Das Diagramm in Abb. 129 zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit abnimmt und sich asymptotisch dem Wert Null nähert. Für  $c(A) = 0$  kommt die Reaktion zum Stillstand.

c)  $k \cdot c(A)$  ist in Abb. 129 die **Steigung der Tangente**.

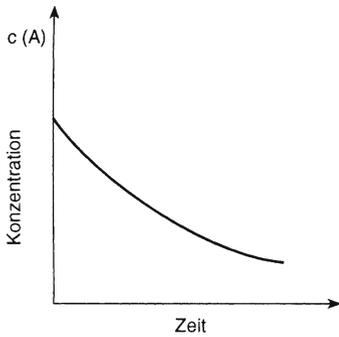
**Abb. 129.** „Konzentration gegen Zeit“-Diagramm für eine Reaktion erster Ordnung. Die durchgezogene Kurve gibt die Abnahme von A an. Die gestrichelte Kurve bezieht sich auf die Zunahme von B. Reaktion:



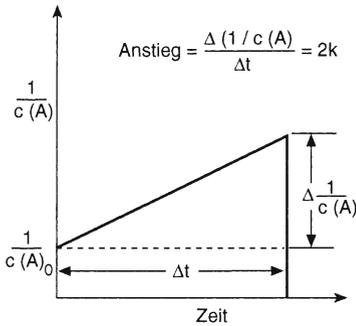
**Abb. 130.** Lineare Darstellung des Konzentrationsverlaufes einer Reaktion erster Ordnung (halblogarithmische Darstellung)

In Abb. 130 ist  $\lg c(A)$  über die Zeit  $t$  graphisch aufgetragen. Man erhält damit eine Gerade mit der Steigung  $-k/2,303$ .

**Konzentration-Zeit-Diagramm für eine Reaktion zweiter Ordnung**



**Abb. 131.** „Konzentration gegen Zeit“-Diagramm für eine Reaktion zweiter Ordnung



**Abb. 132.** Lineare Darstellung des Konzentrationsverlaufs einer Reaktion zweiter Ordnung

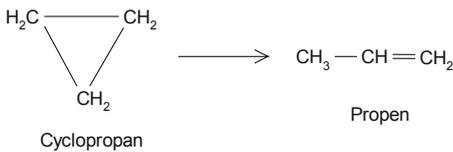
**Molekularität einer Reaktion**

Die Reaktionsordnung darf nicht mit der Molekularität einer Reaktion verwechselt werden.

**Die Molekularität ist gleich der Zahl der Teilchen, von denen eine Elementarreaktion (Reaktionsschritt) ausgeht.**

Geht die Reaktion von nur **einem** Teilchen aus, ist die Molekularität eins und man nennt die Reaktion **monomolekular**:  $A \longrightarrow \text{Produkt(e)}$ .

*Beispiele:*  $\text{Br}_2 \longrightarrow 2 \text{Br}\cdot$ ;  $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}\cdot + \text{OH}\cdot$ ; strukturelle Umlagerung (Isomerisierung):

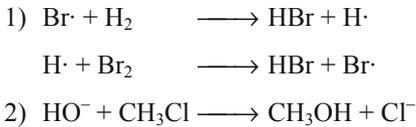


Ein weiteres Beispiel ist der Übergang eines angeregten Teilchens in einen niedrigeren Energiezustand.

Monomolekulare Reaktionen sind Reaktionen *erster Ordnung*.

Bei einer **bimolekularen** Reaktion müssen **zwei** Teilchen miteinander reagieren:  $A + X \longrightarrow \text{Produkt(e)}$ . Die Molekularität der Reaktion ist zwei.

*Beispiele:*



Die meisten chemischen Reaktionen laufen bimolekular ab, denn die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten **trimolekularer** Reaktionen (mit drei gleichzeitig aufeinander treffenden Teilchen) ist schon sehr klein. Reaktionen noch höherer Molekularität werden überhaupt nicht beobachtet.

Ein Beispiel für eine trimolekulare Reaktion ist:



*Beachte:* Reaktionsordnung und Molekularität stimmen nur bei Elementarreaktionen überein. Die meisten chemischen Reaktionen bestehen jedoch nicht aus einer einzigen Elementarreaktion, sondern aus einer Folge nacheinander ablaufender Elementarreaktionen. In diesen Fällen ist eine Übereinstimmung von Reaktionsordnung und Molekularität rein zufällig.

Als Beispiel betrachten wir die hypothetische Reaktion:

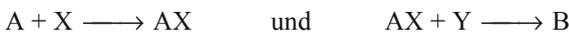


Wird hierfür experimentell gefunden:

$$-\frac{dc(A)}{dt} = k \cdot c(A) \cdot c(X) \cdot c(Y)$$

so ist die Reaktionsordnung **drei**.

Untersucht man den Mechanismus (genauen Ablauf) der Reaktion, stellt man meist fest, dass die Gesamtreaktion in mehreren Schritten (Elementarreaktionen) abläuft, die z.B. bimolekular sein können:



### Pseudo-Ordnung und Pseudo-Molekularität

Viele Reaktionen, die in Lösung ablaufen, verlaufen nur scheinbar mit niedriger Ordnung und Molekularität. Beispiele sind die säurekatalysierte Esterverseifung (s. Bd. II) oder die Spaltung der Saccharose durch Wasser in Glucose und Fructose (Inversion des Rohrzuckers) (s. Bd. II).

*Beispiel:* Rohrzuckerinversion:



Die Reaktion wird durch  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen katalytisch beschleunigt.

**Das Zeitgesetz lautet:**

$$-\frac{d c(\text{Rohrzucker})}{dt} = k \cdot c(\text{Rohrzucker}) \cdot c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Der Katalysator  $\text{H}_3\text{O}^+$  wird bei der Reaktion nicht verbraucht. Da die Reaktion in Wasser durchgeführt wird, verändert sich infolge des großen Überschusses an Wasser messbar nur die Konzentration des Rohrzuckers. Experimentell findet man daher in wässriger Lösung statt der tatsächlichen Reaktionsordnung 3 die **pseudo-erste** Ordnung:

$$-\frac{d c(\text{Rohrzucker})}{dt} = k' \cdot c(\text{Rohrzucker})$$

Die tatsächliche Reaktionsordnung erkennt man bei systematischer Variation der Konzentrationen aller in Frage kommenden Reaktionsteilnehmer.

Da die Rohrzuckerinversion eine Elementarreaktion ist, ist die Molekularität gleich der Reaktionsordnung. Sie ist daher auch **pseudo-monomolekular** oder *krypto*-trimolekular.

### Arrhenius-Gleichung

Es wird häufig beobachtet, dass eine thermodynamisch mögliche Reaktion ( $\Delta G < 0$ , s. S. 245) nicht oder nur mit kleiner Geschwindigkeit abläuft. Auf dem Weg zur niedrigeren potentiellen Energie existiert also bisweilen ein Widerstand, d.h. eine **Energiebarriere**. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, dass bei der Bildung neuer Substanzen Bindungen in den Ausgangsstoffen gelöst und wieder neu geknüpft werden müssen. Gleichzeitig ändert sich während der Reaktion der „Ordnungszustand“ des reagierenden Systems.

Untersucht man andererseits die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, so stellt man fest, dass diese meist mit zunehmender Temperatur wächst.

Diese Zusammenhänge werden in einer von *Arrhenius* 1889 angegebenen Gleichung miteinander verknüpft:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

(exponentielle Schreibweise der Arrhenius-Gleichung).

Durch Logarithmieren ergibt sich  $\ln k = \ln A - E_a/RT$  oder

$$\ln k = \text{const.} - \frac{E_a}{RT}$$

(logarithmische Schreibweise).

In dieser Gleichung bedeutet:  $k$  = Geschwindigkeitskonstante;  $E_a$  = **Aktivierungsenergie**. Das ist die Energie, die aufgebracht werden muss, um die Energiebarriere zu überschreiten.  $R$  = allgemeine Gaskonstante;  $T$  = absolute Temperatur in Kelvin. Der Proportionalitätsfaktor  $A$  wird oft auch Frequenzfaktor genannt.  $A$  ist weitgehend temperaturunabhängig.

Nach der Arrhenius-Gleichung bestehen zwischen  $k$ ,  $E_a$  und  $T$  folgende Beziehungen:

- Je größer die Aktivierungsenergie  $E_a$  ist, umso kleiner wird  $k$  und mit  $k$  die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$ .**
- Steigende Temperatur  $T$  führt dazu, dass der Ausdruck  $E_a/RT$  kleiner wird, dadurch werden  $k$  und  $v$  größer.**

**Faustregel (RGT-Regel):** Temperaturerhöhung um  $10^\circ\text{C}$  bewirkt eine zwei- bis vierfach höhere Reaktionsgeschwindigkeit.

Beeinflussen lässt sich die Höhe der Aktivierungsenergie (bzw. -enthalpie) durch sog. Katalysatoren.

## Katalyse

**Katalysatoren** (Kontakte) sind Stoffe, die Geschwindigkeit und Richtung von chemischen Vorgängen beeinflussen. Die Erscheinung heißt **Katalyse**. (*W. Ostwald, 1897*)

**Ein Katalysator beschleunigt eine chemische Reaktion. Am Ende der Reaktion liegt er wieder unverändert vor.**

Beschleunigen Katalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeit, spricht man von **positiver** Katalyse. Bei **negativer** Katalyse (Inhibition) verringern sie die Geschwindigkeit. Entsteht der Katalysator während der Reaktion, handelt es sich um eine **Autokatalyse**. Man unterscheidet ferner zwischen **homogener** und **heterogener** Katalyse. Bei der homogenen Katalyse befinden sich sowohl der Katalysator als auch die Reaktionspartner in der gleichen (gasförmigen oder flüssigen) Phase. Ein *Beispiel* hierfür ist die Säurekatalyse oder die Oxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  mit  $\text{NO}_2$  nach dem historischen Bleikammerverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure. Bei der heterogenen Katalyse liegen Katalysator und Reaktions-

partner in verschiedenen Phasen vor. Die Reaktion verläuft dabei oft an der Oberfläche des Katalysators (Kontakt-Katalyse). *Beispiele* sind die  $\text{NH}_3$ -Synthese nach *Haber/Bosch*, die Bildung von  $\text{SO}_3$  nach dem *Kontaktverfahren*, die Ammoniakverbrennung (*Ostwald-Verfahren*) zur Herstellung von Salpetersäure.

Katalysatoren können durch sog. **Kontaktgifte** an Wirksamkeit verlieren.

Die Wirkungsweise eines Katalysators beruht meist darauf, dass er mit einer der Ausgangssubstanzen eine reaktionsfähige Zwischenverbindung bildet, die eine geringere Aktivierungsenergie besitzt als der aktivierte Komplex aus den Reaktanden. Die Zwischenverbindung reagiert mit dem anderen Reaktionspartner dann so weiter, dass der Katalysator im Lauf der Reaktion wieder freigesetzt wird. *Im Idealfall bildet sich der Katalysator unverbraucht zurück.*

In vielen Fällen beruht die Katalysatorwirkung auf der chemischen Bindung (Chemisorption) der Reaktionspartner an die Katalysatoroberfläche. Hierdurch werden bestehende Bindungen gelockert und dann neu geknüpft. In einigen Fällen lässt sich dies mit dem Rastertunnelmikroskop anschaulich zeigen.

Die Reaktion  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{AB}$  wird mit dem Katalysator  $\text{K}$  zerlegt in  $\text{A} + \text{K} \longrightarrow \text{AK}$  und  $\text{AK} + \text{B} \longrightarrow \text{AB} + \text{K}$ .

Der Katalysator erniedrigt über den Umweg eines Zwischenstoffes die Aktivierungsenergie der Reaktion. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  und mit ihr die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  werden dadurch erhöht, d.h. die Reaktion wird beschleunigt.

**Der Katalysator übt keinen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts einer Reaktion aus, denn er erhöht nur die Geschwindigkeit von Hin- und Rückreaktion. Er beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichts und verändert den Reaktionsmechanismus.**

Benutzt man verschiedene Katalysatoren, um aus denselben Ausgangsstoffen verschiedene Produkte zu erhalten, spricht man von **Katalysatorselektivität**.

*Beachte:* Biochemische Katalysatoren sind die **Enzyme**.

### ***Darstellung von Reaktionsabläufen durch Energieprofile***

In Abb. 133 ist der energetische Verlauf einer *exothermen* Reaktion in einem Energiediagramm (Energieprofil) graphisch dargestellt. Die Abszisse ist die sog. *Reaktionskoordinate*. Sie wird häufig vereinfacht als *Reaktionsweg* angegeben. Die potentielle Energie ist als Ordinate eingezeichnet. Die Aktivierungsenergie  $E_a$  bzw. die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  (für  $p = \text{konst.}$ ) erscheint als „*Energieberg*“. Den Zustand am Gipfel des Energieberges nennt man „*Übergangszustand*“, **aktivierten Komplex** oder Reaktionsknäuel. Der aktivierte Komplex wird meist durch den hochgestellten Index  $^\ddagger$  gekennzeichnet.

*Beispiel:*  $\text{A} + \text{BC} \rightleftharpoons \text{A} \cdots \text{B} \cdots \text{C} \rightleftharpoons \text{AB} + \text{C}$

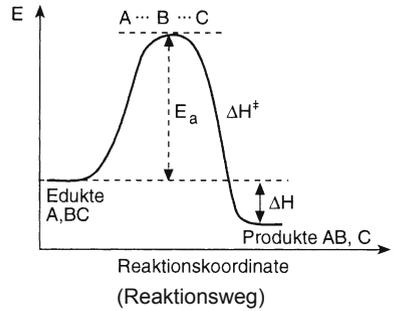


Abb. 133

Bei Reaktionen zwischen festen und flüssigen Stoffen sind  $E_a$  und  $\Delta H^\ddagger$  zahlenmäßig praktisch gleich. Unterschiede gibt es bei der Beteiligung von gasförmigen Stoffen an der Reaktion. Hier ist  $\Delta H^\ddagger = E_a + \Delta(p \cdot V)^\ddagger$ . Ändert sich beim Übergang von den Edukten zum „aktivierten Komplex“ die Molzahl, muss sie entsprechend  $\Delta(p \cdot V)^\ddagger = n^\ddagger \cdot R \cdot T$  berücksichtigt werden.  $n^\ddagger$  ist die Änderung der Molzahl beim Übergang zum „aktivierten Komplex“.

Im „Übergangszustand“ haben sich die Reaktanden einander so weit wie möglich genähert. Hier lösen sich die alten Bindungen und bilden sich gleichzeitig neue. Die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  ist die Enthalpiedifferenz zwischen den Edukten (Ausgangsstoffen) und den Produkten, s. S. 238. Entsteht bei einer Reaktion eine (instabile) **Zwischenstufe** (Zwischenstoff), so zeigt das Energiediagramm ein Energieminimum an (Abb. 134). Es entspricht (formal) dem Diagramm einer zweistufigen Reaktion.

Abb. 135 zeigt den Energieverlauf einer Reaktion mit und ohne Katalysator.  $E'_a$  ist kleiner als  $E_a$ .

Ähnliche Diagramme wie in Abb. 133 ergeben sich, wenn außer der Energie- oder besser Enthalpieänderung  $\Delta H$  auch die Entropieänderung  $\Delta S$  während des Reaktionsablaufs berücksichtigt wird. Mit  $\Delta H$  und  $\Delta S$  erhält man nach der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung die Triebkraft, d.i. die Änderung der Freien Enthalpie  $\Delta G$  beim Übergang von einem Anfangszustand in einen Endzustand (s. S. 240). In Abb. 136 ist als Ordinate  $G$  aufgetragen.  $\Delta G^\ddagger$  ist die **Freie Aktivierungsenthalpie**, d.i. die Differenz zwischen der Freien Enthalpie des „aktivierten Komplexes“ und derjenigen der Edukte.  $\Delta G$  dagegen ist die Differenz der Freien Enthalpie von Produkten und Edukten, d.i. die **Freie Reaktionsenthalpie**, hier bei einer *exergonischen* Reaktion.

*Anmerkungen:* Die Änderung der Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  ist meist negativ, weil der „aktivierte Komplex“ meist einen größeren Ordnungszustand aufweist als die Edukte. Anstelle der korrekten Bezeichnung „Reaktionskoordinate“ für die Abszisse in den Abb. 133-136 verwendet man auch die anschaulichere Bezeichnung „Reaktionsweg“.

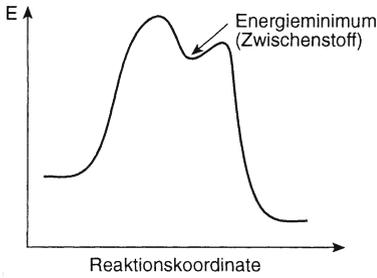


Abb. 134

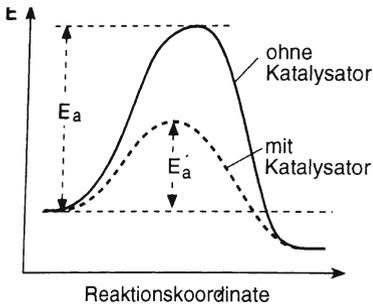


Abb. 135

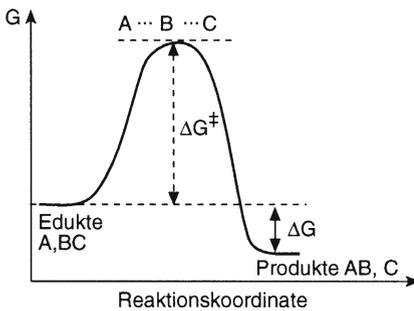


Abb. 136

## Parallelreaktionen / Kinetische und thermodynamische Reaktionskontrolle

Stehen Reaktionspartnern unter sonst gleichen Bedingungen Reaktionswege mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie zur Auswahl (*Parallelreaktionen*), wird der Reaktionsweg mit der **niedrigsten** Aktivierungsenergie bevorzugt (jedenfalls bei gleichem Frequenzfaktor).

**Chemische Reaktionen können unter thermodynamischen und/oder kinetischen Gesichtspunkten betrachtet werden.**

Will man die Möglichkeit eines Reaktionsablaufs beurteilen, müssen **beide Gesichtspunkte gleichzeitig** berücksichtigt werden. Die thermodynamische Betrachtungsweise zeigt, ob eine Reaktion thermodynamisch möglich ist oder nicht. Sie macht keine Aussage über die Zeit, die während des Reaktionsablaufs vergeht. Hierüber gibt die kinetische Betrachtungsweise Auskunft. Wird der Reaktionsablauf durch thermodynamische Faktoren bestimmt, nennt man die Reaktion **thermodynamisch kontrolliert**. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit für den Reaktionsablauf maßgebend, heißt die Reaktion **kinetisch kontrolliert**.

*Beispiele:* Eine kinetisch kontrollierte Reaktion ist die Reaktion von Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ) mit  $\text{O}_2$  z.B. zu  $\text{CO}_2$  (s. S. 241). Für die Reaktion ist  $\Delta G^0_{(25^\circ\text{C})} = -333,9 \text{ kJ}$ . Die Reaktion sollte daher schon bei Zimmertemperatur spontan ablaufen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch praktisch Null. Erst durch Temperaturerhöhung lässt sich die Geschwindigkeit erhöhen. Den Grund für die kinetische Hemmung sieht man in der Molekülstruktur: Ein relativ kleines C-Atom ist tetraederförmig von vier großen Chloratomen umhüllt, so dass es nur schwer von  $\text{O}_2$ -Molekülen angegriffen werden kann. Ein anderes Beispiel ist die Ammoniak-synthese aus den Elementen nach *Haber/Bosch*. Auch diese Reaktion ist bei Zimmertemperatur thermodynamisch möglich. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch praktisch Null. Sie lässt sich nur durch einen Katalysator erhöhen.

### Metastabile Systeme

Die Gasmischungen  $2 \text{ H}_2/\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{Cl}_2$ ,  $3 \text{ H}_2/\text{N}_2$  u.a. sind bei Zimmertemperatur beständig, obwohl die thermodynamische Berechnung zeigt, dass die Reaktionen zu den Produkten  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  exergonisch sind.

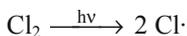
Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch zu gering, um in den stabilen Gleichgewichtszustand überzugehen. Solche Systeme sind **kinetisch gehemmt**. Man nennt sie auch **metastabile Systeme**.

Aufheben lässt sich die kinetische Hemmung durch Energiezufuhr oder durch Katalysatoren.

Bei Beachtung der vorstehend skizzierten Gesetzmäßigkeiten gelingt es gelegentlich, Reaktionsabläufe zu **steuern**. Bei Parallelreaktionen mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt die Reaktionszeit die Ausbeute an einzelnen möglichen Produkten. Bei genügend langer Reaktionszeit wird die Zusammensetzung der Produkte — bei gegebenen Reaktionsbedingungen — von der thermodynamischen Stabilität der einzelnen Produkte bestimmt. Beispiele s. Bd. II.

### Kettenreaktionen

**Kettenreaktion** nennt man eine besondere Art von Folgereaktionen. Als *Beispiel* betrachten wir die **Chlorknallgasreaktion**:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{ HCl}$ . Bei Anregung durch UV-Licht verläuft die Reaktion explosionsartig über folgende Elementarreaktionen:



Der Reaktionsbeginn (= **Kettenstart**) ist die photochemische Spaltung eines  $\text{Cl}_2$ -Moleküls in zwei energiereiche Cl-Atome (Radikale). Im **zweiten** Reaktionsschritt reagiert ein Cl-Atom mit einem  $\text{H}_2$ -Molekül zu HCl und einem H-Atom. Dieses bildet in einem **dritten** Schritt HCl und ein Cl-Atom. Dieser **Zyklus** kann sich wiederholen.

Die energiereichen, reaktiven Zwischenprodukte  $\text{Cl}\cdot$  und  $\text{H}\cdot$  heißen **Kettenträger**. Die nacheinander ablaufenden Zyklen bilden die **Kette**. Ihre Anzahl ist die **Kettentlänge**.

### Einleitung von Kettenreaktionen

Einleiten kann man Kettenreaktionen z.B. durch photochemische oder thermische Spaltung schwacher Bindungen in einem der Reaktionspartner oder einem als **Initiator** zugesetzten Fremdstoff. Als Initiatoren eignen sich z.B. Peroxide oder Azoverbindungen (s. Bd. II).

### Abbruch von Kettenreaktionen

Zu einem Kettenabbruch kann z.B. die Wiedervereinigung (Rekombination) von zwei Radikalen führen, wobei in einer trimolekularen Reaktion (Dreierstoß) die überschüssige Energie an die Gefäßwand („Wandeffekt“) oder ein geeignetes Molekül M (= **Inhibitor**) abgegeben wird. Geeignete Inhibitoren sind z.B.  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$ , Olefine, Phenole oder aromatische Amine.



( $\text{M}^*$  = angeregtes Molekül)

*Beispiele für Kettenreaktionen:* Chlorknallgas-Reaktion:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{HCl}$ ; Knallgas-Reaktion:  $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ ; die Bildung von HBr aus den Elementen; thermische Spaltung von Ethan; Photochlorierung von Paraffinen; Autooxidationsprozesse und radikalische Polymerisationen, s. Bd. II.

*Beachte:* Bei sehr schnell ablaufenden exothermen Reaktionen führt die Temperaturerhöhung zu einer immer höheren Reaktionsgeschwindigkeit. Das Ergebnis ist eine **Explosion**. Auch bei Kettenreaktionen mit *Kettenverzweigung* kann es bei exponentiell anwachsender Reaktionsgeschwindigkeit zu einer Explosion kommen.

## 13 Chemisches Gleichgewicht (Kinetische Ableitung)

Chemische Reaktionen in geschlossenen Systemen verlaufen selten einsinnig, d.h. in eine Richtung, sondern sind meist umkehrbar:



Für die Geschwindigkeit der Hinreaktion  $A + B \longrightarrow C + D$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_H$  gegeben durch die Gleichung  $v_H = k_H \cdot c(A) \cdot c(B)$ . Für die Rückreaktion  $C + D \longrightarrow A + B$  gilt entsprechend  $v_R = k_R \cdot c(C) \cdot c(D)$ . (Zu dem Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit s. S. 250).

Der in jedem Zeitmoment nach außen hin sichtbare und damit messbare Stoffumsatz der Gesamtreaktion (aus Hin- und Rückreaktion) ist gleich der Umsatzdifferenz beider Teilreaktionen. Entsprechend ist die **Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtreaktion** gleich der Differenz aus den Geschwindigkeiten der Teilreaktionen:

$$v = v_H - v_R = k_H \cdot c(A) \cdot c(B) - k_R \cdot c(C) \cdot c(D)$$

Bei einer umkehrbaren Reaktion tritt bei gegebenen Konzentrationen und einer bestimmten Temperatur ein Zustand ein, bei dem sich der Umsatz von Hin- und Rückreaktion aufhebt. Das Reaktionssystem befindet sich dann im **chemischen Gleichgewicht**. Die Lage des Gleichgewichts wird durch die relative Größe von  $v_H$  und  $v_R$  bestimmt. Das chemische Gleichgewicht ist ein **dynamisches Gleichgewicht**, das sich zu jedem Zeitpunkt neu einstellt. In der Zeiteinheit werden gleichviele Produkte gebildet, wie wieder in die Edukte zerfallen. Die Reaktionen laufen noch immer ab. Sie haben aber keinen Nettoeffekt auf die Konzentration der Reaktanden und Produkte. Ihre Konzentrationen bleiben gleich.

Im chemischen Gleichgewicht ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion  $v_H$  gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion  $v_R$ .

**Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion ist gleich Null.** Die Reaktion ist nach außen hin zum Stillstand gekommen.

In Formeln lässt sich dies wie folgt angeben:

$$k_H \cdot c(A) \cdot c(B) = k_R \cdot c(C) \cdot c(D)$$

oder

$$\frac{k_H}{k_R} = K_c = \frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)}$$

Das sind Aussagen des von *Guldberg* und *Waage* 1867 formulierten **Massenwirkungsgesetzes (MWG)**:

Eine chemische Reaktion befindet sich *bei gegebener Temperatur im chemischen Gleichgewicht, wenn der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Reaktionsprodukte und aus dem Produkt der Konzentrationen der Edukte einen bestimmten, für die Reaktion charakteristischen Zahlenwert  $K_c$  erreicht hat.*

$K_c$  ist die (temperaturabhängige) **Gleichgewichtskonstante** (Massenwirkungskonstante). Der Index *c* deutet an, dass die Konzentrationen verwendet wurden. Da Konzentration und Druck eines gasförmigen Stoffes bei gegebener Temperatur einander proportional sind:

$$p = R \cdot T \cdot n/v = R \cdot T \cdot c = \text{konst.} \cdot c$$

kann man anstelle der Konzentrationen die Partialdrücke gasförmiger Reaktionsteilnehmer einsetzen. Die Gleichgewichtskonstante bekommt dann den Index *p*:

$$\frac{p_C \cdot p_D}{p_A \cdot p_B} = K_p \quad \text{oder} \quad K_p = R \cdot T \cdot K_c$$

$K_p$  heißt Partialdruck-Gleichgewichtskonstante.

**Beachte:**  $K_c$  bzw.  $K_p$  hängen von der Temperatur, nicht aber von der Stoffkonzentration oder Stoffmenge ab.

**Wichtige Regeln:** Für jede Gleichgewichtsreaktion wird das MWG so geschrieben, dass das **Produkt der Konzentrationen der Produkte im Zähler** und das Produkt der Konzentrationen der Edukte im Nenner des Quotienten steht.

**Besitzen in einer Reaktionsgleichung die Komponenten von dem Wert 1 verschiedene Koeffizienten, so werden diese im MWG als Exponent der Konzentration der betreffenden Komponente eingesetzt:**



$$\frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} = K_c \quad \text{bzw.} \quad \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = K_p \quad \left| \quad \frac{\text{Produkte}}{\text{Edukte}} \right.$$

**Je größer** bzw. **kleiner der Wert der Gleichgewichtskonstante  $K$  ist, desto mehr** bzw. **weniger liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte.**

**Wir unterscheiden folgende Grenzfälle:**

$K \gg 1$ : Die Reaktion verläuft nahezu vollständig in Richtung der **Produkte**.

$K \approx 1$ : **Alle** Reaktionsteilnehmer liegen in ähnlichen Konzentrationen vor.

$K \ll 1$ : Es liegen praktisch nur die **Ausgangsstoffe** vor.

Der negative dekadische Logarithmus von  $K$  wird als  $pK$ -Wert bezeichnet (vgl. S. 214):

$$pK = -\lg K$$

### Formulierung des MWG für einfache Reaktionen

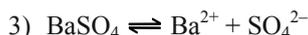
*Beispiele:*



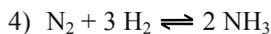
$$\frac{c^2(\text{H}_2\text{O}) \cdot c^2(\text{Cl}_2)}{c^4(\text{HCl}) \cdot c(\text{O}_2)} = K_c$$



$$\frac{c(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{Cl}_2)}{c^2(\text{HCl}) \cdot c^{1/2}(\text{O}_2)} = K_c$$



$$\frac{c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{BaSO}_4)} = K_c$$



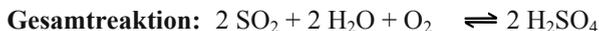
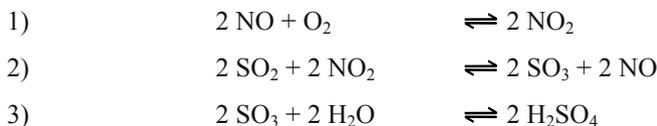
$$\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = K_p$$

### Gekoppelte Reaktionen

Sind Reaktionen miteinander **gekoppelt**, so kann man für jede Reaktion die Reaktionsgleichung aufstellen und das MWG formulieren. Für jede Teilreaktion erhält man eine Gleichgewichtskonstante. Multipliziert man die Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen miteinander, so ergibt sich die Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion (= Bruttoreaktion). Diese ist auch zu erhalten, wenn man auf die Gesamtgleichung das MWG anwendet.

*Beispiele:*

Zur Herstellung von Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) wird Schwefeltrioxid ( $\text{SO}_3$ ) benötigt. Es kann durch Oxidation von  $\text{SO}_2$  erhalten werden. Ein älteres Verfahren (Bleikammerprozess) verwendet hierzu Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$ . Schematisierte Herstellung (ohne Nebenreaktionen):



Die Gleichgewichtskonstanten für die einzelnen Reaktionsschritte und die Gesamtreaktion sind:

$$K_1 = \frac{c^2(\text{NO}_2)}{c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)}; K_2 = \frac{c^2(\text{SO}_3) \cdot c^2(\text{NO})}{c^2(\text{SO}_2) \cdot c^2(\text{NO}_2)}; K_3 = \frac{c^2(\text{H}_2\text{SO}_4)}{c^2(\text{SO}_3) \cdot c^2(\text{H}_2\text{O})}$$

$$K_{\text{gesamt}} = \frac{c^2(\text{H}_2\text{SO}_4)}{c^2(\text{SO}_2) \cdot c^2(\text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{O}_2)} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

## Aktivitäten

Das Massenwirkungsgesetz gilt streng nur für **ideale** Verhältnisse wie verdünnte Lösungen (Konzentration  $< 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Die formale Schreibweise des Massenwirkungsgesetzes kann aber auch für reale Verhältnisse, speziell für konzentrierte Lösungen beibehalten werden, wenn man anstelle der Konzentrationen die **wirksamen Konzentrationen**, die sog. **Aktivitäten der Komponenten**, einsetzt.

In nicht verdünnten Lösungen beeinflussen sich die Teilchen einer Komponente gegenseitig und verlieren dadurch an Reaktionsvermögen. Auch andere in Lösung vorhandene Substanzen oder Substanzteilchen vermindern das Reaktionsvermögen, falls sie mit der betrachteten Substanz in Wechselwirkung treten können.

Die dann noch vorhandene **wirksame Konzentration heißt Aktivität a**. Sie unterscheidet sich von der Konzentration durch den **Aktivitätskoeffizienten f**, der die Wechselwirkungen in der Lösung berücksichtigt:

$$\text{Aktivität (a)} = \text{Aktivitätskoeffizient (f)} \cdot \text{Konzentration (c)}:$$

$$a = f \cdot c$$

(Die Einheit der Konzentration c ist  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Für  $c \rightarrow 0$  wird  $f \rightarrow 1$ .

Der Aktivitätskoeffizient f ist stets  $< 1$ . Der Aktivitätskoeffizient f korrigiert die Konzentration c einer Substanz um einen experimentell zu ermittelnden Wert (z.B. durch Anwendung des **Raoult'schen Gesetzes**, s. S. 175).

Formuliert man für die Reaktion  $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$  das MWG, so muss man beim Vorliegen großer Konzentrationen die Aktivitäten einsetzen:

$$\frac{c(A) \cdot c(B)}{c(AB)} = K_c \quad \text{geht über in} \quad \frac{a_A \cdot a_B}{a_{AB}} = \frac{f_A \cdot c(A) \cdot f_B \cdot c(B)}{f_{AB} \cdot c(AB)} = K_a$$

Bei **Gasen** ersetzt man  $a$  durch  $f$ .  $f$  ist der **Fugazitätskoeffizient**.

## Beeinflussung von Gleichgewichtslagen

### 1. Änderung der Temperatur

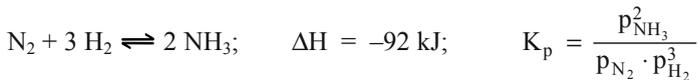
Bei Temperaturänderungen ändert sich der Wert der Gleichgewichtskonstante  $K$  wie folgt:

Temperaturerhöhung (-erniedrigung) verschiebt das chemische Gleichgewicht nach der Seite, auf der Produkte unter Wärmeverbrauch (Wärmeentwicklung) entstehen. Anders formuliert:

*Temperaturerhöhung* begünstigt *endotherme* Reaktionen, *Temperaturerniedrigung* begünstigt *exotherme* Reaktionen, oder bei exothermen Reaktionen verschiebt eine Temperaturerhöhung das Gleichgewicht in Richtung der Edukte, bei endothermen Reaktionen in Richtung der Produkte.

*Beispiele:*

1) Ammoniaksynthese nach *Haber/Bosch*:



Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht auf die linke Seite (Edukte).  $K_p$  wird kleiner. Das System weicht der Temperaturerhöhung aus, indem es die Edukte zurückbildet, wobei Energie verbraucht wird („**Flucht vor dem Zwang**“).

*Beachte:* Druckerhöhung zeigt die entgegengesetzte Wirkung. Links sind nämlich vier Volumenteile und rechts nur zwei. Das System weicht nach rechts aus.

2) *Boudouard-Gleichgewicht*. In allen Fällen, in denen CO und Kohlenstoff bei höheren Temperaturen als Reduktionsmittel eingesetzt werden, existiert das Boudouard-Gleichgewicht:



Die Lage des Gleichgewichts ist stark temperatur- und druckabhängig s. S. 317.

Dies sind Beispiele für das von *Le Chatelier* und *Braun* (1888) formulierte

### Prinzip von Braun – le Chatelier

„Prinzip des kleinsten Zwanges“:

**Wird auf ein im Gleichgewicht befindliches System durch Änderung der äußeren Bedingungen (Konzentration, Druck, Temperatur) ein Zwang ausgeübt, weicht das System diesem Zwang dadurch aus, dass sich das Gleichgewicht so verschiebt, dass der Zwang kleiner wird.**

Oder kürzer:

Ein System im Gleichgewicht weicht einem äußerem Zwang so aus, dass dieser abnimmt.

*Die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur wird formelmäßig durch die Gleichung von van't Hoff beschrieben:*

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$K_p$  = Gleichgewichtskonstante der Partialdrücke;  $\Delta H^0$  = Reaktionsenthalpie bei 298 K und 1 bar, vgl. S. 223; R = allgemeine Gaskonstante; T = absolute Temperatur

Die van't Hoffsche Gleichung (van't Hoffsche Reaktionsisobare) erhält man durch Kombination der Gleichungen

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_p \quad \text{s. S. 244}$$

und  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad \text{s. S. 246}$

## **2. Änderung von Konzentration bzw. Partialdruck bei konstanter Temperatur**

Schreibt man für die Gleichgewichtsreaktion  $A + B \rightleftharpoons C$  die Massenwirkungsgleichung:

$$\frac{c(C)}{c(A) \cdot c(B)} = K_c \quad \text{bzw.} \quad \frac{p_C}{p_A \cdot p_B} = K_p$$

so muss der Quotient immer den Wert K besitzen. Erhöht man  $c(A)$ , muss zwangsläufig  $c(C)$  größer und  $c(B)$  kleiner werden, wenn sich der Gleichgewichtszustand wieder einstellt. Da nun  $c(C)$  nur größer bzw.  $c(B)$  nur kleiner wird, wenn A mit B zu C reagiert, verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts.

**Das bedeutet:** Die Reaktion verläuft durch Erhöhung der Konzentration von A bzw. B so weit nach rechts, bis sich das Gleichgewicht mit dem gleichen Zahlenwert für K erneut eingestellt hat. Eine Verschiebung der Gleichgewichtslage im gleichen Sinne erhält man, wenn man  $c(C)$  verringert.

Auf diese Weise lässt sich der Ablauf von Reaktionen beeinflussen.

*Beispiele* für die Anwendung auf Säure-Base-Gleichgewichte s. S. 211.

## Das Löslichkeitsprodukt

Silberbromid  $\text{AgBr}$  fällt als gelber, käsiger Niederschlag aus, wenn man einer Lösung von  $\text{KBr}$  ( $\text{K}^+\text{Br}^-$ ) Silbernitrat  $\text{Ag}^+\text{NO}_3^-$  hinzufügt. Es dissoziiert nach  $\text{AgBr} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$ .

$\text{AgBr}$  ist ein schwerlösliches Salz, d.h. das Gleichgewicht liegt auf der linken Seite.

Schreibt man die Massenwirkungsgleichung:

$$\frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-)}{c(\text{AgBr})_{\text{gelöst}}} = K_c \quad \text{oder} \quad c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = \underbrace{c(\text{AgBr}) \cdot K_c}_{L_{\text{pAgBr}}}$$

so ist die Konzentration an gelöstem Silberbromid  $c(\text{AgBr})$  in einer *gesättigten* Lösung konstant, weil **zwischen** dem Silberbromid in Lösung **und** dem festen Silberbromid  $\text{AgBr}(f)$ , das als Bodenkörper vorhanden ist, ein **dynamisches, heterogenes Gleichgewicht** besteht, das dafür sorgt, dass  $c(\text{AgBr})$  konstant ist. Man kann daher  $c(\text{AgBr})$  in die Konstante  $K$  einbeziehen.

Die neue Konstante heißt das **Löslichkeitsprodukt** von  $\text{AgBr}$ .

Das Löslichkeitsprodukt ist temperaturabhängig!

$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = L_{\text{pAgBr}} = 10^{-12,3} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

Für eine *gesättigte* Lösung (mit Bodenkörper) ist:

$$c(\text{Ag}^+) = c(\text{Br}^-) = \sqrt{10^{-12,3}} = 10^{-6,15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Wird das Löslichkeitsprodukt überschritten, d.h.  $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) > 10^{-12,3} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ , fällt so lange  $\text{AgBr}$  aus, bis die Gleichung wieder stimmt. Erhöht man nur eine Ionenkonzentration, so kann man bei genügendem Überschuss das Gegenion quantitativ aus der Lösung abscheiden. *Beispiel:* Erhöht man die Konzentration von  $\text{Br}^-$  auf  $c(\text{Br}^-) = 10^{-2,3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , so fällt so lange  $\text{AgBr}$  aus, bis  $c(\text{Ag}^+) = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ist. Dann gilt wieder:  $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = 10^{-10} \cdot 10^{-2,3} = 10^{-12,3} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ .

### Allgemeine Formulierung

Das Löslichkeitsprodukt  $L_p$  eines schwerlöslichen Elektrolyten  $\text{A}_m\text{B}_n$  ist definiert als das Produkt seiner Ionenkonzentrationen in gesättigter Lösung.

$$\text{A}_m\text{B}_n \rightleftharpoons m \text{A}^+ + n \text{B}^-$$

$$L_{\text{pA}_m\text{B}_n} = c^m(\text{A}^+) \cdot c^n(\text{B}^-) \quad (\text{mol/L})^{m+n}$$

Das Löslichkeitsprodukt gilt für alle schwerlöslichen Verbindungen.

**Tabelle 24.** Löslichkeitsprodukte von schwerlöslichen Salzen bei 20°C. Dimension für  $A_m B_n$ :  $(\text{mol/L})^{m+n}$ 

AgCl	$1,0 \cdot 10^{-10}$	BaCrO <sub>4</sub>	$2,4 \cdot 10^{-10}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$1,2 \cdot 10^{-11}$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	PbCrO <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14}$	Al(OH) <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^{-33}$
AgI	$1,5 \cdot 10^{-16}$	PbSO <sub>4</sub>	$2,0 \cdot 10^{-14}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^{-36}$
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-18}$	BaSO <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-10}$	ZnS	$1,0 \cdot 10^{-23}$
PbCl <sub>2</sub>	$1,7 \cdot 10^{-5}$			CdS	$8,0 \cdot 10^{-27}$
				Ag <sub>2</sub> S	$1,6 \cdot 10^{-49}$
				HgS	$2,0 \cdot 10^{-52}$

### Fließgleichgewicht

Im Gegensatz zum vorstehend besprochenen chemischen Gleichgewicht ist ein sog. **stationärer Zustand** oder **Fließgleichgewicht** („steady state“) dadurch gekennzeichnet, dass sämtliche Zustandsgrößen (Zustandsvariable), die den betreffenden Zustand charakterisieren, einen zeitlich konstanten Wert besitzen. Bildet sich z.B. in einem Reaktionssystem ein stationärer Zustand aus, so besitzt das System eine *konstante, aber endliche Gesamtreaktionsgeschwindigkeit*, und die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer sind konstant (*dynamisches Gleichgewicht im offenen System*).

Ein stationärer Zustand kann sich nur in einem offenen System ausbilden, s. S. 235. Der lebende Organismus ist ein Beispiel für ein offenes System: Nahrung und Sauerstoff werden aufgenommen, CO<sub>2</sub> und andere Produkte abgegeben. Es stellt sich eine von der Aktivität der Enzyme (Biokatalysatoren) abhängige, stationäre Konzentration der Produkte ein. Dieses Fließgleichgewicht ist charakteristisch für den betreffenden Stoffwechsel, s. Bücher der Biochemie.

# **Spezielle Anorganische Chemie**

# A) Hauptgruppenelemente

## Wasserstoff

### Stellung von Wasserstoff im Periodensystem der Elemente (PSE)

Die Stellung von Wasserstoff im PSE ist nicht ganz eindeutig. Als  $s^1$ -Element zeigt er sehr große Unterschiede zu den Alkalielementen.

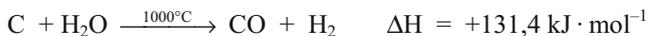
So ist er ein typisches Nichtmetall, besitzt eine Elektronegativität EN von 2,1. Sein Ionisierungspotential ( $H - e^- \longrightarrow H^+$ ) ist mit  $1312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  etwa doppelt so hoch wie das der Alkalimetalle.  $H_2$  hat einen Schmp. von  $-259 \text{ }^\circ\text{C}$  und einen Sdp. von  $-253 \text{ }^\circ\text{C}$ . H-Atome gehen  $\sigma$ -Bindungen ein. Durch Aufnahme von *einem* Elektron entsteht  $H^-$  mit der Elektronenkonfiguration von He ( $\Delta H = -72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Es gibt also durchaus Gründe dafür, das Element im PSE in die 1. Hauptgruppe oder in der 3. Hauptgruppe über Bor oder in der 7. Hauptgruppe über Fluor zu stellen.

So genannten metallischen Wasserstoff erhält man erst bei einem Druck von 3 - 4 Millionen bar.

Die Bildung von molekularem  $H_2$  ist stark exotherm ( $\Delta H = -436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

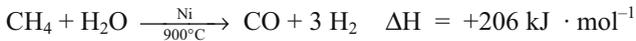
*Vorkommen:* Auf der Erde selten frei, z.B. in Vulkangasen. In größeren Mengen auf Fixsternen und in der Sonnenatmosphäre. Sehr viel Wasserstoff kommt gebunden vor im Wasser und in Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen.

*Gewinnung: Technische Verfahren: Kohlevergasung* (früher auch in Deutschland, heute z.B. in Südafrika): Beim Überleiten von Wasserdampf über glühenden Koks entsteht in einer endothermen Reaktion ( $\Delta H = +131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) „Wassergas“, ein Gemisch aus  $CO$  und  $H_2$  (s. S. 316). Bei der anschließenden „Konvertierung“ wird  $CO$  mit Wasser und  $ZnO/Cr_2O_3$  als Katalysator in  $CO_2$  und  $H_2$  übergeführt:



Das  $CO_2$  wird unter Druck mit Wasser oder Methyl-diethanolamin ( $[NCH_3(C_2H_4OH)_2]$ , 45 %-ige Lösung) ausgewaschen.

Große Mengen Wasserstoff entstehen bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, schwerem Heizöl, Erdölrückständen bei hoher Temperatur (*Crackprozess*) und bei der Reaktion von Erdgas mit Wasser:

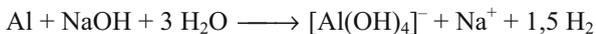


CO wird wieder der Konvertierung unterworfen. Diese katalytische (allotherme) Dampfspaltung (*Steam-Reforming*) von Erdgas (Methan) oder von leichten Erdölfraktionen (Propan, Butan, Naphtha bis zum Siedepunkt von 200 °C) ist derzeit das wichtigste Verfahren. Als Nebenprodukt fällt Wasserstoff bei der *Chloralkali-Elektrolyse* an (Zwangsanfall).

**Herstellungsmöglichkeiten im Labor:** Durch Elektrolyse von leitend gemachtem Wasser (Zugabe von Säure oder Lauge) (*Kathodische Reduktion*); durch Zersetzung von Wasser mit elektropositiven (unedlen) Metallen:



durch Zersetzung von Wasserstoffsäuren und Laugen mit bestimmten Metallen:



und durch Reaktion von salzartigen Hydriden mit Wasser (s. S. 276).

Der auf diese Weise hergestellte Wasserstoff ist besonders reaktionsfähig, da „in statu nascendi“ H-Atome auftreten.

*Eigenschaften:* In der Natur kommen drei Wasserstoffisotope vor:  ${}^1_1\text{H}$  (Wasserstoff),  ${}^2_1\text{H} = \text{D}$  (schwerer Wasserstoff, Deuterium) und  ${}^3_1\text{H} = \text{T}$  (Tritium, radioaktiv). Über die physikalischen Unterschiede der Wasserstoffisotope s. Kap. 2.1. In ihren chemischen Eigenschaften sind sie praktisch gleich.

Wasserstoff liegt als  $\text{H}_2$ -Molekül vor. Es ist ein farbloses, geruchloses Gas.  $\text{H}_2$  ist das leichteste Gas. Da die  $\text{H}_2$ -Moleküle klein und leicht sind, sind sie außerordentlich beweglich, und haben ein sehr großes Diffusionsvermögen. Wasserstoff ist ein sog. *permanentes* Gas, denn es kann nur durch gleichzeitige Anwendung von Druck und starker Kühlung verflüssigt werden (kritischer Druck: 14 bar, kritische Temperatur:  $-240$  °C).  $\text{H}_2$  verbrennt mit bläulicher, sehr heißer Flamme zu Wasser.

Stille elektrische Entladungen zerlegen das  $\text{H}_2$ -Molekül. Es entsteht reaktionsfähiger *atomarer* Wasserstoff H, der bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit vielen Elementen und Verbindungen reagiert.



Bei der Rekombination an Metalloberflächen entstehen Temperaturen bis 4000 °C (Langmuir-Fackel).

**Anmerkung:** Manche Metalle wie Ni, Cr, Pb zeigen Hemmungserscheinungen (Passivierung) infolge *Wasserstoffüberspannung* oder Bildung von schützenden schwerlöslichen Deckschichten z.B.  $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2$ .

## Reaktionen und Verwendung von Wasserstoff

Wasserstoff ist ein wichtiges Reduktionsmittel. Es reduziert z.B. Metalloxide:



und Stickstoff (45 % weltweit):



Verwendet wird Wasserstoff z.B. zur Herstellung von HCl und als Heizgas.

Ein Gemisch aus zwei Volumina  $\text{H}_2$  und einem Volumen  $\text{O}_2$  reagiert nach Zündung (oder katalytisch mit Pt/Pd) explosionsartig zu Wasser. Der Wasserdampf besitzt ein größeres Volumen als das Gemisch  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ . Das Gemisch heißt Knallgas, die Reaktion **Knallgasreaktion**:



Im Knallgasgebläse für autogenes Schweißen entstehen in einer Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme Temperaturen bis 3000 °C. In der organischen Chemie wird  $\text{H}_2$  in Verbindung mit Metallkatalysatoren für Hydrierungen benutzt (Kohlehydrierung, Fetthärtung), in Raffinerien (38 %) und zur Qualitätsverbesserung von Erdölprodukten, s. Bd. II. Zur Verwendung in *Brennstoffzellen* s. S. 205.

## Wasserstoffverbindungen

Wasserstoffverbindungen bilden (fast) alle Elemente mit Ausnahme der Edelgase. Sie werden bei den einzelnen Elementen besprochen.

Allgemeine Bemerkungen:

Mit den Elementen der **I. und II. Hauptgruppe** bildet Wasserstoff *salzartige Hydride*. Sie enthalten  $\text{H}^-$ -Ionen (= Hydrid-Ionen) im Gitter. Beim Auflösen dieser Verbindungen in Wasser bildet sich  $\text{H}_2$ :



Ihre Schmelze zeigt großes elektrisches Leitvermögen. Bei der Elektrolyse entsteht an der Anode  $\text{H}_2$ . Es sind starke Reduktionsmittel.

*Beachte:* Im Hydrid-Ion hat Wasserstoff die *Oxidationszahl*  $-1$ . Der Ionenradius von  $\text{H}^-$  liegt mit 136 bis 154 pm (je nach Kation) in der Mitte zwischen den Radien der  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{F}^-$ -Ionen. S. hierzu Abb. 20, S. 46.

Wasserstoffverbindungen mit den **Elementen der III. bis VII. Hauptgruppe** sind überwiegend kovalent gebaut (*kovalente Hydride*), z.B.  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ . In all diesen Verbindungen hat Wasserstoff die Oxidationszahl  $+1$ .

**Metallartige Hydride** (legierungsartige Hydride) werden von manchen Übergangselementen gebildet. Es handelt sich dabei allerdings mehr um Einlagerungsverbindungen von Wasserstoff, d.h. Einlagerungen von H-Atomen auf Zwischen-gitterplätzen im Metallgitter, z.B.  $\text{TiH}_{1,7}$ ,  $\text{LaH}_{2,87}$ . Uran bildet das stöchiometrisch zusammengesetzte Hydrid  $\text{UH}_3$ . Durch die Einlagerung von Wasserstoff verschlechtern sich die metallischen Eigenschaften.  $\text{FeTiH}_x$  ( $x$  bis max. 2) befindet sich als Wasserstoffspeicher in der Erprobung.

**Hochpolymere Hydride** wie z.B.  $(\text{AlH}_3)_x$  zeigen weder Salz- noch Metallcharakter.

**Komplexe Hydride** s. S. 277.

Kovalente Hydride, die durch Wasser hydrolysiert werden, bilden ein Säure-Base-System:



Der Dissoziationsgrad hängt von der Polarisierbarkeit der Bindung (Elektro-negativitäten der Bindungspartner), der Hydrationsenthalpie und anderen Fak-toren ab.

**Deuterium:**  ${}^2_1\text{H (D)}$

**Gewinnung:** Fraktionierung von natürlichen Wasserstoff mit Isotopentrennverfah-ren (kaum praktische Bedeutung).

Deuterium wird in der  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie häufig zur Strukturbestimmung benutzt. In Verbindung mit austauschbaren H-Atomen lassen sich oft *Austausch-reaktionen* H gegen D durchführen.

*Beispiele:*



**D<sub>2</sub>O:** „schweres Wasser“ kann z.B. durch Elektrolyse von Wasser an der Kathode angereichert werden, weil  $\text{H}_2\text{O}$  schneller zu  $\text{H}_2$  reduziert wird als  $\text{D}_2\text{O}$ .

**Tritium:**  ${}^3_1\text{H (T)}$  wird für Isotopenmarkierung von Wasserstoffverbindungen künstlich hergestellt (Bombardierung von  ${}^6_3\text{Li}$  mit langsamen Neutronen).

Die Zukunftstechnologie **Kernfusion** versucht ähnlich wie bei der Energiegewin-nung der Sonne Atomkerne miteinander zu *verschmelzen*. In dem thermonuclea-ren Experimentalreaktor (ITER Standort Cadarache, Südfrankreich) soll **Deute-rium** und **Tritium** zu Helium verschmolzen werden.

Ein Gramm Brennstoff könnte nach Schätzung des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik (IPP) in einem Kraftwerk 90000 Kilowattstunden Strom erzeugen, dies entspricht der Verbrennungswärme von 11 Tonnen Kohle.

# Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)

Diese Elemente der 1. Hauptgruppe heißen Alkalimetalle. Sie haben alle ein Elektron mehr als das im PSE vorangehende Edelgas. Dieses Valenzelektron wird besonders leicht abgegeben (geringe Ionisierungsenergie), wobei positiv einwertige Ionen entstehen.

Die Alkalimetalle sind sehr reaktionsfähig. So bilden sie schon an der Luft Hydroxide und zersetzen Wasser unter Bildung von  $H_2$  und Metallhydroxid. **Mit Sauerstoff erhält man verschiedene Oxide:** *Lithium* bildet ein **normales** Oxid  $Li_2O$ . *Natrium* verbrennt zu  $Na_2O_2$ , Natrium**peroxid**. Durch Reduktion mit metallischem Natrium kann dieses in das Natrium**oxid**  $Na_2O$  übergeführt werden. Das Natrium**hyperoxid**  $NaO_2$  erhält man aus  $Na_2O_2$  bei ca. 500 °C und einem Sauerstoffdruck von ca. 300 bar.

*Kalium*, *Rubidium* und *Cäsium* bilden direkt die **Hyperoxide**  $KO_2$ ,  $RbO_2$  und  $CsO_2$  beim Verbrennen der Metalle an der Luft.

Die Verbindungen der Alkalimetalle färben die nichtleuchtende Bunsenflamme charakteristisch: Li – rot, Na – gelb, K – rotviolett, Rb – rot, Cs – blau.

## Lithium

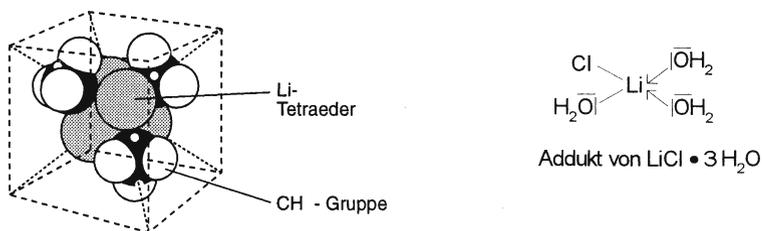
Das  $Li^+$ -Ion ist das kleinste Alkalimetall-Ion. Folglich hat es mit 1,7 die größte Ladungsdichte (Ladungsdichte = Ladung/Radius). Natrium hat zum Vergleich eine Ladungsdichte von 1,0 und  $Mg^{2+}$  aus der II. Hauptgruppe von 3,1. Da die Ladungsdichte für die chemischen Eigenschaften von Ionen eine große Rolle spielt, ist es nicht verwunderlich, dass Lithium in manchen seiner Eigenschaften dem zweiten Element der II. Hauptgruppe ähnlicher ist als seinen höheren Homologen.

Die Erscheinung, dass das **erste** Element einer Gruppe auf Grund vergleichbarer Ladungsdichte in manchen Eigenschaften dem **zweiten Element der folgenden Gruppe** ähnlicher ist als seinen höheren Homologen, nennt man **Schrägbeziehung im PSE**. Deutlicher ausgeprägt ist diese Schrägbeziehung zwischen den Elementen Be und Al sowie B und Si.

Tabelle 25. Eigenschaften der Alkalimetalle

Name	Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Cäsium	Francium
Elektronenkonfiguration	[He]2s <sup>1</sup>	[Ne]3s <sup>1</sup>	[Ar]4s <sup>1</sup>	[Kr]5s <sup>1</sup>	[Xe]6s <sup>1</sup>	[Rn]7s <sup>1</sup>
Schmp. [°C]	180	98	64	39	29	(27)
Sdp. [°C]	1330	892	760	688	690	(680)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	520	500	420	400	380	
Atomradius [pm] im Metall	152	186	227	248	263	
Ionenradius [pm]	68	98	133	148	167	180
Hydratationsenergie [kJ/mol]	-499,5	-390,2	-305,6	-280,9	-247,8	
Hydratationsradius [pm]	340	276	232	228	228	

Große Ladungsdichte bedeutet große polarisierende Wirkung auf Anionen und Dipolmoleküle. Unmittelbare Folgen sind die Fähigkeit des  $\text{Li}^+$ -Kations zur Ausbildung kovalenter Bindungen, *Beispiel*  $(\text{LiCH}_3)_4$  und die große Neigung zur Hydratation. In kovalenten Verbindungen versucht Li die Elektronenkonfiguration von Neon zu erreichen, entweder durch die Ausbildung von Mehrfachbindungen, *Beispiel*  $(\text{LiCH}_3)_4$ , oder durch Adduktbildung, z.B.  $\text{LiCl}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ :



**Abb. 137.** Struktur von  $(\text{LiCH}_3)_4$ . Die vier Li-Atome bauen ein Tetraeder auf, während die  $\text{CH}_3$ -Gruppen symmetrisch über den Tetraederflächen angeordnet sind

Der Radius des hydratisierten  $\text{Li}^+$ -Ions ist mit 340 pm fast sechsmal größer als der des isolierten  $\text{Li}^+$ . Für das  $\text{Cs}^+$  (167 pm) ergibt sich im hydratisierten Zustand nur ein Radius von 228 pm.

*Beachte:* Dies ist auch der Grund dafür, dass das Normalpotential  $E^0$  für  $\text{Li}/\text{Li}^+$  unter den Messbedingungen einen Wert von  $-3,03$  V hat.

*Vorkommen:* Zusammen mit Na und K in Silicaten in geringer Konzentration weit verbreitet.

*Herstellung:* Schmelzelektrolyse von  $\text{LiCl}$  mit  $\text{KCl}$  als Flussmittel.

*Eigenschaften:* Silberweißes, weiches Metall. Lläuft an der Luft an unter Bildung von Lithiumoxid  $\text{Li}_2\text{O}$  und Lithiumnitrid  $\text{Li}_3\text{N}$  (schon bei  $25^\circ\text{C}$ !). Lithium ist das leichteste Metall. Zusammen mit  $\text{D}_2$  und  $\text{T}_2$  wird es bei Kernfusionsversuchen eingesetzt. Wegen seines negativen Normalpotentials findet es in Batterien Verwendung. Lithium-Ionenakku s. S. 206.

## Verbindungen

**$\text{Li}_2\text{O}$ , Lithiumoxid,** entsteht beim Verbrennen von Li bei  $100^\circ\text{C}$  in Sauerstoffatmosphäre.



**LiH, Lithiumhydrid**, entsteht beim Erhitzen von Li mit H<sub>2</sub> bei 600 – 700 °C. Es kristallisiert im NaCl-Gitter und ist so stabil, dass es unzersetzt geschmolzen werden kann. Es enthält das **Hydrid-Ion H<sup>-</sup>** und hat eine stark hydrierende Wirkung. LiH bildet Doppelhydride, die ebenfalls starke Reduktionsmittel sind:



**Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>** ist schwerlöslich und zum Nachweis von Li geeignet.

**LiCl**, farblose, zerfließliche Kristalle; zum Unterschied von NaCl und KCl z.B. in Alkohol löslich.

**Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**, zum Unterschied zu den anderen Alkalicarbonaten in Wasser schwer löslich. Ausgangssubstanz zur Herstellung anderer Li-Salze.

**Lithiumorganyle** (Lithiumorganische Verbindungen), z.B. LiCH<sub>3</sub>, LiC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Die Substanzen sind sehr sauerstoffempfindlich, zum Teil selbstentzündlich und auch sonst sehr reaktiv. Wichtige Synthese-Hilfsmittel. *Herstellung*:



Lösemittel: Tetrahydrofuran, Benzol, Ether

Auch Metall-Metall-Austausch ist möglich:



Lithiumorganyle haben typisch kovalente Eigenschaften. Sie sind flüssig oder niedrigschmelzende Festkörper. Sie neigen zu Molekülassoziation. *Beispiel*: (LiCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

## Natrium

Natrium kommt in seinen Verbindungen als Na<sup>+</sup>-Kation vor. Ausnahmen sind einige kovalente Komplexverbindungen.

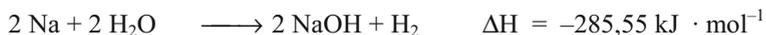
*Vorkommen*: NaCl (Steinsalz oder Kochsalz), NaNO<sub>3</sub> (Chilesalpeter), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Soda), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O (Glaubersalz), Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>] (Kryolith).

*Herstellung*: Durch Schmelzelektrolyse von NaOH (mit der Castner-Zelle) oder bevorzugt NaCl (Downs-Zelle), s. S. 182.

*Eigenschaften*: Silberweißes, weiches Metall; lässt sich schneiden und zu Draht pressen. Bei 0 °C ist sein elektrisches Leitvermögen nur dreimal kleiner als das von Silber. Im Na-Dampf sind neben wenigen Na<sub>2</sub>-Molekülen hauptsächlich Na-Atome vorhanden.

Natrium wird an feuchter Luft sofort zu NaOH oxidiert und muss daher *unter Petroleum* aufbewahrt werden. In vollkommen trockenem Sauerstoff kann man es

schmelzen, ohne dass es oxidiert wird! Bei Anwesenheit von Spuren Wasser verbrennt es mit intensiv gelber Flamme zu  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , Natriumperoxid. Gegenüber elektronegativen Reaktionspartnern ist Natrium sehr reaktionsfähig. z.B.:



Natrium löst sich in absolut trockenem, flüssigem  $\text{NH}_3$  mit blauer Farbe. In der Lösung liegen solvatisierte  $\text{Na}^+$ -Ionen und solvatisierte Elektronen vor. Beim Erhitzen der Lösung bildet sich Natriumamid s. hierzu auch S. 335.



*Verwendung:* Zur Herstellung von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (für Bleich- und Waschw Zwecke);  $\text{NaNH}_2$  (z.B. zur Indigosynthese); für organische Synthesen; als Trockenmittel für Ether, Benzol u.a.; für Natriumdampf-Entladungslampen; in flüssiger Form als Kühlmittel in Kernreaktoren (schnelle Brüter), weil es einen niedrigeren Neutronen-Absorptionsquerschnitt besitzt.

## Verbindungen

**NaCl, Natriumchlorid,** Kochsalz, Steinsalz. *Vorkommen:* In Steinsalzlagerstätten, Solquellen, im Meerwasser (3 %) und in allen Organismen. *Gewinnung:* Bergmännischer Abbau von Steinsalzlagerstätten; Auflösung von Steinsalz mit Wasser und Eindampfen der „Sole“; durch Auskristallisieren aus Meerwasser. 100g Wasser lösen bei 22°C 35,8g NaCl. *Verwendung:* Ausgangsmaterial für  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (Borax); für Chlorherstellung; für Speise- und Konservierungszwecke; im Gemisch mit Eis als Kältemischung (-21 °C).

**NaOH, Natriumhydroxid,** Ätznatron. *Herstellung:* Durch Elektrolyse einer wässrigen Lösung von NaCl (Chloralkalielektrolyse), s. S. 182. NaOH ist in Wasser leicht löslich. *Verwendung:* In wässriger Lösung als starke Base (Natronlauge). Es dient zur Farbstoff-, Kunstseiden- und Seifenfabrikation (s. Bd. II), ferner zur Gewinnung von Cellulose aus Holz und Stroh, zur Reinigung von Ölen und Fetten u.a. Es muss luftdicht aufbewahrt werden, weil es sich mit  $\text{CO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  umsetzt.

**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Natriumsulfat:** Als Glaubersalz kristallisiert es mit 10 H<sub>2</sub>O. *Vorkommen:* In großen Lagerstätten, im Meerwasser. *Herstellung:*



Es findet *Verwendung* in der Glas-, Farbstoff-, Textil- und Papierindustrie.

**NaNO<sub>3</sub>, Natriumnitrat,** Chilesalpeter. *Vorkommen:* Lagerstätten u.a. in Chile, Ägypten, Kleinasien, Kalifornien. *Technische Herstellung:*





$\text{NaNO}_3$  ist leichtlöslich in Wasser. *Verwendung* als Düngemittel.

**$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Natriumcarbonat:** *Vorkommen* als Soda  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  in einigen Salzen, Mineralwässern, in der Asche von Algen und Tangen. *Technische Herstellung:* **Solvay-Verfahren** (1863): In eine  $\text{NH}_3$ -gesättigte Lösung von  $\text{NaCl}$  wird  $\text{CO}_2$  eingeleitet. Es bildet sich schwerlösliches  $\text{NaHCO}_3$ . Durch Glühen entsteht daraus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . *Das Verfahren beruht auf der Schwerlöslichkeit von  $\text{NaHCO}_3$ .* Das freigesetzte  $\text{CO}_2$  kann wieder eingesetzt und Ammoniakgas zurück gewonnen werden.



*Verwendung:* Als Ausgangssubstanz für andere Na-Verbindungen; in der Seifen-, Waschmittel- und Glasindustrie, als schwache Base im Labor.

*Beachte:* „Sodawasser“ ist eine Lösung von  $\text{CO}_2$  in Wasser (= Sprudel).

**$\text{NaHCO}_3$ , Natriumhydrogencarbonat** (Natriumbicarbonat): Entsteht beim Solvay-Verfahren. In Wasser schwerlöslich. *Verwendung* z.B. gegen überschüssige Magensäure, als Brause- und Backpulver. Zersetzt sich ab  $100^\circ\text{C}$ :



**$\text{Na}_2\text{O}_2$ , Natriumperoxid,** bildet sich beim Verbrennen von Natrium an der Luft. Starkes Oxidationsmittel.

**$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , Natriumdithionit** (s. S. 347): Starkes Reduktionsmittel.

**$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Natriumthiosulfat,** erhält man aus  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  durch Kochen mit Schwefel (s. S. 373). Dient als Fixiersalz in der Photographie, s. S. 389.

## Kalium

*Vorkommen:* Als Feldspat  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  und Glimmer, als  $\text{KCl}$  (Sylvin) in Kalisalzlagertstätten, als  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Carnallit),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  usw. Granit = Quarz + Feldspat und Glimmer

*Herstellung:* Schmelzelektrolyse von  $\text{KOH}$ .

*Eigenschaften:* Silberweißes, wachswaches Metall, das sich an der Luft sehr leicht oxidiert. Es wird unter Petroleum aufbewahrt.  $\text{K}$  ist reaktionsfähiger als  $\text{Na}$  und zersetzt Wasser so heftig, dass sich der freiwerdende Wasserstoff selbst entzündet:



An der Luft verbrennt es zu Kaliumdioxid  $\text{KO}_2$ , einem Hyperoxid. Das Valenzelektron des K-Atoms lässt sich schon mit langwelligem UV-Licht abspalten (Alkaliphotozellen). Das in der Natur vorkommende Kalium-Isotop  $^{40}\text{K}$  ist radioaktiv und eignet sich zur Altersbestimmung von Mineralien.

## Verbindungen

**KCl, Kaliumchlorid:** Vorkommen als Sylvin und Carnallit,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = \text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Gewinnung aus Carnallit durch Behandeln mit Wasser, da KCl schwerer löslich ist als  $\text{MgCl}_2$ . Es wird als Bestandteil der sog. *Abraumsalze* von Salzlagerstätten gewonnen. Findet *Verwendung* als Düngemittel. Es ist Ausgangsstoff für andere Kaliumverbindungen.

**KOH, Kaliumhydroxid, Ätzkali.** Herstellung: (1) Elektrolyse von wässriger KCl-Lösung (s. NaOH). (2) Kochen von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit gelöschtem Kalk (Kaustifizieren von Pottasche):



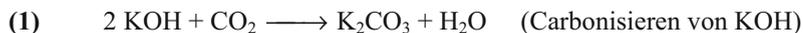
KOH kann bei 350 - 400 °C unzersetzt sublimiert werden. Der Dampf besteht vorwiegend aus  $(\text{KOH})_2$ -Molekülen. KOH ist stark hygroskopisch und absorbiert begierig  $\text{CO}_2$ . Es ist eine sehr starke Base (wässrige Lösung = Kalilauge). Es findet u. a. bei der Seifenfabrikation und als Ätzmittel Verwendung.

**$\text{KNO}_3$ , Kaliumnitrat,** Salpeter. Herstellung:

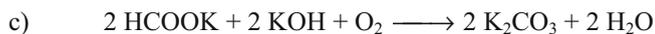
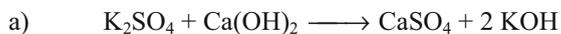


*Verwendung:* Als Düngemittel, Bestandteil des Schwarzpulvers etc.

**$\text{K}_2\text{CO}_3$ , Kaliumcarbonat,** Pottasche. Herstellung:



(2) *Formiat-Pottasche-Verfahren.* Verfahren in drei Stufen:

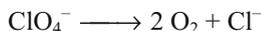
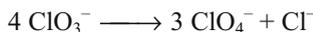


*Verwendung:* Zur Herstellung von Schmierseife und Kaliglas.

**$\text{KClO}_3$ , Kaliumchlorat:** Herstellung durch Disproportionierungsreaktionen beim Einleiten von  $\text{Cl}_2$  in heiße KOH:



KClO<sub>3</sub> gibt beim Erhitzen Sauerstoff ab: es disproportioniert in Cl<sup>-</sup> und ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; bei stärkerem Erhitzen spaltet Perchlorat Sauerstoff ab:



*Verwendung* von KClO<sub>3</sub>: Als Antiseptikum, zur Zündholzfabrikation, zu pyrotechnischen Zwecken, zur Unkrautvernichtung, Herstellung von Kaliumperchlorat.

**K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**: Düngemittel.

## Rubidium, Cäsium

Beide Elemente kommen als Begleiter der leichteren Homologen in sehr geringen Konzentrationen vor. Entdeckt wurden sie von *Bunsen* und *Kirchhoff* mit der Spektralanalyse (1860).

*Herstellung*: Durch Reduktion der Hydroxide mit Mg im H<sub>2</sub>-Strom oder mit Ca im Vakuum oder durch Erhitzen der Dichromate im Hochvakuum bei 500 °C mit Zirkon. Sie können durch Schmelzelektrolyse erhalten werden.

*Eigenschaften*: Sie sind viel reaktionsfähiger als die leichteren Homologen. Mit O<sub>2</sub> bilden sie die Hyperoxide RbO<sub>2</sub> und CsO<sub>2</sub>. Ihre Verbindungen sind den Kalium-Verbindungen sehr ähnlich.

Wenn Atome von <sup>133</sup>Cs durch Mikrowellen angeregt werden, erreicht ihre Eigenschwingung exakt 9 192 631 770 Hertz. Seit 1967 wird die Sekunde weltweit durch die Schwingungsfrequenz des Cäsiums definiert. Rundfunk- und Fernsehsender, die Zeitansage im Telefon, die Bundesbahn u.a. empfangen „atomgenaue“ Zeitimpulse. Auch moderne Funkuhren vergleichen „ihre Zeit“ in bestimmten Abständen mit der Zeit des Funksignals, das seit 1973 von der Bundespost-Sendeanlage in Mainflingen bei Frankfurt als Zeitcode gesendet wird. Die Genauigkeit des Zeitcodes wird seit 1978 von „CS1“, der ersten Braunschweiger Cäsiumuhr überwacht. Da Cs und Rb bei Bestrahlung mit Licht Elektronen abgeben, lassen sie sich als optische Sensoren verwenden.

## Francium

Francium ist das schwerste Alkalimetall. In der Natur kommt es in sehr geringen Mengen als radioaktives Zerfallsprodukt von Actinium vor.

## Erdalkalimetalle (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)

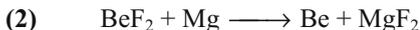
Die Erdalkalimetalle bilden die II. Hauptgruppe des PSE. Sie enthalten **zwei** locker gebundene Valenzelektronen, nach deren Abgabe sie die Elektronenkonfiguration des jeweils davor stehenden Edelgases haben.

Wegen der — gegenüber den Alkalimetallen — größeren Kernladung und der verdoppelten Ladung der Ionen sind sie härter und haben u.a. höhere Dichten, Schmelz- und Siedepunkte als diese. **Beryllium** nimmt in der Gruppe eine Sonderstellung ein. Es zeigt eine deutliche Schrägbeziehung zum Aluminium, dem zweiten Element der III. Hauptgruppe. Beryllium bildet in seinen Verbindungen Bindungen mit stark kovalentem Anteil aus.  $\text{Be}(\text{OH})_2$  ist eine amphotere Substanz. In Richtung zum Radium nimmt der basische Charakter der Oxide und Hydroxide kontinuierlich zu.  $\text{Ra}(\text{OH})_2$  ist daher schon stark basisch. Tabelle 26 enthält weitere wichtige Daten.

### Beryllium

*Vorkommen:* Das seltene Metall kommt hauptsächlich als Beryll vor:  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \equiv 3 \text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$ . Chromhaltiger Beryll = Smaragd (grün), eisenhaltiger Beryll = Aquamarin (hellblau).

*Herstellung:* (1) *Technisch:* Schmelzelektrolyse von basischem Berylliumfluorid ( $2 \text{BeO} \cdot 5 \text{BeF}_2$ ) im Gemisch mit  $\text{BeF}_2$  bei Temperaturen oberhalb  $1285^\circ\text{C}$ . Be fällt in kompakten Stücken an.



*Physikalische Eigenschaften:* Beryllium ist ein stahlgraues, sehr hartes, bei  $25^\circ\text{C}$  sprödes Metall. Es kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung mit einem kovalenten Bindungsanteil.

*Chemische Eigenschaften:* Beryllium verbrennt beim Erhitzen zu  $\text{BeO}$ . Mit Wasser bildet sich eine dünne zusammenhängende Hydroxidschicht. Es löst sich in verdünnten nichtoxidierenden Säuren wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung. Oxidierende Säuren erzeugen in der Kälte eine dünne  $\text{BeO}$ -Schicht und greifen das darunterliegende Metall nicht an. Beryllium löst sich als einziges Element der Gruppe in Alkalilauge.

**Tabelle 26.** Eigenschaften der Erdalkalimetalle

Name	Beryllium	Magnesium	Calcium	Strontium	Barium	Radium
Elektronenkonfiguration	[He]2s <sup>2</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup>	[Ar]4s <sup>2</sup>	[Kr]5s <sup>2</sup>	[Xe]6s <sup>2</sup>	[Rn]7s <sup>2</sup>
Schmp. [°C]	1280	650	838	770	714	700
Sdp. [°C]	2480	1110	1490	1380	1640	1530
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	900	740	590	550	502	–
Atomradius [pm] im Metall	112	160	197	215	221	–
Ionenradius [pm]	30	65	94	110	134	143
Hydratationsenthalpie [kJ/mol]	–2457,8	–1892,5	–1562,6	–1414,8	–1273,7	–1231
Basenstärke der Hydroxide	→ zunehmend					
Löslichkeit der Hydroxide	→ zunehmend					
Löslichkeit der Sulfate	→ abnehmend					
Löslichkeit der Carbonate	→ abnehmend					

**Verwendung:** Als Legierungsbestandteil, z.B. Be/Cu-Legierung; Berylliumbronze erzeugt bei harten Schlägen keine Funken, als Austrittsfenster für Röntgenstrahlen; als Neutronenquelle und Konstruktionsmaterial für Kernreaktoren (hoher Schmp, niedriger Neutronen-Absorptionsquerschnitt). usw.. In Form von BeO (Schmp. 2530°C, als feuerfester Werkstoff z.B. bei der Auskleidung von Raketentriebwerken usw.

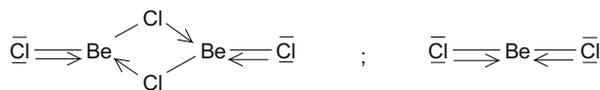
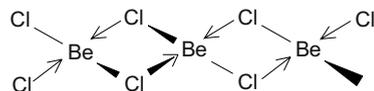
## Verbindungen

Beryllium kann formal zwei kovalente Bindungen ausbilden. In Verbindungen wie  $\text{BeX}_2$  besitzt es jedoch nur ein Elektronenquartett. Die Elektronenkonfiguration von Neon erreicht es auf folgenden Wegen: **(1)** Durch *Adduktbildung* mit Donormolekülen wie Ethern, Ketonen,  $\text{Cl}^-$ -Ionen. *Beispiel:*  $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{OR}_2$ . **(2)** Durch Ausbildung von *Doppelbindungen* ( $\text{p}_\pi\text{-p}_\pi$ -Bindungen). *Beispiel:*  $\text{BeCl}_2$  und  $(\text{BeCl}_2)_2$ . **(3)** Durch Ausbildung von *Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen*. Hierbei werden drei Atome durch zwei Elektronen zusammengehalten. *Beispiele:*  $(\text{BeH}_2)_x$ ,  $(\text{Be}(\text{CH}_3)_2)_x$ . **(4)** Durch *Polymerisation*. *Beispiel:*  $(\text{BeCl}_2)_x$ .

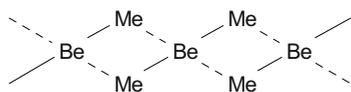
***BeCl<sub>2</sub>, Berylliumchlorid:*** Bildungsreaktion:



Es ist hydrolyseempfindlich, sublimierbar und kann als Lewis-Säure zwei Donormoleküle addieren (daher löslich in Alkohol, Ether u.a.). Festes  $\text{BeCl}_2$  ist polymer, die Verknüpfung erfolgt über Chlorbrücken. Bei 560 °C existieren im Dampf dimere und bei 750 °C monomere Moleküle:



***BeR<sub>2</sub>, Berylliumorganyle:*** Sie entstehen bei der Reaktion von z.B.  $\text{BeCl}_2$  mit Lithiumorganylanen oder Grignard-Verbindungen. *Beispiel:*  $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ . Dimere Moleküle existieren nur im Dampf. Im festen Zustand ist die Substanz polymer. Da sie eine **Elektronenmangelverbindung** ist, werden die Moleküle wieder durch Dreizentren-Bindungen verknüpft. S. hierzu S. 298.



## Magnesium

Magnesium nimmt in der II. Hauptgruppe eine Mittelstellung ein. Es bildet Salze mit  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen. Seine Verbindungen zeigen jedoch noch etwas kovalenten Charakter. In Wasser liegen Hexaqua-Komplexe vor:  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

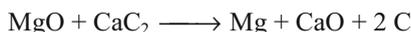
*Vorkommen:* Nur in kationisch gebundenem Zustand als Carbonat, Chlorid, Silicat und Sulfat.

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  (Dolomit);  $\text{MgCO}_3$  (Magnesit, Bitterspat);  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Kieserit);  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Carnallit); im Meerwasser als  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgBr}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ; als Bestandteil des Chlorophylls.

### Herstellung

(1) *Schmelzflusselektrolyse* von wasserfreiem  $\text{MgCl}_2$  bei ca. 700 °C mit einem Flussmittel ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ). Anode: Graphit; Kathode: Eisen.

(2) „*Carbothermisches*“ Verfahren:

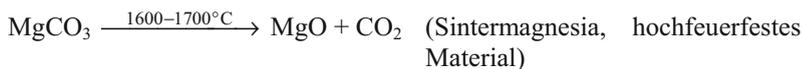
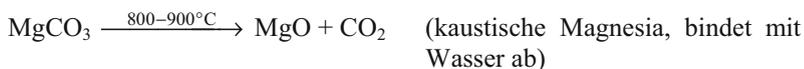


bei 2000 °C im Lichtbogen. Anstelle von  $\text{CaC}_2$  kann auch Koks eingesetzt werden.

*Verwendung:* Wegen seines geringen spez. Gewichts als Legierungsbestandteil, z.B. in Hydronalium, Duraluminium, Elektronmetallen. Letztere enthalten mehr als 90 % Mg neben Al, Zn, Cu, Si. Sie sind unempfindlich gegenüber alkalischen Lösungen und HF. Gegenüber Eisen erzielt man eine Gewichtsersparnis von 80 %! Als Bestandteil von Blitzlichtpulver und Feuerwerkskörpern, da es mit blendend weißer Flamme verbrennt. Verwendet wird es auch als starkes Reduktionsmittel. Magnesium wird als *Wundermetall* der Zukunft angesehen. Vor allem in der Automobilindustrie wird ihm eine große Karriere vorausgesagt.

*Chemische Eigenschaften:* Mg überzieht sich an der Luft mit einer dünnen, zusammenhängenden Oxidschicht. Mit kaltem Wasser bildet sich eine  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Schutzschicht. An der Luft verbrennt es zu  $\text{MgO}$  und  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ .

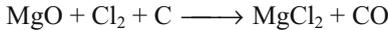
### Verbindungen



### Mg(OH)<sub>2</sub>:



**MgCl<sub>2</sub>:** Als Carnallit, natürlich und durch Eindampfen der Endlaugen bei der KCl-Gewinnung, oder nach

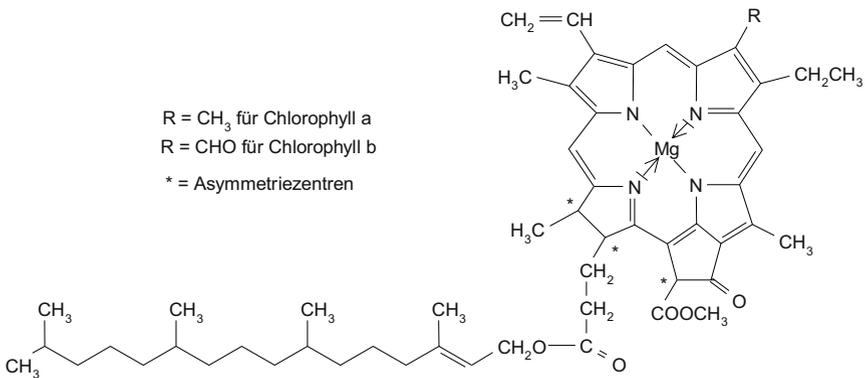


**RMgX, Grignard-Verbindungen:** R = Kohlenwasserstoffrest, X = Halogen. Sie entstehen nach der Gleichung:



in Donor-Lösemitteln wie Ether. Die Substanzen sind gute Alkylierungs- und Arylierungsmittel (s. Bd. II).

Ein wichtiger Magnesium-Komplex ist das Chlorophyll:



## Calcium

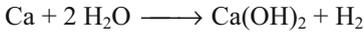
Calcium ist mit 3,4 % das dritthäufigste Metall in der Erdrinde.

**Vorkommen:** Sehr verbreitet als Carbonat CaCO<sub>3</sub> (Kalkstein, Kreide, Marmor), CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ≡ CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub> (Dolomit), Sulfat CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (Gips, Alabaster), in Calciumsilicaten, als Calciumphosphate Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH,F,Cl) (Phosphorit), Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F ≡ 3 Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · CaF<sub>2</sub> (Apatit), und als Calciumfluorid CaF<sub>2</sub> (Flussspat, Fluorit).

**Herstellung:** (1.) Schmelzflusselektrolyse von CaCl<sub>2</sub> (mit CaF<sub>2</sub> und KCl als Flussmittel) bei 700 °C in eisernen Gefäßen. Als Anode benutzt man Kohleplatten, als Kathode einen Eisenstab („Berührungselektrode“). (2.) Chemisch:



*Eigenschaften:* Weißes, glänzendes Metall, das sich an der Luft mit einer Oxidschicht überzieht. Bei Zimmertemperatur beobachtet man langsame, beim Erhitzen schnelle Reaktion mit  $O_2$  und den Halogenen. Calcium zersetzt Wasser beim Erwärmen:

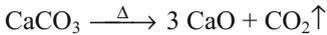


An der Luft verbrennt es zu  $CaO$  und  $Ca_3N_2$ . Als starkes Reduktionsmittel reduziert es z.B.  $Cr_2O_3$  zu  $Cr(0)$ .

## Verbindungen

*CaH<sub>2</sub>, Calciumhydrid*, Reduktionsmittel in der organischen Chemie.

*CaO, Calciumoxid, gebrannter Kalk*, wird durch Glühen von  $CaCO_3$  bei 900 - 1000 °C in Öfen hergestellt (Kalkbrennen):



*Ca(OH)<sub>2</sub>, Calciumhydroxid*, gelöschter Kalk, entsteht beim Anrühren von  $CaO$  mit  $H_2O$  unter starker Wärmeentwicklung und unter Aufblähen;  $\Delta H = -62,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . *Verwendung:* Zur Desinfektion, für Bauzwecke, zur Glasherstellung, zur Entschwefelung der Abluft von Kohlekraftwerken ( $\longrightarrow CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ ).

*Chlorkalk* (Calciumchlorid-hypochlorid, Bleichkalk):  $3 CaCl(OCl) \cdot Ca(OH)_2 \cdot 5 H_2O$ . *Herstellung:* Einleiten von  $Cl_2$  in pulverigen, gelöschten Kalk. *Verwendung:* Zum Bleichen von Zellstoff, Papier, Textilien, zur Desinfektion. Enthält 25 - 36 % „wirksames Chlor“.

*CaSO<sub>4</sub>* kommt in der Natur vor als Gips,  $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ , und kristallwasserfrei als Anhydrit,  $CaSO_4$ . Gips verliert bei 120 - 130 °C Kristallwasser und bildet den gebrannten Gips,  $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$  („Stuckgips“). Mit Wasser angerührt, erhärtet dieser rasch zu einer festen, aus verfilzten Nadelchen bestehenden Masse. Dieser Vorgang ist mit einer Ausdehnung von ca. 1 % verbunden. Findet Verwendung im Baugewerbe und Kunsthandwerk.

Wird Gips auf ca. 650 °C erhitzt, erhält man ein wasserfreies, langsam abbindendes Produkt, den „totgebrannten“ Gips. Beim Erhitzen auf 900 - 1100 °C entsteht der Estrichgips, Baugips, Mörtelgips (feste Lösung von  $CaO$  in  $CaSO_4$ ). Dieser erstarrt beim Anrühren mit Wasser zu einer wetterbeständigen, harten, dichten Masse. Estrichgips + Wasser + Sand  $\longrightarrow$  Gipsmörtel; Estrichgips + Wasser + Kies  $\longrightarrow$  Gipsbeton.

*Herstellung von CaSO<sub>4</sub>:*



$CaSO_4$  bedingt die **bleibende (permanente) Härte des Wassers**. Sie kann z.B. durch Sodazusatz entfernt werden:

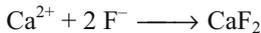


Heute führt man die Wasserentsalzung meist mit Ionenaustauschern durch.

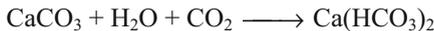
*Anmerkung:* Die Wasserhärte wird in „Grad deutscher Härte“ angegeben:  $1^\circ\text{dH} \hat{=} 10 \text{ mg CaO in } 1000 \text{ mL H}_2\text{O} = 7,14 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{L}$

**CaCl<sub>2</sub>** kristallisiert wasserhaltig als Hexahydrat  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ . Wasserfrei ist es ein gutes Trockenmittel. Es ist ein Abfallprodukt bei der Soda-Herstellung nach Solvay. Man gewinnt es auch aus  $\text{CaCO}_3$  mit HCl.

**CaF<sub>2</sub>** dient als Flussmittel bei der Herstellung von Metallen aus Erzen. Es wird ferner benutzt bei metallurgischen Prozessen und als Trübungsmittel bei der Porzellanfabrikation. Es ist in Wasser unlöslich! *Herstellung:*



**CaCO<sub>3</sub>** kommt in drei kristallisierten Modifikationen vor: *Calcit* (Kalkspat) = rhomboedrisch, *Aragonit* = rhombisch, *Vaterit* = rhombisch. *Calcit ist die beständigste Form.* Es kommt kristallinisch vor als Kalkstein, Marmor, Dolomit, Muschelkalk, Kreide. *Eigenschaften:* weiße, fast unlösliche Substanz. In kohlen-säurehaltigem Wasser gut löslich unter Bildung des leichtlöslichen  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ :



Beim Eindunsten oder Kochen der Lösung fällt  $\text{CaCO}_3$  wieder aus. Hierauf beruht die Bildung von Kesselstein und Tropfsteinen in Tropfsteinhöhlen. *Verwendung:* zu Bauzwecken, zur Glasherstellung usw.

**Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Calciumhydrogencarbonat** (Calciumbicarbonat), bedingt die **temporäre Härte des Wassers**. Beim Kochen verschwindet sie:

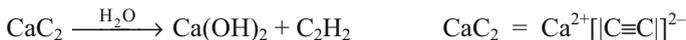


Über *permanente Härte* s.  $\text{CaSO}_4$ .

**CaC<sub>2</sub>, Calciumcarbid**, wird im elektrischen Ofen bei ca. 3000 °C aus Kalk und Koks gewonnen:



Es ist ein starkes Reduktionsmittel; es dient zur Herstellung von  $\text{CaCN}_2$  und Acetylen (Ethin):



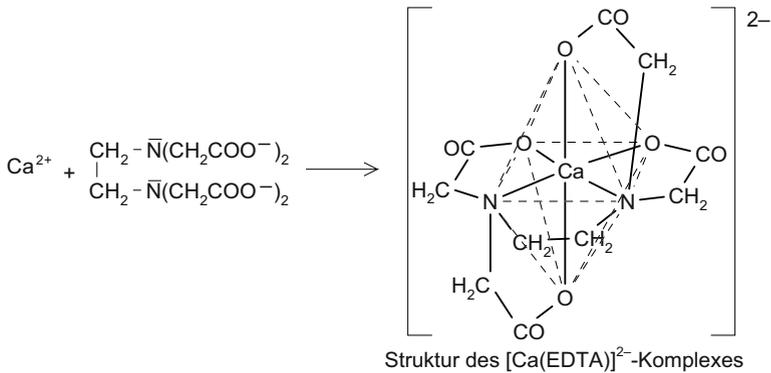
**CaCN<sub>2</sub>, Calciumcyanamid**, entsteht nach der Gleichung:



bei 1100 °C. Seine Düngewirkung beruht auf der Zersetzung durch Wasser zu Ammoniak:



**Calciumkomplexe:** Calcium zeigt nur wenig Neigung zur Komplexbildung. Ein stabiler Komplex, der sich auch zur titrimetrischen Bestimmung von Calcium eignet, entsteht mit Ethylendiamintetraacetat (EDTA):

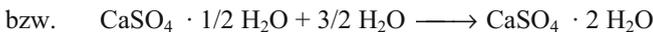


Wichtige stabile Komplexe bilden sich auch mit Polyphosphaten (sie dienen z.B. zur Wasserenthärtung).

## Mörtel

Mörtel heißen Bindemittel, welche mit Wasser angerührt erhärten (abbinden).

**Luftmörtel**, z.B. Kalk, Gips, werden von Wasser angegriffen. Der Abbindeprozess wird für Kalk- bzw. Gips-Mörtel durch folgende Gleichungen beschrieben:



**Wassermörtel** (z.B. Portlandzement, Tonerdezement) werden von Wasser nicht angegriffen. **Zement** (Portlandzement) wird aus Kalkstein, Sand und Ton (Aluminiumsilicat) durch Brennen bei 1400 °C gewonnen. Zusammensetzung: CaO (58 - 66 %), SiO<sub>2</sub> (18 - 26 %), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4 - 12 %), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2 - 5 %). **Beton** ist ein Gemisch aus Zement und Kies.

## Strontium

Strontium steht in seinen chemischen Eigenschaften in der Mitte zwischen Calcium und Barium.

**Vorkommen:** als SrCO<sub>3</sub> (Strontianit) und SrSO<sub>4</sub> (Coelestin).

**Herstellung:** Schmelzflusselektrolyse von SrCl<sub>2</sub> (aus SrCO<sub>3</sub> + HCl) mit KCl als Flussmittel.

*Verwendung:* Strontiumsalze finden bei der Herstellung von bengalischem Feuer („Rotfeuer“) Verwendung.

*Beachte:* SrCl<sub>2</sub> ist im Unterschied zu BaCl<sub>2</sub> in Alkohol löslich.

## Barium

*Vorkommen:* als BaSO<sub>4</sub> (Schwerspat, Baryt), BaCO<sub>3</sub> (Witherit).

*Herstellung:* Reduktion von BaO mit Al oder Si bei 1200 °C im Vakuum.

*Eigenschaften:* weißes Metall, das sich an der Luft zu BaO oxidiert. Unter den Erdalkalimetallen zeigt es die größte Ähnlichkeit mit den Alkalimetallen.

### Verbindungen

**BaSO<sub>4</sub>:** schwerlösliche Substanz;  $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = L_{\text{pBaSO}_4}$ . Ausgangsmaterial für die meisten anderen Ba-Verbindungen:



*Verwendung:* als Anstrichfarbe (Permanentweiß), Füllmittel für Papier. Bei der Röntgendurchleuchtung von Magen und Darm dient es als Kontrastmittel. Die weiße Anstrichfarbe „Lithopone“ entsteht aus BaS und ZnSO<sub>4</sub>:



**Ba(OH)<sub>2</sub>** entsteht durch Erhitzen von BaCO<sub>3</sub> mit Kohlenstoff und Wasserdampf:



oder durch Reaktion von BaO mit Wasser. Die wässrige Lösung (Barytwasser) ist eine starke Base.

**BaO** kristallisiert im NaCl-Gitter und ist ein starkes alkalisches Trockenmittel. Bildungsreaktion:



**BaO<sub>2</sub>, Bariumperoxid,** entsteht nach:



Es gibt beim Glühen O<sub>2</sub> ab. Bei der Umsetzung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird Wasserstoffperoxid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, frei.

*Beachte:* Die löslichen Bariumsalze sind stark giftig! (Ratten-, Mäuse-Gift)

## Radium

*Vorkommen:* in der Pechblende ( $\text{UO}_2$ ) als radioaktives Zerfallsprodukt von  $^{238}\text{U}$  u.a.

*Gewinnung:* Durch Zusatz von Ba-Salz fällt man Ra und Ba als Sulfate und trennt beide anschließend durch fraktionierte Kristallisation der Bromide bzw. Chromate.

Metallisches Radium erhält man durch Elektrolyse seiner Salzlösungen mit einer Hg-Kathode und anschließender Zersetzung des entstandenen Amalgams bei 400 - 700 °C in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre.

Erfolgreich ist auch eine Reduktion von  $\text{RaO}$  mit Al im Hochvakuum bei 1200 °C.

*Eigenschaften:* In seinen chemischen Eigenschaften ähnelt es dem Barium.

Metallisches Radium ist stark radioaktiv, es leuchtet im Dunklen.

## Borgruppe (B, Al, Ga, In, Tl)

Die Elemente der Borgruppe bilden die III. Hauptgruppe des PSE. Sie haben die Valenzelektronenkonfiguration  $n s^2 p^1$  und können somit maximal drei Elektronen abgeben bzw. zur Bindungsbildung benutzen.

**Bor** nimmt in dieser Gruppe eine Sonderstellung ein. Es ist ein Nichtmetall und bildet **nur kovalente Bindungen**. Als kristallisiertes Bor zeigt es Halbmetalleigenschaften. Bor leitet bei 22°C den elektrischen Strom sehr schlecht. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. **Es gibt keine  $B^{3+}$ -Ionen!** In Verbindungen wie  $BX_3$  (X = einwertiger Ligand) versucht Bor, seinen Elektronenmangel auf verschiedene Weise zu beheben.

a) In  $BX_3$ -Verbindungen, in denen X freie Elektronenpaare besitzt, bilden sich  $p_\pi-p_\pi$ -Bindungen aus.

b)  $BX_3$ -Verbindungen sind Lewis-Säuren. Durch Adduktbildung erhöht Bor seine Koordinationszahl von drei auf vier und seine Elektronenzahl von sechs auf acht:



c) Bei den Borwasserstoffen werden schließlich drei Atome mit nur zwei Elektronen mit Hilfe von Dreizentrenbindungen miteinander verknüpft.

Die sog. Schrägbeziehung im PSE ist besonders stark ausgeprägt zwischen Bor und Silicium, dem zweiten Element der IV. Hauptgruppe.

Wie in den Hauptgruppen üblich, nimmt der Metallcharakter von oben nach unten zu.

Interessant ist, dass Thallium sowohl einwertig,  $Tl^+$ , als auch dreiwertig,  $Tl^{3+}$ , vorkommt.

**Thallium in der Oxidationsstufe +3 ist ein starkes Oxidationsmittel.**

### Bor

*Vorkommen:* Bor kommt nur mit Sauerstoff verbunden in der Natur vor. Als  $H_3BO_3$ , Borsäure, Sassolin und in Salzen von Borsäuren der allgemeinen Formel  $H_{n-2}B_nO_{2n-1}$  vor allem als  $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$ , Kernit, oder  $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ , Borax, usw.

Tabelle 27. Eigenschaften der Elemente der Borgruppe

Name	Bor	Aluminium	Gallium	Indium	Thallium
Elektronenkonfiguration	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>
Schmp. [°C]	(2300)	660	30	156	303
Sdp. [°C]	3900	2450	2400	2000	1440
Normalpotential [V]	–	–1,706	–0,560	0,338	0,336 (für Tl <sup>+</sup> )
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	800	580	580	560	590
Atomradius [pm]	79	143	122	136	170
Ionenradius [pm] (+III)	16	45	62	81	95
Elektronegativität	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Metallcharakter	_____	_____	_____	_____	_____
Beständigkeit der E(I)-Verbindungen	_____	_____	_____	_____	_____
Beständigkeit der E(III)-Verbindungen	_____	_____	_____	_____	_____
Basischer Charakter der Oxide	_____	_____	_____	_____	_____
Salzcharakter der Chloride	_____	_____	_____	_____	_____

**Herstellung:** Als **amorphes** Bor fällt es bei der Reduktion von  $B_2O_3$  mit Mg oder Na an. Es wird auch durch Schmelzflusselektrolyse von  $KBF_4$  mit KCl als Flussmittel hergestellt. Als sog. **kristallisiertes** Bor entsteht es z.B. bei der thermischen Zersetzung von  $BI_3$  an 800 - 1000°C heißen Metalloberflächen aus Wolfram oder Tantal. Es entsteht auch bei der Reduktion von Borhalogeniden:

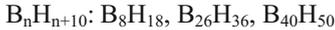
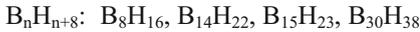


**Eigenschaften:** Kristallisiertes Bor (Bordiamant) ist härter als Korund ( $\alpha-Al_2O_3$ ). Die verschiedenen Gitterstrukturen enthalten das Bor in Form von  $B_{12}$ -**Ikosaedern** (Zwanzigflächner) angeordnet.

Bor ist sehr reaktionsträge und reagiert erst bei höheren Temperaturen. Mit den Elementen Chlor, Brom und Schwefel reagiert es oberhalb 700°C zu den Verbindungen  $BCl_3$ ,  $BBr_3$  und  $B_2S_3$ . An der Luft verbrennt es bei ca. 700°C zu Bortrioxid,  $B_2O_3$ . Oberhalb 900°C entsteht Borstickstoff,  $(BN)_x$ . Beim Schmelzen mit KOH oder NaOH entstehen unter  $H_2$ -Entwicklung die entsprechenden Borate und Metaborate. Beim Erhitzen mit Metallen bilden sich **Boride**, wie z.B.  $MB_4$ ,  $MB_6$  und  $MB_{12}$ .

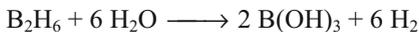
## Verbindungen

**Borwasserstoffe, Borane:** Die Borane lassen sich in Gruppen einteilen:



Der einfachste denkbare Borwasserstoff,  $BH_3$ , ist nicht existenzfähig. Es gibt jedoch Addukte von ihm, z.B.  $BH_3 \cdot NH_3$ .

**$B_2H_6$ , Diboran,** ist der einfachste stabile Borwasserstoff. Mit Wasser reagiert es nach der Gleichung:



$B_2H_6$  hat die nachfolgend angegebene Struktur:

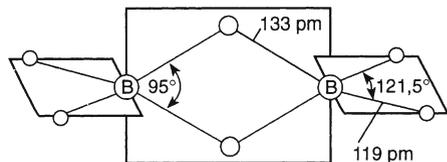


Abb. 138. Struktur von  $B_2H_6$

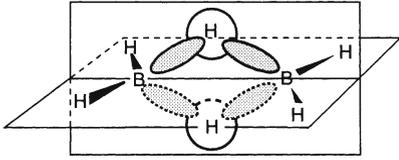


Abb. 139. Schematische Darstellung des Zustandekommens der B–H–B-Bindungen

Die Substanz ist eine **Elektronenmangelverbindung**. Um nämlich die beiden Boratome über zwei Wasserstoffbrücken zu verknüpfen, stehen den Bindungspartnern jeweils nur zwei Elektronen zur Verfügung. Die Bindungstheorie erklärt diesen Sachverhalt durch die Ausbildung von sog. **Dreizentrenbindungen**. Auf S. 76 haben wir gesehen, dass bei der Anwendung der MO-Theorie auf zwei Atome ein bindendes und ein lockernes Molekülorbital entstehen. Werden nun in einem Molekül wie dem  $B_2H_6$  drei Atome miteinander verbunden, lässt sich ein **drittes** Molekülorbital konstruieren, dessen Energie zwischen den beiden anderen MO liegt und keinen Beitrag zur Bindung leistet. Es heißt daher **nichtbindendes Molekülorbital**. Auf diese Weise genügen auch in diesem speziellen Fall **zwei Elektronen** im bindenden MO, um **drei Atome** miteinander zu verknüpfen. Im  $B_2H_6$  haben wir eine **Dreizentren-Zweielektronen-Bindung** ( $3c2e$ -Bindung).

Diboran,  $B_2H_6$ , ist das klassische Beispiel für eine **Mehrzentrenbindung** (im engeren Sinne) = „Elektronenmangelverbindung“. Davon zu unterscheiden sind die MO in einem mehratomigen Molekül. Auch hier gehören die Bindungselektronen dem gesamten Molekül, sind also Teil eines Mehrzentrenbindungssystems.

In den Polyboranen gibt es außer den B–H–B- auch B–B–B-Dreizentrenbindungen. Bei einigen erkennt man Teilstrukturen des Ikosaeders.

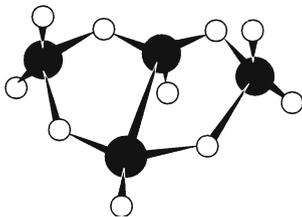


Abb. 140. Struktur von  $B_4H_{10}$

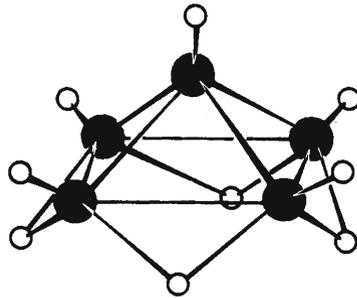


Abb. 141. Struktur von  $B_5H_9$

### Herstellung der Borane

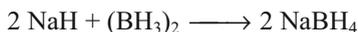
$B_2H_6$  entsteht z.B. bei der Reduktion von  $BCl_3$  mit  $LiAlH_4$  (Lithiumalanat), Lithiumaluminiumhydrid oder technisch durch Hydrierung von  $B_2O_3$  bei Anwesenheit von  $Al/AlCl_3$  als Katalysator, Temperaturen oberhalb  $150^\circ C$  und einem  $H_2$ -Druck von 750 bar.

$B_4H_{10}$  und  $B_6H_{10}$  entstehen z.B. bei der Einwirkung von  $H_3PO_4$ , Orthophosphorsäure, auf Magnesiumborid.

Thermische Zersetzung von  $B_2H_6$  liefert  $B_4H_{10}$ ,  $B_5H_9$  usw. in unterschiedlichen Konzentrationen.

### Eigenschaften

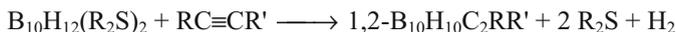
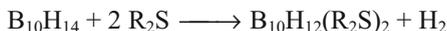
Die flüssigen und gasförmigen Borane haben einen widerlichen Geruch. Sie sind alle mehr oder weniger oxidabel. Sie sind zugänglich für Additions-, Substitutions-, Reduktions- und Oxidationsreaktionen. Borane bilden auch Anionen, die Boranate. Ein wichtiges Monoboranat ist das salzartige, wasserlösliche  $Na^+BH_4^-$ , **Natriumboranat**, **Natriumborhydrid** das als Reduktionsmittel verwendet wird. Es entsteht z.B. nach der Gleichung:



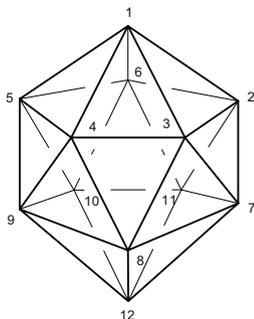
### Carborane

Ersetzt man in Boran-Anionen wie  $B_6H_6^{2-}$  je zwei  $B^-$ -Anionen durch zwei (isostere) C-Atome, erhält man ungeladene „Carborane“, z.B.  $B_4C_2H_6$ , allgemein  $B_{n-2}C_2H_n$  mit  $n = 5$  bis 12. Die wichtigsten Carborane sind 1,2- und 1,7-Dicarboclosododecaborane,  $B_{10}C_2H_{12}$ . **closo** heißt: Die Boratome bilden für sich ein geschlossenes Polyeder. Im Gegensatz hierzu werden offene oder unvollständige Polyeder als **nido-Verbindungen** bezeichnet.

Herstellung von 1,2- $B_{10}H_{10}C_2RR'$ :



Durch Erhitzen auf  $450^\circ C$  bildet sich aus dem 1,2-Isomeren das 1,7- und 1,12-Isomere.

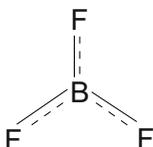


**Borhalogenide**

**BF<sub>3</sub>** ist ein farbloses Gas (Sdp. –99,9°C, Schmp. –127,1°C). Es bildet sich z.B. nach der Gleichung:



Die Fluoratome im BF<sub>3</sub> liegen an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks mit Bor in der Mitte.



Der kurze Bindungsabstand von 130 pm (Einfachbindungsabstand = 152 pm) ergibt eine durchschnittliche Bindungsordnung von  $1\frac{1}{3}$ . Den Doppelbindungscharakter jeder B–F-Bindung erklärt man durch eine Elektronenrückgabe vom Fluor zum Bor.

BF<sub>3</sub> ist eine starke Lewis-Säure. Man kennt eine Vielzahl von Additionsverbindungen. *Beispiel:* Bortrifluorid-Etherat BF<sub>3</sub> · O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Mit HF bildet sich HBF<sub>4</sub>.

**HBF<sub>4</sub>, Fluoroborsäure**, entsteht auch bei der Umsetzung von B(OH)<sub>3</sub>, Borsäure, mit Fluorwasserstoff HF. Ihre wässrige Lösung ist eine starke Säure. Ihre Metallsalze, die Fluoroborate, entstehen durch Auflösen von Metallsalzen wie Carbonaten und Hydroxiden in wässriger HBF<sub>4</sub>. NaBF<sub>4</sub> entsteht z.B. auch nach der Gleichung:



Die Fluoroborate sind salzartig gebaut. In ihrer Löslichkeit sind sie den Perchloraten ähnlich.

Im BF<sub>4</sub><sup>–</sup>-Ion ist das Boratom tetraedrisch von den vier Fluoratomen umgeben. Diese Anordnung mit KZ. 4 ist beim Bor sehr stabil.

**BCl<sub>3</sub>** lässt sich direkt aus den Elementen gewinnen. Es ist eine farblose, leichtbewegliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit (Sdp. 12,5°C, Schmp. –107,3°C). BCl<sub>3</sub> ist wegen seiner Elektronenpaarlücke ebenfalls eine Lewis-Säure.

**BI<sub>3</sub>** ist eine stärkere Lewis-Säure als BF<sub>3</sub>.

**Sauerstoff-Verbindungen**

**B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** entsteht als Anhydrid der Borsäure, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, aus dieser durch Glühen. Es fällt als farblose, glasige und sehr hygroskopische Masse an.

**H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, (B(OH)<sub>3</sub> Borsäure, Orthoborsäure**, kommt in der Natur vor. Sie entsteht auch durch Hydrolyse von geeigneten Borverbindungen wie BCl<sub>3</sub> oder Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

*Eigenschaften:* Sie kristallisiert in schuppigen, durchscheinenden sechsseitigen Blättchen und bildet Schichtgitter. Die einzelnen Schichten sind durch Was-

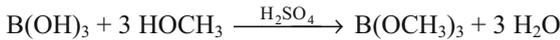
serstoffbrücken miteinander verknüpft. Beim Erhitzen bildet sich unter Abspaltung von Wasser die *Metaborsäure*,  $\text{HBO}_2$ . Weiteres Erhitzen führt zur Bildung von  $\text{B}_2\text{O}_3$ .  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ist wasserlöslich. Gegenüber Wasser fungiert  $\text{H}_3\text{BO}_3$  als *Lewis-Säure*. Die Lösung ist eine sehr schwache *einwertige Brønstedtsäure*:



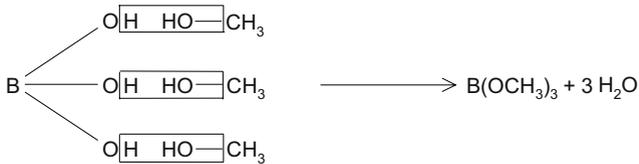
Durch *Zusatz* mehrwertiger Alkohole wie z.B. Mannit kann das Gleichgewicht nach rechts verschoben werden. Borsäure erreicht auf diese Weise die Stärke der Essigsäure.

Die wässrige Lösung hat antiseptische Wirkung und ist stark giftig.

**Borsäure-Ester** sind flüchtig und färben die Bunsenflamme grün. Borsäuretrimethylester bildet sich aus Borsäure und Methanol unter dem Zusatz von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als wasserentziehendem Mittel:

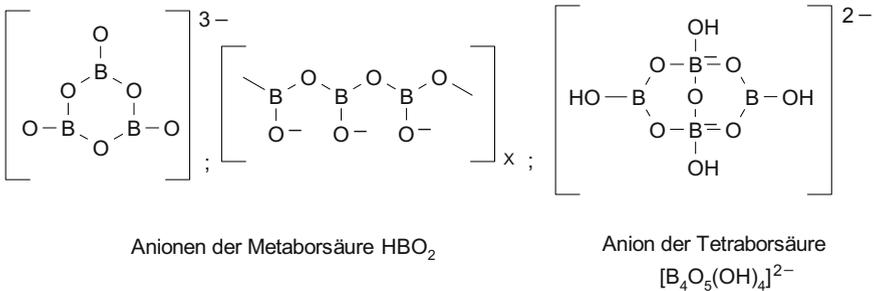


Merkhilfe:



Zum Mechanismus der Esterbildung s. Bd. II!

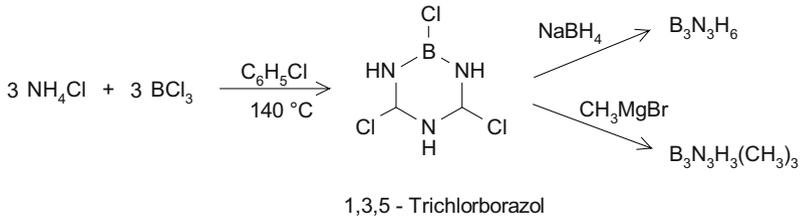
**Borate:** Es gibt **Orthoborate**, z.B.  $\text{NaH}_2\text{BO}_3$ , **Metaborate**, z.B.  $(\text{NaBO}_2)_3$  und  $(\text{Ca}(\text{BO}_2)_2)_n$ , sowie **Polyborate**, *Beispiel:* Borax  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ .  $(\text{NaBO}_2)_3$  ist trimer und bildet Sechsringe. Im  $(\text{Ca}(\text{BO}_2)_2)_n$  sind die  $\text{BO}_2^-$ -Anionen zu Ketten aneinandergereiht.



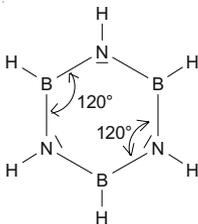
**Perborate** sind z.T. Additionsverbindungen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an Borate. **Natriumperborat**  $\text{NaBO}_2(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  enthält zwei Peroxogruppen:  
 $[(\text{HO})_2\text{B}(\text{O}-\text{O}-)_2\text{B}(\text{OH})_2]^{2-} 2 \text{Na}^+$ .



$B_3N_3H_6$ , **Borazin** (Borazol), bildet sich beim Erhitzen von  $B_2H_6$  mit  $NH_3$  auf 250 - 300°C. Es entsteht auch auf folgende Weise:



Borazin ist eine farblose, leichtbewegliche, aromatisch riechende Flüssigkeit; Sdp. 55°C; Schmp. -57,92°C. In vielen physikalischen Eigenschaften ist es benzol-ähnlich (**anorganisches Benzol**). Die Molekülstruktur ist ein ebenes sechsgliedriges Ringsystem. Infolge der unterschiedlichen Elektronegativität der Bindungspartner ist Borazin viel reaktionsfähiger als Benzol.



$$\text{B} \leftrightarrow \text{N} = 143,6 \text{ pm}$$

Eine Grenzstrukturformel für Borazin. Weitere Formeln entstehen durch Delokalisation der einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen.

## Aluminium

Aluminium ist im Gegensatz zu Bor ein Metall. Entsprechend seiner Stellung im PSE zwischen Metall und Nichtmetall haben seine Verbindungen ionischen **und** kovalenten Charakter. Aluminium ist normalerweise **dreiwertig**. Eine Stabilisierung seiner Elektronenstruktur erreicht es auf folgende Weise: a) Im Unterschied zu Bor kann Aluminium die Koordinationszahl 6 erreichen. So liegen in wässriger Lösung  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ionen vor. Ein anderes Beispiel ist die Bildung von  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ . b) In Aluminiumhalogeniden erfolgt über Halogenbrücken eine Dimerisierung, *Beispiel*  $(\text{AlCl}_3)_2$ . c) In Elektronenmangelverbindungen wie  $(\text{AlH}_3)_x$  und  $(\text{Al}(\text{CH}_3)_3)_x$  werden Dreizentren-Bindungen ausgebildet. Koordinationszahl 4 erreicht Aluminium auch im  $[\text{AlCl}_4]^-$ .

Im Gegensatz zu  $\text{B}(\text{OH})_3$  ist  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amphoter!

**Vorkommen:** Aluminium ist das häufigste Metall und das dritthäufigste Element in der Erdkruste. Es kommt nur mit Sauerstoff verbunden vor: in Silicaten wie Feldspäten,  $\text{M}(\text{I})[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \equiv (\text{M}(\text{I}))_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ SiO}_2$ , Granit, Porphyry, Basalt,

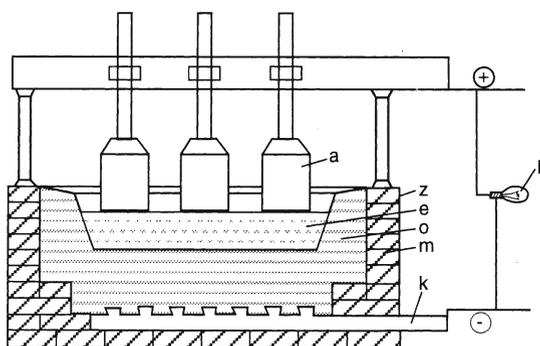
Gneis, Schiefer, Ton, Kaolin usw.; als kristallisiertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Korund (Rubin, Saphir); als Hydroxid im Hydrargillit,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \equiv \text{Al}(\text{OH})_3$ , im Bauxit,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \equiv \text{AlO}(\text{OH})$ , als Fluorid im Kryolith,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

**Herstellung:** Aluminium wird durch Elektrolyse der Schmelze eines „eutektischen“ Gemisches von sehr reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (18,5 %) und  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (81,5 %) bei ca.  $950^\circ\text{C}$  und einer Spannung von 5 - 7 V erhalten. Als Anoden dienen vorgebrannte Kohleblöcke oder Söderberg-Elektroden. Sie bestehen aus verkokter Elektrodenkohle. Man erhält sie aus einer Mischung aus Anthrazit, verschiedenen Kokssorten und Teerpech in einem Eisenblechmantel (Söderberg-Masse). Die Kathode besteht aus einzelnen vorgebrannten Kohleblöcken oder aus Kohle-Stampfmasse.

$\text{Na}_3\text{AlF}_6$  wird heute künstlich hergestellt.

Reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gewinnt man aus Fe- und Si-haltigem Bauxit. Hierzu löst man diesen mit  $\text{NaOH}$  unter Druck zu  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , Aluminat (Bayer-Verfahren, nasser Aufschluss). Die Verunreinigungen werden als  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$  (Rotschlamm) und  $\text{Na}/\text{Al}$ -Silicat abfiltriert. Das Filtrat wird mit Wasser stark verdünnt und die Fällung/Kristallisation von  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{aq}$  durch Impfkristalle beschleunigt. Das abfiltrierte  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{aq}$  wird durch Erhitzen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  übergeführt.

**Eigenschaften und Verwendung:** Aluminium ist — unter normalen Bedingungen — an der Luft beständig. Es bildet sich eine dünne, geschlossene Oxidschicht (*Passivierung*), welche das darunterliegende Metall vor weiterem Angriff schützt. Die gleiche Wirkung haben oxidierende Säuren. Durch anodische Oxidation lässt sich diese Oxidschicht verstärken (*Eloxal-Verfahren*). In nichtoxidierenden Säuren löst sich Aluminium unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung und Bildung von  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Starke Basen wie  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  lösen Aluminium auf unter Bildung von



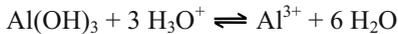
**Abb. 143.** Aluminium-Zelle. — z Blechmantel; m Mauerwerk; o Ofenfutter; k Stromzuführung zur Kathode; a Anode; e Elektrolyt; l Kontroll-Lampe. (Nach A. Schmidt)

$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , Aluminat-Ionen. Das silberweiße Leichtmetall (Schmp.  $660^\circ\text{C}$ ) findet im Alltag und in der Technik vielseitige Verwendung. So dient z.B. ein Gemisch von Aluminium und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  als sog. *Thermit* zum Schweißen. Die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist mit  $1653,8 \text{ kJ}$  so exotherm, dass bei der Entzündung der Thermitmischung Temperaturen bis  $2400^\circ\text{C}$  entstehen, bei denen das durch Reduktion gewonnene Eisen flüssig ist („**aluminothermisches Verfahren**“). Aluminium ist ein häufig benutzter Legierungsbestandteil. *Beispiele* sind das *Duraluminium* (Al/Cu-Legierung) und das seewasserfeste *Hydronalium* (Al/Mg-Legierung).

Fein verteiltes Aluminium verbrennt mit sehr hellem Licht. Die elektrische Leitfähigkeit ist ca. 60% von Kupfer.

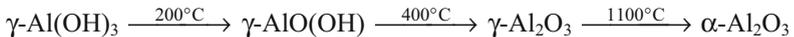
### Verbindungen

$\text{Al}(\text{OH})_3$  bildet sich bei tropfenweiser Zugabe von Alkalihydroxidlösung oder besser durch Zugabe von  $\text{NH}_3$ -Lösung zu  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Als *amphotere* Substanz löst es sich sowohl in Säuren als auch in Laugen:



und  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Aluminiumoxid*, kommt in zwei Modifikationen vor. Das kubische  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  entsteht beim Erhitzen von  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$  oder  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  über  $400^\circ\text{C}$ .  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist ein weißes, wasserunlösliches, jedoch hygroskopisches Pulver. In Säuren und Basen ist es löslich. Es findet ausgedehnte Verwendung als *Adsorbens in der Chromatographie*, bei Dehydratisierungen usw. Beim Erhitzen über  $1100^\circ\text{C}$  bildet sich das hexagonale  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ :



$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  kommt in der Natur als Korund vor. Es ist sehr hart, säureunlöslich und nicht hygroskopisch (Schmp.  $2050^\circ\text{C}$ ) Hergestellt wird es aus Bauxit,  $\text{AlO}(\text{OH})$ . Verwendung findet es bei der Herstellung von Aluminium, von Schleifmitteln, synthetischen Edelsteinen, feuerfesten Steinen und Laborgeräten.

Die Edelsteine Rubin (rot) bzw. Saphir (blau) sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle und enthalten Spuren von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{TiO}_2$ .

*Aluminate*  $\text{M}(\text{I})\text{AlO}_2 \hat{=} \text{M}(\text{I})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{M}(\text{II})\text{Al}_2\text{O}_4 \equiv \text{M}(\text{II})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (Spinell) entstehen beim Zusammenschmelzen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Metalloxiden.

$\text{AlCl}_3$  entsteht in wasserfreier Form beim Erhitzen von Aluminium in  $\text{Cl}_2$ - oder  $\text{HCl}$ -Atmosphäre. Es bildet sich auch entsprechend der Gleichung:



bei ca.  $800^\circ\text{C}$ .  $\text{AlCl}_3$  ist eine farblose, stark hygroskopische Substanz, die sich bei  $183^\circ\text{C}$  durch Sublimation reinigen lässt. Es ist eine starke Lewis-Säure. Dementsprechend gibt es unzählige Additionsverbindungen mit Elektronenpaardonatoren

wie z.B. HCl, Ether, Aminen. Auf dieser Reaktionsweise beruht sein Einsatz bei „Friedel-Crafts-Synthesen“, Polymerisationen usw. Aluminiumtrichlorid liegt in kristallisierter Form als  $(\text{AlCl}_3)_n$  vor.  $\text{AlCl}_3$ -Dampf zwischen dem Sublimationspunkt und ca.  $800^\circ\text{C}$  besteht vorwiegend aus dimeren  $(\text{AlCl}_3)_2$ -Molekülen. Oberhalb  $800^\circ\text{C}$  entspricht die Dampfdichte monomeren  $\text{AlCl}_3$ -Species. In wasserhaltiger Form kristallisiert  $\text{AlCl}_3$  mit  $6 \text{ H}_2\text{O}$ .

Eine Schmelze von  $\text{AlCl}_3$  leitet den elektrischen Strom nicht, es ist daher keine Schmelzflusselektrolyse möglich.

$\text{AlBr}_3$  und  $\text{AlI}_3$  liegen auch in kristallisiertem Zustand als dimere Moleküle vor. Das  $\text{AlBr}_3$  findet als Lewis-Säure gelegentlich Verwendung.

$\text{LiAlH}_4$ , (Lithiumaluminiumhydrid, Lithiumalanat) ist ein „komplexes“ Hydrid. Da es in Ether löslich ist, findet es als Reduktionsmittel Verwendung.  $(\text{AlCl}_3 + 4 \text{ LiH} \longrightarrow \text{Li}^+[\text{AlH}_4]^- + 3 \text{ LiCl})$

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$  bildet sich beim Auflösen von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in heißer konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Es ist ein wichtiges Hilfsmittel in der Papierindustrie und beim Gerben von Häuten. Es dient ferner als Ausgangssubstanz zur Herstellung von z.B.  $\text{AlOH}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ , basisches Aluminiumacetat (essigsäure Tonerde), und von  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$  (Kaliumalaun).

Alaune heißen kristallisierte Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{M(I)M(III)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ , mit  $\text{M(I)} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Tl}^+$  und  $\text{M(III)} = \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}$  u.a. Beide Kationenarten werden entsprechend ihrer Ladungsdichte mehr oder weniger fest von je sechs  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen umgeben. In wässriger Lösung liegen die Alaune vor als:  $(\text{M(I)})_2\text{SO}_4 \cdot (\text{M(III)})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$ .

Alaune sind echte **Doppelsalze**. Ihre wässrigen Lösungen zeigen die chemischen Eigenschaften der getrennten Komponenten. Die physikalischen Eigenschaften der Lösungen setzen sich additiv aus den Eigenschaften der Komponenten zusammen.

$\text{AlR}_3$ , **Aluminiumtrialkyle**, entstehen z.B. nach der Gleichung:



Das technisch wichtige  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  erhält man aus Ethylen, Wasserstoff und aktiviertem Aluminium mit  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  als Katalysator unter Druck und bei erhöhter Temperatur. Es ist Bestandteil von „Ziegler-Katalysatoren“, welche die Niederdruck-Polymerisation von Ethylen ermöglichen.

Die Trialkyle sind dimer gebaut. Die Bindung in diesen Elektronenmangelverbindungen lässt sich durch Dreizentrenbindungen beschreiben.

## Gallium – Indium – Thallium

Diese Elemente sind dem Aluminium nahe verwandte Metalle. Sie kommen in geringen Konzentrationen vor. *Gallium* findet als Füllung von Hochtemperaturthermometern sowie als Galliumarsenid und ähnliche Verbindungen für Solarzellen Verwendung (Schmp. 30°C, Sdp. 2400°C).

*Gallium* ist nach Silicium der zweitwichtigste Rohstoff für die Elektronik und die gesamte Halbleitertechnologie. Es wird hauptsächlich zum Dotieren von Siliciumkristallen verwendet

Gallium kommt z.B. in der Erdkruste mit ca. 15g pro Tonne Gestein vor. Es fällt zumeist bei der Kupfer- und Zink-Gewinnung an. Auch bei der Aluminiumgewinnung aus Bauxit wird es durch ein Schwerkraft-Abtrennungsverfahren vom leichteren Aluminium abgetrennt.

*Indium* ist ein weiches, silberglänzendes Metall. Verwendet wird es in der Halbleitertechnik zum Dotieren von Si-Kristallen.

*Thallium* ist in seinen Verbindungen *ein-* und *dreiwertig*. Die einwertige Stufe ist stabiler als die dreiwertige. Thallium-Verbindungen sind sehr giftig und finden z.B. als Mäusegift Verwendung. Metallisches Thallium ist ein bläulich-weisses, weiches und zähes Metall.

# Kohlenstoffgruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb)

Die Elemente dieser Gruppe bilden die IV. Hauptgruppe. Sie stehen von beiden Seiten des PSE gleich weit entfernt. Die Stabilität der maximalen Oxidationsstufe +4 nimmt innerhalb der Gruppe von oben nach unten ab. C, Si, Ge und Sn haben in ihren natürlich vorkommenden Verbindungen die Oxidationsstufe +4, Pb die Oxidationsstufe +2. Während Sn(II)-Ionen reduzierend wirken, sind Pb(IV)-Verbindungen Oxidationsmittel, wie z.B.  $\text{PbO}_2$ .

Kohlenstoff ist ein typisches Nichtmetall und Blei ein typisches Metall. Dementsprechend nimmt der Salzcharakter der Verbindungen der einzelnen Elemente innerhalb der Gruppe von oben nach unten zu. Unterschiede in der chemischen Bindung bedingen auch die unterschiedlichen Eigenschaften wie Härte und Sprödigkeit bei C, Si und Ge, Duktilität beim Sn und die metallischen Eigenschaften beim Blei.

**Hydroxide:**  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  zeigt noch saure Eigenschaften,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  ist amphoter und  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  ist überwiegend basisch.

**Wasserstoffverbindungen:**  $\text{CH}_4$  ist die einzige exotherme Wasserstoffverbindung.

Die Unterschiede in der Polarisierung zwischen C und Si:  $\overset{\delta-}{\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{H}}$ ,  $\overset{\delta+}{\text{Si}}-\overset{\delta-}{\text{H}}$ , zeigen sich im chemischen Verhalten.

*Beachte:* Kohlenstoff kann als einziges Element dieser Gruppe unter normalen Bedingungen  $p_\pi-p_\pi$ -Mehrfachbindungen ausbilden. Si=Si-Bindungen erfordern besondere sterische Voraussetzungen wie z.B. in Tetramesityldisilen.

## Kohlenstoff

Die meisten Substanzen die für das Leben auf unserem Planeten verantwortlich sind besitzen Kohlenstoff. Die Lehre von den *organischen Kohlenstoffverbindungen* ist die **Organische Chemie** s. Bd. II.

Über Kohlenstoffisotope s. S. 13.

**Vorkommen:** frei, kristallisiert als Diamant und Graphit. Gebunden als Carbonat,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  (Dolomit) usw. In der Kohle, im Erdöl, in der Luft als  $\text{CO}_2$ , in allen organischen Materialien.

Tabelle 28. Eigenschaften der Elemente der Kohlenstoffgruppe

Element	Kohlenstoff	Silicium	Germanium	Zinn	Blei
Elektronenkonfiguration	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Schmp. [°C]	3730 (Graphit)	1410	937	232	327
Sdp. [°C]	4830	2680	2830	2270	1740
Normalpotential [V] (+II)	–	–	–	–0,14	–0,13
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	1090	790	760	710	720
Atomradius [pm]	77 (Kovalenz radius)	118	122	162	175
Ionenradius [pm] (bei Oxidationszahl +IV)	16	38	53	71	84
Elektronegativität	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8
Metallcharakter	_____	_____	_____	_____	_____
Affinität zu elektropositiven Elementen	_____	_____	_____	_____	_____
Affinität zu elektronegativen Elementen	_____	_____	_____	_____	_____
Beständigkeit der E(II)-Verbindungen	_____	_____	_____	_____	_____
Beständigkeit der E(IV)-Verbindungen	_____	_____	_____	_____	_____
Saurer Charakter der Oxide	_____	_____	_____	_____	_____
Salzcharakter der Chloride	_____	_____	_____	_____	_____

Die natürlichen Kohlen enthalten (neben wenig Kohlenstoff) viele unterschiedliche Verbindungen. Entstanden ist die Kohle überwiegend aus pflanzlichen Materialien. Die beiden wichtigsten Arten sind *Steinkohle* und *Braunkohle* mit einem Kohlenstoffgehalt von 80 – 96% bzw. 55 – 75%. Reinen Kohlenstoff erhält man z.B. bei der Trockendestillation von Zucker.

**Holzkohle**, schwarze, poröse, sehr leichte Kohle, die durch Holzdestillation (*Trockendestillation unter Luftabschluss*) gewonnen wird (Daneben entstehen: Holzteer, Teerwasser, Holzgas). Sie ist stark Wasser bindend. Verbrennung (fast) ohne Flamme.

*Verwendung:* Zum Grillen, als Reduktionsmittel in der Metallurgie, zum Raffinieren von Rohmetallen z.B. Rohkupfer; als Aktivkohle, als Zeichenkohle, zur Herstellung von *Schwarzpulver*, Schwefelkohlenstoff usw. *Aktivkohle* ist sehr porenreich, hat eine große Oberfläche und wird als Filter verwendet.

*Eigenschaften:* Kristallisierter Kohlenstoff kommt in drei Modifikationen vor: als *Diamant* und *Graphit* und in Form der sog. *Fullerene*.

**Definition: Modifikationen** sind verschiedene Zustandsformen chemischer Elemente oder Verbindungen, die bei gleicher Zusammensetzung unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

*Allotropie* heißt die Eigenschaft von *Elementen*, in verschiedenen Modifikationen vorzukommen.

*Polymorphie* heißt die Eigenschaft von *Verbindungen*, in verschiedenen Modifikationen vorzukommen.

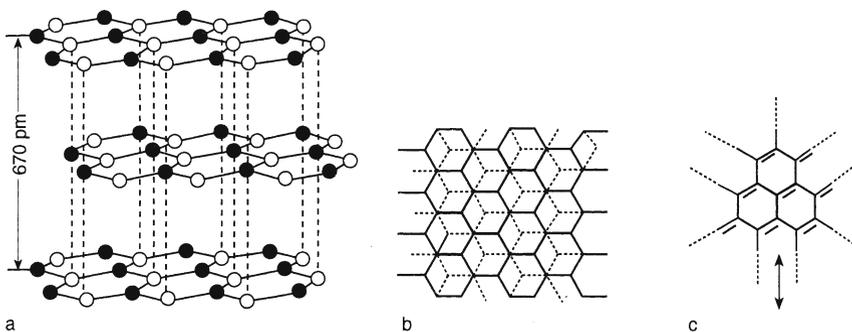
Lassen sich Modifikationen *ineinander* umwandeln nennt man sie **enantiotrop** (=Enantiotropie) (z.B. bei Schwefel).

Lassen sich Modifikationen nur in *eine* Richtung umwandeln heißen sie **monotrop** (=Monotropie) (z.B. bei Phosphor).

**Graphit**, metallglänzend, weich, abfärbend. Er ist ein guter Leiter von Wärme und Elektrizität. Natürliches Vorkommen von Graphit gibt es z.B. in Sibirien, Böhmen und bei Passau. Technisch hergestellt wird er aus Koks und Quarzsand im elektrischen Ofen (Acheson-Graphit).

*Verwendung:* als Schmiermittel, Elektrodenmaterial, zur Herstellung von Bleistiften und Schmelztiegeln etc.

*Struktur von Graphit:* Das Kristallgitter besteht aus ebenen Schichten, welche aus allseitig verknüpften Sechsecken gebildet werden. Die Schichten liegen so übereinander, dass die *dritte* Schicht mit der Ausgangsschicht identisch ist. Da für den Aufbau der sechseckigen Schichten von jedem C-Atom jeweils nur drei Elektronen benötigt werden ( $sp^2$ -Hybridorbitale), bleibt pro C-Atom ein Elektron übrig.



**Abb. 144 a-c.** Ausschnitt aus dem Graphitgitter. **a** Folge von drei Schichten. **b** Anordnung von zwei aufeinander folgenden Schichten in der Draufsicht. **c** Andeutung einer mesomeren Grenzstruktur

Diese überzähligen Elektronen sind zwischen den Schichten praktisch frei beweglich. Sie befinden sich in den übrig gebliebenen p-Orbitalen, die einander überlappen und delokalisierte  $p_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Bindungen bilden. Sie bedingen die Leitfähigkeit längs der Schichten und die schwarze Farbe des Graphits (Wechselwirkung mit praktisch allen Wellenlängen des sichtbaren Lichts). Abb. 144 zeigt Ausschnitte aus dem Graphitgitter.

## Graphitverbindungen

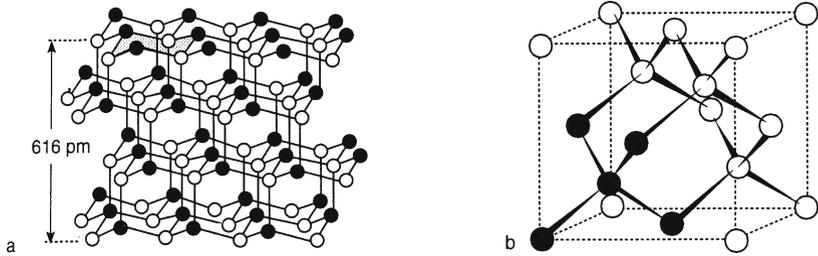
### Kovalente Graphitverbindungen

Beim Erhitzen von Graphit mit Fluor auf  $627^{\circ}\text{C}$  entsteht „Graphitfluorid“ (= Kohlenstoffmonofluorid)  $(\text{CF})_n$  als grau-weiße nicht leitende Substanz. In den gewellten Kohlenstoffschichten ist der Kohlenstoff  $\text{sp}^3$ -hybridisiert.

*Graphit-Intercalationsverbindungen* sind Einlagerungsverbindungen. Sie entstehen durch Einlagerung von Alkalimetallen, Sauerstoff, Molekülen wie  $\text{SbCl}_5$  usw. zwischen die Schichten. Diese werden dadurch in Richtung der c-Achse aufgeweitert. *Beispiele:*  $\text{C}_6\text{K}$  (rot),  $\text{C}_{24}\text{K}$  (blau),  $\text{C}_{24}\text{SbCl}_5$  (grau-schwarz).

*Graphitsalze* entstehen aus Graphit und starken Säuren wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF. In ihnen ist das Graphitgitter stark aufgequollen. Es dient quasi als Riesenkation, z.B.  $\text{C}_{24}^+$ .

**Diamant** kristallisiert kubisch. Er ist durchsichtig, meist farblos, von großem Lichtbrechungsvermögen und ein typischer Nichtleiter. Im Diamantgitter sind die Orbitale aller C-Atome  $\text{sp}^3$ -hybridisiert. Somit ist jedes C-Atom Mittelpunkt eines Tetraeders aus C-Atomen (Atomgitter). Dies bedingt die große Härte des Diamanten. Er ist der härteste Stoff (Härte 10 in der Skala nach Mohs).



**Abb. 145.** **a** Kristallgitter des Diamanten. Um die Sechselform der Sechsringe anzudeuten, wurde ein Sechseck schraffiert. **b** Ausschnitt aus dem Kristallgitter. Ein Kohlenstofftetraeder wurde hervorgehoben. Vgl. Abb. 40, S. 70

Diamant ist eine bei Zimmertemperatur „metastabile“ Kohlenstoff-Modifikation. Thermodynamisch stabil ist bei dieser Temperatur nur der Graphit. Die Umwandlungsgeschwindigkeit  $\text{Diamant} \longrightarrow \text{Graphit}$  ist jedoch so klein, dass beide Modifikationen nebeneinander vorkommen. Beim Erhitzen von Diamant im Vakuum auf  $1500^\circ\text{C}$  erfolgt die Umwandlung  $\text{C}_{\text{Diamant}} \longrightarrow \text{C}_{\text{Graphit}}$ ;  $\Delta H_{(25^\circ\text{C})} = -1,89 \text{ kJ}$ .

Umgekehrt gelingt auch die Umwandlung von Graphit in Diamant, z.B. bei  $3000^\circ\text{C}$  und  $150\,000 \text{ bar}$  (Industriediamanten).

Diamant ist reaktionsträger als Graphit. An der Luft verbrennt er ab  $800^\circ\text{C}$  langsam zu  $\text{CO}_2$ . Von nichtoxidierenden Säuren und von Basen wird er nicht angegriffen.

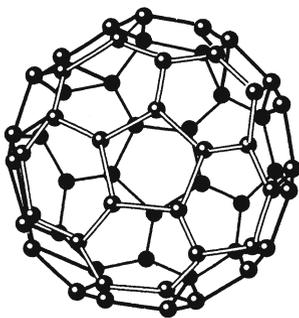
*Verwendung:* Geschliffene Diamanten finden als Brillanten in der Schmuckindustrie Verwendung. Wegen seiner Härte wird der Diamant benutzt zur Herstellung von Schleifscheiben, Bohrerköpfen usw. Abb. 145 zeigt einen Ausschnitt aus dem Diamantgitter. Das Gewicht von Diamanten wird in *Karat* angegeben:  $1 \text{ Karat} = 0,2 \text{ g}$ .

Härteskala nach *Mohs* (1812)

1. Talk	2. Gips	3. Kalkspat	4. Flußspat	5. Apatit
6. Feldspat	7. Quarz	8. Topas	9. Korund	10. <i>Diamant</i>

**Fullerene** wurden als „Kohlenstoff der dritten Art“ 1985 von *R Smalley* und *H. Kroto* als Spuren in einem glasartigen Stein (Fulgurit) entdeckt. Sie waren aus Reisig und Tannennadeln durch Blitzschlag entstanden. Mittlerweile wurden Fullerene spektroskopisch auch im Sternstaub des Weltraums nachgewiesen. Isoliert wurden sie erstmals 1990.

Präparativ zugänglich sind sie in einer umgerüsteten Lichtbogenanlage, in der Kohlelektroden zu Ruß werden. Mit Lösemitteln können daraus  $\text{C}_{60}$  und  $\text{C}_{70}$  isoliert werden.



**Abb. 145 c.**  $C_{60}$ -Molekül. Durchmesser der Kugel: 700 pm. C–C-Abstand: 141 pm. Die Kugelfläche wird von 12 isolierten Fünfecken und 20 Sechsecken gebildet

Die Moleküle sind innen hohl. Ihre Hülle wird aus Fünf- und Sechsecken gebildet. Benannt wurden die „fußballförmigen“ Gebilde nach dem Architekten *Buckminster Fuller*, der 1967 einen ähnlichen Kugelbau in Montreal gestaltet hat.

Mittlerweile kennt man viele solcher „Buckyballs“:  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{94}$ ,  $C_{240}$ ,  $C_{960}$ . Sie sind umso stabiler, je größer sie sind.

$C_{60}$ -Moleküle sind kubisch-dicht gepackt. Die plättchenförmigen Kristalle sind metallisch glänzend und rötlich-braun gefärbt. Je nach Kombination mit anderen Atomen werden sie elektrische Leiter, Isolatoren ( $C_{60}$ ,  $K_6C_{60}$ ) oder Supraleiter ( $K_3C_{60}$ ). Ihre überlegenen physikalisch-chemischen Eigenschaften geben zu vielen Spekulationen Anlass.

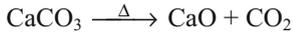
Im  $C_{60}$  sind die AO der C-Atome  $sp^2$ -hybridisiert. Jedes C-Atom bildet mit drei Nachbarn je eine  $\sigma$ -Bindung. Die Innen- und Außenflächen der Hohlkugel sind mit  $\pi$ -Elektronenwolken bedeckt. Diese  $\pi$ -Elektronen sind vornehmlich in den Bindungen zwischen den Sechsecken lokalisiert.

### Kohlenstoff-Verbindungen

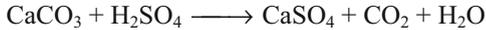
Die Kohlenstoff-Verbindungen sind so zahlreich, dass sie als „**Organische Chemie**“ ein eigenes Gebiet der Chemie bilden. An dieser Stelle sollen nur einige „**anorganische**“ Kohlenstoff-Verbindungen besprochen werden.

**$CO_2$  Kohlendioxid**, kommt frei als Bestandteil der Luft (0,03 - 0,04 %), im Meerwasser und gebunden in Carbonaten vor. Es entsteht bei der Atmung, Gärung, Fäulnis, beim Verbrennen von Kohle. Es ist das Endprodukt der Verbrennung jeder organischen Substanz.

*Herstellung:* (1) Aus Carbonaten wie  $\text{CaCO}_3$  durch Glühen:



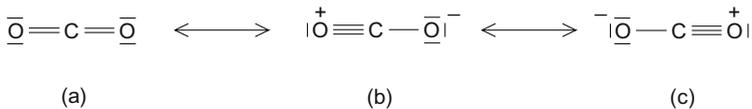
oder mit Säuren:



(2) Durch Verbrennen von Koks mit überschüssigem Sauerstoff.

*Eigenschaften:*  $\text{CO}_2$  ist ein farbloses, geruchloses, wasserlösliches Gas und schwerer als Luft. Es ist nicht brennbar und wirkt erstickend. Durch Druck lässt es sich zu einer farblosen Flüssigkeit kondensieren. Beim raschen Verdampfen von flüssigem  $\text{CO}_2$  kühlt es sich so stark ab, dass es zu festem  $\text{CO}_2$  (feste Kohlensäure, Trockeneis) gefriert. Im Trockeneis werden die  $\text{CO}_2$ -Moleküle durch **van der Waals-Kräfte** zusammengehalten (Molekülgitter). Eine Mischung von Trockeneis und Aceton oder Methanol usw. dient als Kältemischung für Temperaturen bis  $-76^\circ\text{C}$ .

*Struktur von  $\text{CO}_2$ :* Das  $\text{CO}_2$ -Molekül ist linear gebaut. Der C–O-Abstand ist mit 115 pm kürzer als ein C=O-Doppelbindungsabstand. Außer Grenzformel (a) müssen auch die „Resonanzstrukturen“ (b) und (c) berücksichtigt werden, um den kurzen Abstand zu erklären:



Die wässrige Lösung von  $\text{CO}_2$  ist eine schwache Säure, *Kohlensäure*  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{p}K_{\text{S}1} = 6,37$ ).



Das Gleichgewicht liegt bei dieser Reaktion praktisch ganz auf der linken Seite.  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ist in wasserfreier Form nicht beständig. Sie ist eine **zweiwertige** Säure. Demzufolge bildet sie **Hydrogencarbonate** (primäre Carbonate, Bicarbonate)  $\text{M(I)HCO}_3$  und sekundäre **Carbonate** (Carbonate)  $\text{M(I)}_2\text{CO}_3$ .

*Hydrogencarbonate:* Hydrogencarbonate sind häufig in Wasser leicht löslich. Durch Erhitzen gehen sie in die entsprechenden Carbonate über:



Sie sind verantwortlich für die temporäre Wasserhärte (s. S. 291).

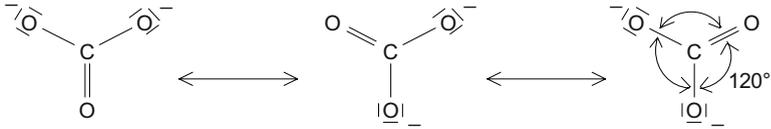
*Carbonate:* Nur die Alkalicarbonate sind leicht löslich und glühbeständig. Alle anderen Carbonate zerfallen beim Erhitzen in die Oxide oder Metalle und  $\text{CO}_2$ .

Durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die wässrige Lösung von Carbonaten bilden sich Hydrogencarbonate.

*Kohlensäure-Hydrogencarbonatpuffer* (Bicarbonatpuffer) ist ein Puffersystem im Blut (s. hierzu S. 227):



Das *Carbonat-Ion*  $\text{CO}_3^{2-}$  ist eben gebaut. Seine Elektronenstruktur lässt sich durch Überlagerung von mesomeren Grenzformeln plausibel machen:



**CO, Kohlenmonoxid**, entsteht z.B. beim Verbrennen von Kohle bei ungenügender Luftzufuhr. Als formales Anhydrid der Ameisensäure,  $\text{HCOOH}$ , entsteht es aus dieser durch Entwässern, z.B. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Technisch hergestellt wird es in Form von Wassergas und Generatorgas.

*Wassergas* ist ein Gemisch aus ca. 50 %  $\text{H}_2$  und 40 %  $\text{CO}$  (Rest:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ). Man erhält es beim Überleiten von Wasserdampf über glühenden Koks.

*Generatorgas* enthält ca. 70 %  $\text{N}_2$  und 25 %  $\text{CO}$  (Rest:  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ). Es bildet sich beim Einblasen von Luft in brennenden Koks. Zuerst entsteht  $\text{CO}_2$ , das durch den glühenden Koks reduziert wird. Bei Temperaturen von über  $1000^\circ\text{C}$  kann man somit als Gleichung angeben:



*Eigenschaften:*  $\text{CO}$  ist ein farbloses, geruchloses Gas, das die Verbrennung nicht unterhält. Es verbrennt an der Luft zu  $\text{CO}_2$ . Mit Wasserdampf setzt es sich bei hoher Temperatur mittels Katalysator zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  um (*Konvertierung*).  $\text{CO}$  ist ein starkes Blutgift, da seine Affinität zu Hämoglobin um ein Vielfaches größer ist als diejenige von  $\text{O}_2$ .  $\text{CO}$  ist eine sehr schwache Lewis-Base. Über das freie Elektronenpaar am Kohlenstoffatom kann es Addukte bilden. Mit einigen Übergangselementen bildet es Komplexe: z.B.



*Elektronenformel von CO:*  $\text{:C}\equiv\text{O:}^+$ .  $\text{CO}$  ist isoster mit  $\text{N}_2$ .

### Isosterie

Ionen oder Moleküle mit gleicher Gesamtzahl an Elektronen, gleicher Elektronenkonfiguration, gleicher Anzahl von Atomen und gleicher Gesamtladung heißen **isoster** – *im engeren Sinne*. *Beispiel*:  $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$ . Sie haben ähnliche physikalische Eigenschaften. Unterscheiden sich Moleküle in ihren Ladungen spricht man von Isosterie – *im weiteren Sinne*. Dies gilt z.B. für  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2 // \text{CN}^-$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{C}_2^{2-}$  oder  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O} // \text{N}_3^-$ ,  $\text{NCO}^-$ .

Atome, Ionen, Moleküle mit gleicher Anzahl und Anordnung von Elektronen (= identische Elektronenkonfiguration) heißen **isoelektronisch**. *Beispiele*:  $\text{O}^{2-}/\text{F}^-/\text{Ne}/\text{Na}^+$ ;  $\text{Cu}^+/\text{Zn}^{2+}$  usw. oder  $\text{HF}/\text{OH}^-$ .

*Verwendung*: CO wird als Reduktionsmittel in der Technik verwendet, z.B. zur Reduktion von Metalloxiden wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Hochofenprozess. Es dient als Ausgangsmaterial zur Herstellung wichtiger organischer Grundchemikalien, wie z.B. Natriumformiat, Methanol und Phosgen,  $\text{COCl}_2$ .

### Boudouard-Gleichgewicht

In allen Fällen, in denen CO und Kohlenstoff bei höheren Temperaturen als Reduktionsmittel eingesetzt werden, existiert das *Boudouard-Gleichgewicht*:



Die Lage des Gleichgewichts ist stark temperatur- und druckabhängig. Seine Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abb. 146. Siehe auch Hochofenprozess, S. 450.

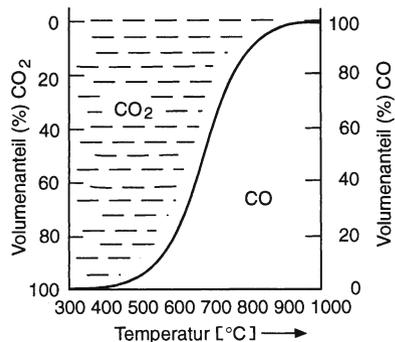


Abb. 146. Die Temperaturabhängigkeit des Boudouard-Gleichgewichts

**$C_3O_2$  (Kohlensuboxid)** entsteht aus Malonsäure,  $HOOC-CH_2-COOH$ , durch Entwässern mit z.B.  $P_4O_{10}$ . Das monomere  $\overline{O}=C=C=C=\overline{O}$  polymerisiert bereits bei Raumtemperatur.

**$CS_2$ , Schwefelkohlenstoff** (Kohlenstoffdisulfid), entsteht aus den Elementen beim Erhitzen. Es ist eine wasserklare Flüssigkeit (Sdp.  $46,3^\circ C$ ), giftig, leichtentzündlich (!). Es löst Schwefel, Phosphor, Iod, Fette u.a. Das Molekül ist gestreckt gebaut und enthält  $p_\pi-p_\pi$ -Bindungen zwischen Kohlenstoff und Schwefel:  $\overline{S}=C=\overline{S}$ .

**$COS$ , Kohlenoxidsulfid**, bildet sich aus S und CO. Es ist ein farb- und geruchloses Gas (Schmp.  $-138^\circ C$ , Sdp.  $-50,2^\circ C$ ).

**$CN^-$ ,  $(CN)_2$ ,  $HCN$ ,  $HOCN$**  usw. s. S. 391.

**$SCN^-$ ,  $(SCN)_2$**  s. S. 391.

### Carbide

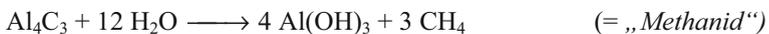
Carbide sind binäre Verbindungen von Elementen mit Kohlenstoff. Eingeteilt werden sie in salzartige, kovalente und metallische Carbide.

#### Salzartige Carbide

**$CaC_2$**  baut ein Ionengitter aus  $[C\equiv C]^{2-}$ - und  $Ca^{2+}$ -Ionen auf. Es ist als Salz vom Ethin (Acetylid) aufzufassen und reagiert mit Wasser nach der Gleichung:



**$Al_4C_3$ , Aluminiumcarbid**, leitet sich vom Methan ab. Es enthält  $C^{4-}$ -Ionen.



**$Li_4C_3$  und  $Mg_2C_3$**  (= „Allylenide“) hydrolysieren zu Propin,  $C_3H_4$ .

**Kovalente Carbide** sind Verbindungen von Kohlenstoff mit Nichtmetallen. *Beispiele:* Borcarbid, Siliciumcarbid,  $CH_4$ ,  $CS_2$ .

**Metallische Carbide** enthalten Kohlenstoffatome in den Lücken der Metallgitter (s. hierzu S. 100). Die meist nicht stöchiometrischen Verbindungen (Legierungen) sind resistent gegen Säuren und leiten den elektrischen Strom. Sie sind sehr hart und haben hohe Schmelzpunkte. *Beispiele:*  $Fe_3C$ , Zementit; TaC, Tantalcarbid (Schmp.  $3780^\circ C$ ); WC (mit Cobalt zusammengesintert als Widia = wie Diamant).

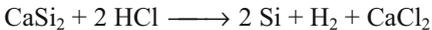
## Silicium

*Vorkommen:* Silicium ist mit einem Prozentanteil von 27,5 % nach Sauerstoff das häufigste Element in der zugänglichen Erdkruste. Es kommt nur mit Sauerstoff verbunden vor: als Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) und in Form von Silicaten (Salze von Kieselsäuren) z.B. im Granit, in Tonen und Sanden; im Tier- und Pflanzenreich gelegentlich als Skelett- und Schalenmaterial.

*Herstellung:* Durch Reduktion von  $\text{SiO}_2$  mit z.B. Magnesium, Aluminium, Kohlenstoff oder Calciumcarbid,  $\text{CaC}_2$ , im elektrischen Ofen:



In sehr reiner Form erhält man Silicium bei der thermischen Zersetzung von  $\text{SiI}_4$  oder von  $\text{HSiCl}_3$  mit  $\text{H}_2$  und anschließendem „Zonenschmelzen“. In hochreaktiver Form entsteht Silicium z.B. bei folgender Reaktion:



*Eigenschaften:* braunes Pulver oder — z.B. aus Aluminium auskristallisiert — schwarze Kristalle, Schmp.  $1413^\circ\text{C}$ . Silicium hat eine Gitterstruktur, die der des Diamanten ähnelt; es besitzt Halbleitereigenschaften. Silicium ist sehr reaktionsträge: Aus den Elementen bilden sich z.B.  $\text{SiS}_2$  bei ca.  $600^\circ\text{C}$ ,  $\text{SiO}_2$  oberhalb  $1000^\circ\text{C}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bei  $1400^\circ\text{C}$  und  $\text{SiC}$  erst bei  $2000^\circ\text{C}$ . Eine Ausnahme ist die Reaktion von Silicium mit Fluor: Schon bei Zimmertemperatur bildet sich unter Feuererscheinung  $\text{SiF}_4$ . *Silicide* entstehen beim Erhitzen von Silicium mit bestimmten Metallen im elektrischen Ofen, z.B.  $\text{CaSi}_2$ .

Weil sich auf der Oberfläche eine  $\text{SiO}_2$ -Schutzschicht bildet, wird Silicium von allen Säuren (außer Flusssäure) praktisch nicht angegriffen. In heißen Laugen löst sich Silicium unter Wasserstoffentwicklung und Silicatbildung:



*Verwendung:* Hochreines Silicium wird in der Halbleiter- und Solarzellentechnik verwendet.

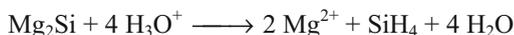
## Verbindungen

Siliciumverbindungen unterscheiden sich von den Kohlenstoffverbindungen in vielen Punkten.

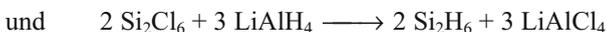
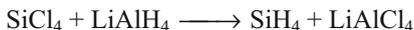
Die bevorzugte Koordinationszahl von Silicium ist 4. In einigen Fällen wird die KZ 6 beobachtet. Silicium bildet nur in Ausnahmefällen ungesättigte Verbindungen. Stattdessen bilden sich polymere Substanzen. Die Si–O-Bindung ist stabiler als z.B. die C–O-Bindung. Zur Deutung gewisser Eigenschaften und Abstände zieht man gelegentlich auch die Möglichkeit von  $p_\pi$ - $d_\pi$ -Bindungen in Betracht.

**Siliciumwasserstoffe, Silane**, haben die allgemeine Formel  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ .

*Herstellung:* Als allgemeine Herstellungsmethode für Monosilan  $\text{SiH}_4$  und höhere Silane eignet sich die Umsetzung von Siliciden mit Säuren, z.B.



$\text{SiH}_4$  und  $\text{Si}_2\text{H}_6$  entstehen auch auf folgende Weise:



Auch eine Hydrierung von  $\text{SiO}_2$  ist möglich.

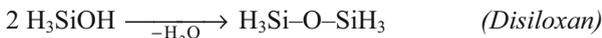
*Eigenschaften:* Silane sind extrem oxidationsempfindlich. Die Bildung einer Si–O-Bindung ist mit einem Energiegewinn von – im Durchschnitt –  $368 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  verbunden. Sie reagieren daher mit Luft und Wasser explosionsartig mit lautem Knall. Ihre Stabilität nimmt von den niederen zu den höheren Gliedern hin ab. Sie sind säurebeständig. In den Silanen sind (im Gegensatz zu den Alkanen) das Siliciumatom positiv und die H-Atome negativ polarisiert.

**$\text{SiH}_4$**  und  **$\text{Si}_2\text{H}_6$**  sind farblose Gase.  $\text{SiH}_4$  hat einen Schmp. von  $-184,7^\circ\text{C}$  und einen Sdp. von  $-30,4^\circ\text{C}$ .

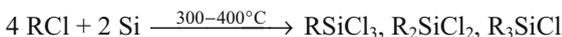
Mit Halogenen oder Halogenwasserstoffen können die H-Atome in den Silanen substituiert werden, z.B.



Diese Substanzen reagieren mit Wasser unter Bildung von Silicium-Wasserstoff-Sauerstoff-Verbindungen: In einem ersten Schritt entstehen **Silanole**, **Silandiole** oder **Silantriole**. Aus diesen bilden sich anschließend durch Kondensation die sog. **Siloxane**: *Beispiel*  $\text{H}_3\text{SiCl}$ :



**Alkylchlorsilane** entstehen z.B. nach dem *Müller-Rochow-Verfahren*:

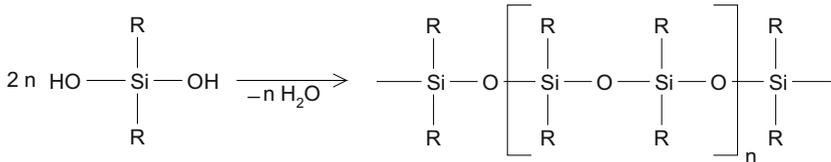
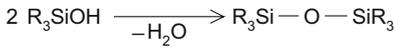


Bei dieser Reaktion dient Kupfer als Katalysator.

Alkylhalogensubstituierte Silane sind wichtige Ausgangsstoffe für die Herstellung von Siliconen.

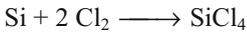
**Silicone** (Silico-Ketone), Polysiloxane, sind Polykondensationsprodukte der Orthokieselsäure  $\text{Si}(\text{OH})_4$  und/oder ihrer Derivate, der sog. Silanole  $\text{R}_3\text{SiOH}$ , Silandiole  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  und Silantriole  $\text{RSi}(\text{OH})_3$ . Durch geeignete Wahl dieser Reaktionspartner, des Mischungsverhältnisses sowie der Art der Weiterverarbei-

tung erhält man ringförmige und kettenförmige Produkte, Blatt- oder Raumnetzstrukturen. Gemeinsam ist allen Substanzen die stabile Si–O–Si-Struktureinheit. *Beispiele* für den Aufbau von Siliconen:



*Eigenschaften und Verwendung:* Siliconen  $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$  sind technisch wichtige Kunststoffe. Sie sind chemisch resistent, hitzebeständig, hydrophob und besitzen ein ausgezeichnetes elektrisches Isoliervermögen. Sie finden vielseitige Verwendung als Schmiermittel (Siliconöle, Siliconfette), als Harze, Dichtungsmaterial, Imprägnierungsmittel.

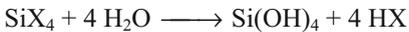
*Halogenverbindungen* des Siliciums haben die allgemeine Formel  $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ . Die Anfangsglieder bilden sich aus den Elementen, z.B.



Verbindungen mit  $n > 1$  entstehen aus den Anfangsgliedern durch Disproportionierung oder Halogenentzug, z.B. mit Si. Es gibt auch gemischte Halogenverbindungen wie  $\text{SiF}_3\text{I}$ ,  $\text{SiCl}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{SiFCl}_2\text{Br}$ .

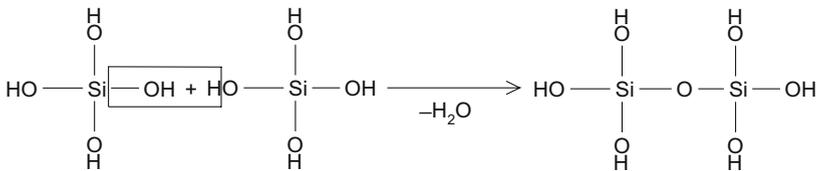
*Beispiele:*  $\text{SiF}_4$  ist ein farbloses Gas.  $\text{SiCl}_4$  ist eine farblose Flüssigkeit mit Schmp.  $-70,4^\circ\text{C}$  und Sdp.  $57,57^\circ\text{C}$ .  $\text{SiBr}_4$  ist eine farblose Flüssigkeit mit Schmp.  $5,2^\circ\text{C}$  und Sdp.  $152,8^\circ\text{C}$ .  $\text{SiI}_4$  bildet Kristalle mit einem Schmp. von  $120,5^\circ\text{C}$ .

Alle Halogenverbindungen reagieren mit Wasser:



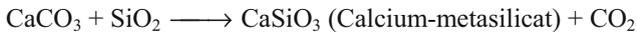
### Kieselsäuren

$\text{Si(OH)}_4$ , „Orthokieselsäure“, ist eine sehr schwache Säure ( $\text{pK}_{\text{s}1} = 9,66$ ). Sie ist nur bei einem pH-Wert von 3,20 einige Zeit stabil. Bei Änderung des pH-Wertes spaltet sie *intermolekular* Wasser ab:



Weitere Wasserabspaltung (**Kondensation**) führt über **Polykieselsäuren**  $H_{2n+2}Si_nO_{3n+1}$  zu **Metakieselsäuren**  $(H_2SiO_3)_n$ . Für  $n = 3, 4$  oder  $6$  entstehen **Ringe**, für  $n = \infty$  **Ketten**. Die Ketten können weiterkondensieren zu **Bändern**  $(H_6Si_4O_{11})_\infty$ , die Bänder zu **Blattstrukturen**  $(H_2Si_2O_5)_\infty$ , welche ihrerseits zu **Raumnetzstrukturen** weiterkondensieren können. Als Endprodukt entsteht als ein hochpolymerer Stoff  $(SiO_2)_\infty$ , das Anhydrid der Orthokieselsäure. In allen Substanzen liegt das Silicium-Atom in der Mitte eines Tetraeders aus Sauerstoffatomen.

Die Salze der verschiedenen Kieselsäuren heißen **Silicate**. Man kann sie künstlich durch Zusammenschmelzen von Siliciumdioxid  $SiO_2$  (Quarzsand) mit Basen oder Carbonaten herstellen: z.B.



Man unterscheidet:

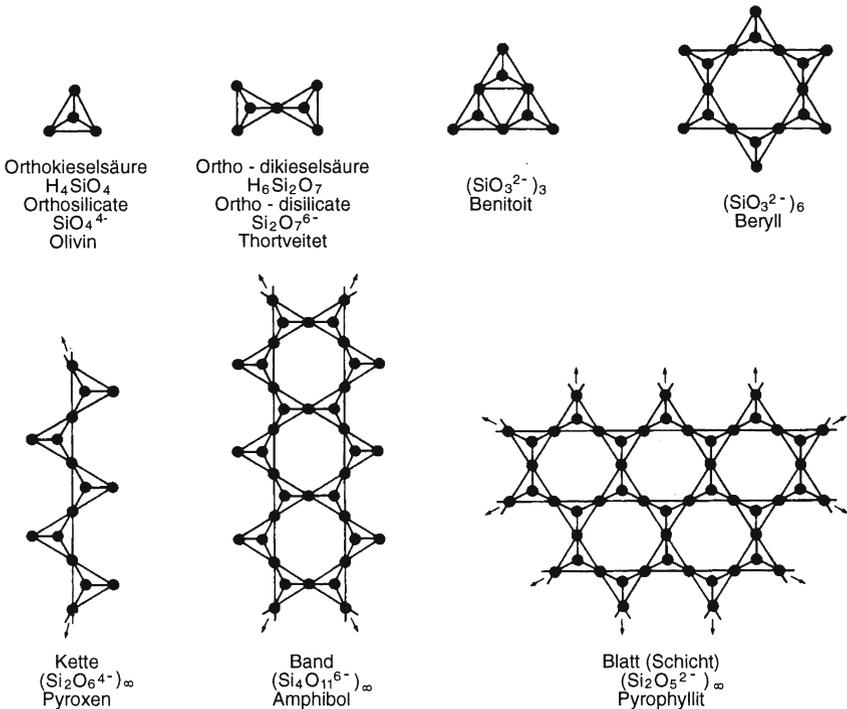
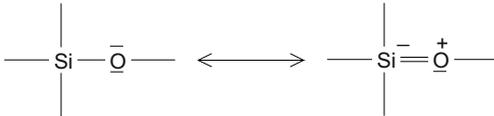
- Inselsilicate** mit isolierten  $SiO_4$ -Tetraedern (ZrSiO<sub>4</sub>, Zirkon).
- Gruppensilicate** mit einer begrenzten Anzahl verknüpfter Tetraeder: ScSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Thortveitit.  
(**Ringsilicate**) Dreiringe: Benitoit, BaTi[Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]; Sechsringe: Beryll, Al<sub>2</sub>Be<sub>3</sub>[Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>].
- Kettensilicate** mit eindimensional unendlichen Ketten aus  $[Si_2O_6]^{4-}$ -Einheiten und Doppelketten (Band-Silicate) aus  $[Si_4O_{11}]^{6-}$ -Einheiten.
- Schichtsilicate** (Blatt-Silicate) mit zweidimensional unendlicher Struktur mit  $[Si_2O_5]^{2-}$ -Einheiten. Die Kationen liegen zwischen den Schichten. Wichtige Schichtsilicate sind die Tonminerale und Glimmer. Aus der Schichtstruktur ergeben sich die (besonderen) Eigenschaften von Talk als Schmiermittel, Gleitmittel, die Spaltbarkeit bei Glimmern, oder das Quellvermögen von Tonen.
- Gerüstsilicate** mit dreidimensional unendlicher Struktur, siehe  $(SiO_2)_x$ . In diesen Substanzen ist meist ein Teil des Si durch Al ersetzt. Zum Ladungsausgleich sind Kationen wie  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  eingebaut, z.B. Na[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>], Albit (Feldspat).

In den sog. **Zeolithen** gibt es Kanäle und Röhren, in denen sich Kationen und Wassermoleküle befinden. Letztere lassen sich leicht austauschen. Sie dienen daher als Ionenaustauscher (Permutite) und Molekularsiebe und als Ersatz von Phosphat in Waschmitteln.

„**Wasserglas**“ heißen wässrige Lösungen von Alkalisilicaten. Sie enthalten vorwiegend Salze:  $M(I)_3HSiO_4$ ,  $M_2H_2SiO_4$ ,  $MH_3SiO_4$ . Wasserglas ist ein mineralischer Leim, der zum Konservieren von Eiern, zum Verkleben von Glas, als Flammschutzmittel usw. verwendet wird.

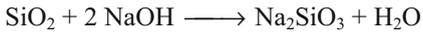
**SiO<sub>2</sub>, Siliciumdioxid**, kommt rein vor als Quarz, Bergkristall (farblos), Amethyst (violett), Rauchtopas (braun), Achat, Opal, Kieselsinter etc. Es ist Bestandteil der Körperhülle der Diatomeen (Kieselgur, Infusorienerde). SiO<sub>2</sub> ist ein hochpolymerer Stoff (Unterschied zu CO<sub>2</sub>!). Es existiert in mehreren Modifikationen wie Quarz, Cristobalit, Tridymit, Coesit, Stishovit. In allen Modifikationen mit Ausnahme des Stishovits hat Silicium die Koordinationszahl 4. Im Stishovit hat Silicium die Koordinationszahl 6!

Die besondere Stabilität der Si–O-Bindung wird dadurch erklärt, dass man zusätzlich zu den (polarisierten) Einfachbindungen p<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>-Bindungen annimmt. Diese kommen dadurch zustande, dass freie p-Elektronenpaare des Sauerstoffs in leere d-Orbitale des Siliciums eingebaut werden:



**Abb. 147.** Ausgewählte Beispiele für die Anordnung von Sauerstofftetraedern in Silicaten. Die Si-Atome, welche die Tetraedermitten besetzen, sind weggelassen

*Eigenschaften:*  $\text{SiO}_2$  ist sehr resistent. Es ist im Allgemeinen unempfindlich gegen Säuren. *Ausnahme:* HF bildet über  $\text{SiF}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6$ . Mit Laugen entstehen langsam Silicate. Durch Zusammenschmelzen mit Alkalihydroxiden oder -carbonaten entstehen glasige Schmelzen, deren wässrige Lösungen das Wasserglas darstellen.



„*Kieselgel*“ besteht vorwiegend aus der Polykieselsäure  $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5)_\infty$  (Blattstruktur). Durch geeignete Trocknung erhält man daraus „*Kiesel-Xerogele*“ = Silica-Gele. Diese finden wegen ihres starken Adsorptionsvermögens vielseitige Verwendung, z.B. mit  $\text{CoCl}_2$  imprägniert als „*Blaugel*“ (Trockenmittel). Der Wassergehalt zeigt sich durch Rosafärbung an (Co-Aquakomplex). Kieselgel ist ferner ein beliebtes chromatographisches Adsorbens.

Im Knallgasgebläse geschmolzener Quarz liefert **Quarzglas**, das sich durch einen geringen Ausdehnungskoeffizienten auszeichnet. Es ist außerdem gegen alle Säuren außer HF beständig und lässt im Gegensatz zu normalem Glas ultraviolettes Licht durch.

Durch Zusammenschmelzen von Sand ( $\text{SiO}_2$ ), Kalk ( $\text{CaO}$ ) und Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) erhält man die gewöhnlichen Gläser wie **Fensterglas** und **Flaschenglas** ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ).

Spezielle Glassorten entstehen mit Zusätzen.  $\text{B}_2\text{O}_3$  setzt den Ausdehnungskoeffizienten herab (Jenaer Glas, Pyrexglas). Kali-Blei-Gläser enthalten  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{PbO}$  (Bleikristallglas, Flintglas). Milchglas erhält man z.B. mit  $\text{SnO}_2$ .

Als **Gläser** bezeichnet man allgemein *unterkühlte* Schmelzen aus Quarzsand und unterschiedlichen Zusätzen.

**Glasfasern** entstehen aus Schmelzen geeigneter Zusammensetzung. Sie sind Beispiele für sog. Synthesefasern (Chemiefasern). E-Glas = alkaliarmes  $\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}/\text{Silicat}$ -Glas; es dient zur Kunststoffverstärkung und im Elektrosektor.

*Mineralfaser-Dämmstoffe* bestehen aus glasigen kurzen, regellos angeordneten Fasern. Hauptanwendungsgebiete: Wärme-, Schall-, Brandschutz.

**Asbest** ist die älteste anorg. Naturfaser. Er besteht aus faserigen Aggregaten silicatischer Minerale.

Chrysotil-Asbeste (Serpentinasbeste),  $\text{Mg}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$  sind fein- und parallelfaserig (spinnbar), alkalibeständig.

Amphibol-Asbeste (Hornblendeasbest, z.B.  $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_7(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$  enthalten starre Kristall-Nadeln und sind säurestabil.

*Ersatzstoffe:* silicatische Mineralfasern,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fasern u.a.

Über Edelsteine s.S. 465.

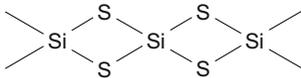
**$H_2SiF_6$ , Kieselfluorwasserstoffsäure**, entsteht durch Reaktion von  $SiF_4$  mit  $H_2O$ .



Sie ist eine starke Säure, jedoch im wasserfreien Zustand unbekannt. Ihre Salze sind die Hexafluorosilicate.

**$SiC$ , Siliciumcarbid** (Carborundum), entsteht aus  $SiO_2$  und Koks bei ca.  $2000^\circ C$ . Man kennt mehrere Modifikationen. Allen ist gemeinsam, dass die Atome jeweils **tetraedrisch** von Atomen der anderen Art umgeben sind. Die Bindungen sind überwiegend kovalent.  $SiC$  ist sehr hart, chemisch und thermisch sehr stabil und ein Halbleiter. *Verwendung*: als Schleifmittel, als feuerfestes Material, für Heizwiderstände (Silitstäbe).

**$SiS_2$ , Siliciumdisulfid**, bildet sich aus den Elementen beim Erhitzen auf Rotglut ( $\Delta H^\circ = -207 \text{ kJ}$ ). Die farblosen Kristalle zeigen eine Faserstruktur. Im Gegensatz zu  $(SiO_2)_x$  besitzt  $(SiS_2)_x$  eine Kettenstruktur, da die Tetraeder kantenverknüpft sind:



## Zinn

*Vorkommen*: Als Zinnstein  $SnO_2$  und Zinnkies  $Cu_2FeSnS_4 \equiv Cu_2S \cdot FeS \cdot SnS_2$ .

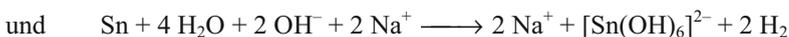
*Herstellung*: Durch „Rösten“ von Schwefel und Arsen gereinigter Zinnstein,  $SnO_2$ , wird mit Koks reduziert. Erhitzt man anschließend das noch mit Eisen verunreinigte Zinn wenig über den Schmelzpunkt von Zinn, lässt sich das flüssige Zinn von einer schwerer schmelzenden Fe–Sn-Legierung abtrennen („Seigern“).

*Eigenschaften*: silberweißes, glänzendes Metall, Schmp.  $231,91^\circ C$ . Es ist sehr weich und duktil und lässt sich z.B. zu Stanniol-Papier auswalzen.

Vom Zinn kennt man neben der *metallischen* Modifikation ( $\beta$ -Zinn) auch eine *nichtmetallische* Modifikation  $\alpha$ -Zinn (auch graues Zinn) mit Diamantgitter:



Metallisches Zinn ist bei gewöhnlicher Temperatur unempfindlich gegen Luft, schwache Säuren und Basen. Beim Erhitzen in feinverteilter Form verbrennt es an der Luft zu  $SnO_2$ . Mit Halogenen bilden sich die Tetrahalogenide  $SnX_4$ . In starken Säuren und Basen geht Zinn in Lösung:



Beim Eindampfen lässt sich Natriumstannat  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  isolieren.

**Verwendung:** Zum Verzinnen (Beispiel: verzinntes Eisenblech = Weißblech. Es ist vor Korrosion geschützt und eignet sich für Konservendosen). Als Legierungsbestandteil: Bronze = Zinn + Kupfer; Britanniametall = Zinn + Antimon + wenig Kupfer; Weichlot oder Schnellot = 40 - 70 % Zinn und 30 - 60 % Blei.

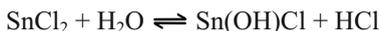
### Zinn-Verbindungen

In seinen Verbindungen kommt Zinn in den Oxidationsstufen +2 und +4 vor. Die vierwertige Stufe ist die beständigste. Zinn(II)-Verbindungen sind starke Reduktionsmittel.

Am Beispiel des  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{SnCl}_4$  kann man zeigen, dass in Verbindungen mit höherwertigen Metallkationen der kovalente Bindungsanteil größer ist als in Verbindungen mit Kationen geringerer Ladung (kleinerer Oxidationszahl). Die höher geladenen Kationen sind kleiner und haben eine größere polarisierende Wirkung auf die Anionen als die größeren Kationen mit kleinerer Oxidationszahl (Ionenradien:  $\text{Sn}^{2+}$ : 112 pm,  $\text{Sn}^{4+}$ : 71 pm). Dementsprechend ist  $\text{SnCl}_2$  eine feste, salzartig gebaute Substanz und  $\text{SnCl}_4$  eine Flüssigkeit mit  $\text{SnCl}_4$ -Molekülen.

### Zinn(II) – Verbindungen

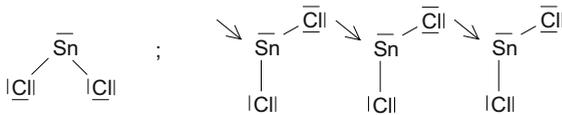
$\text{SnCl}_2$  bildet sich beim Auflösen von Zinn in Salzsäure. Es kristallisiert wasserhaltig als  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  („Zinnsalz“). In verdünnter Lösung erfolgt Hydrolyse:



Wasserfreies  $\text{SnCl}_2$  entsteht aus  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  durch Erhitzen in  $\text{HCl}$ -Gasatmosphäre auf Rotglut.

$\text{SnCl}_2$  ist ein starkes Reduktionsmittel.

Im Gaszustand ist monomeres  $\text{SnCl}_2$  gewinkelt gebaut. Festes  $(\text{SnCl}_2)_x$  enthält  $\text{SnCl}_3$ -Struktureinheiten.



$\text{Sn}(\text{OH})_2$  entsteht als weißer, schwerlöslicher Niederschlag beim tropfenweisen Zugeben von Alkalilauge zu  $\text{Sn}(\text{II})$ -Salzlösungen:



Als amphoterer Hydroxid löst es sich sowohl in Säuren als auch in Basen:





Diese Stannat(II)-Anionen sind starke Reduktionsmittel.

**SnS** ist dunkelbraun. Es bildet metallglänzende Blättchen. Es ist unlöslich in farblosem „Schwefelammon“.

### Zinn(IV)-Verbindungen

**SnCl<sub>4</sub>** entsteht durch Erhitzen von Zinn im Cl<sub>2</sub>-Strom. Es ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit (Schmp. -36,2°C, Sdp. 114,1°C). Mit Wasser reagiert es unter Hydrolyse und Bildung von kolloidgelöstem SnO<sub>2</sub>. Es lässt sich auch ein Hydrat SnCl<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O („Zinnbutter“) isolieren.

Beim Einleiten von HCl-Gas in eine wässrige Lösung von SnCl<sub>4</sub> bildet sich Hexachlorozinnsäure H<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>] · 6 H<sub>2</sub>O. Ihr Ammoniumsalz (Pinksalz) wird als Beizmittel in der Färberei verwendet.

SnCl<sub>4</sub> ist eine starke Lewis-Säure, von der viele Addukte bekannt sind.

**SnO<sub>2</sub>** kommt in der Natur als Zinnstein vor. Herstellung durch Erhitzen von Zinn an der Luft („Zinnasche“). Es dient zur Herstellung von Email. Beim Schmelzen mit NaOH entsteht Natriumstannat(IV): Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>6</sub>]. Dieses Natriumhexahydroxostannat (Präpariersalz) wird in der Färberei benutzt. Die zugrunde liegende freie Zinnsäure ist unbekannt.

**SnS<sub>2</sub>, Zinndisulfid**, Musivgold, bildet sich in Form goldglänzender, durchscheinender Blättchen beim Schmelzen von Zinn und Schwefel unter Zusatz von NH<sub>4</sub>Cl. Es findet Verwendung als Goldbronze. Bei der Umsetzung von Zinn(IV)-Salzen mit H<sub>2</sub>S ist es als gelbes Pulver erhältlich. Mit Alkalisulfid bilden sich Thio-stannate:



## Blei

**Vorkommen:** selten gediegen, dagegen sehr verbreitet als Bleiglanz, PbS, und Weißbleierz, PbCO<sub>3</sub>, etc.

**Herstellung:** PbS kann z.B. nach folgenden zwei Verfahren in elementares Blei übergeführt werden:

### (1) Röstreduktionsverfahren:



**2) Röstreaktionsverfahren:** Hierbei wird PbS unvollständig in PbO übergeführt. Das gebildete PbO reagiert mit dem verbliebenen PbS nach der Gleichung:



Das auf diese Weise gewonnene Blei (Werkblei) kann u.a. elektrolytisch gereinigt werden.

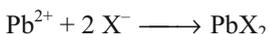
*Verwendung:* Blei findet vielseitige Verwendung im Alltag und in der Industrie, wie z.B. in Akkumulatoren, als Legierungsbestandteil im Schrotmetall (Pb/As), Letternmetall (Pb, Sb, Sn), Blei-Lagermetalle usw.

## Verbindungen

In seinen Verbindungen kommt Blei in der Oxidationsstufe +2 und +4 vor. Die zweiwertige Oxidationsstufe ist die beständigste. Vierwertiges Blei ist ein starkes Oxidationsmittel.

### Blei(II)-Verbindungen

*PbX<sub>2</sub>*, *Blei(II)-Halogenide* (X = F, Cl, Br, I), bilden sich nach der Gleichung:



Sie sind relativ schwerlöslich. PbF<sub>2</sub> ist in Wasser praktisch unlöslich.

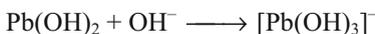
*PbSO<sub>4</sub>*:  $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4$ , ist eine weiße, schwerlösliche Substanz.

*PbO*, *Bleiglätte*, ist ein Pulver (gelbe oder rote Modifikation). Es entsteht durch Erhitzen von Pb, PbCO<sub>3</sub> usw. an der Luft und dient zur Herstellung von Bleigläsern.

*PbS* kommt in der Natur als Bleiglanz vor. Aus Bleisalzlösungen fällt es mit S<sup>2-</sup>-Ionen als schwarzer, schwerlöslicher Niederschlag aus.

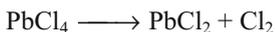
$$L_{\text{PbS}} = 3,4 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

*Pb(OH)<sub>2</sub>* bildet sich durch Einwirkung von Alkalilaugen oder NH<sub>3</sub> auf Bleisalzlösungen. Es ist ein weißes, in Wasser schwerlösliches Pulver. In konzentrierten Alkalilaugen löst es sich unter Bildung von Plumbaten(II):

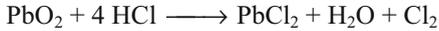


### Blei(IV)-Verbindungen

*PbCl<sub>4</sub>* ist unbeständig:



*PbO<sub>2</sub>*, *Bleioxid*, entsteht als braunschwarzes Pulver bei der Oxidation von Blei(II)-Salzen durch starke Oxidationsmittel wie z.B. Cl<sub>2</sub> oder durch anodische Oxidation ( $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+}$ ). PbO<sub>2</sub> wiederum ist ein relativ starkes Oxidationsmittel:



Beachte seine Verwendung im Blei-Akku, s. S. 206.

***Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mennige***, enthält Blei in beiden Oxidationsstufen: Pb<sub>2</sub>[PbO<sub>4</sub>] (Blei(II)-orthoplumbat(IV)). Als leuchtendrotes Pulver entsteht es beim Erhitzen von feinverteiltem PbO an der Luft auf ca. 500°C.

### **Inert-pair-Effekt**

Blei wird häufig dazu benutzt, um gewisse Valenz-Regeln in den Hauptgruppen des PSE aufzuzeigen.

In einer Hauptgruppe mit z.B. geradzahligem Nummer sind ungeradzahlige Valenzen wenig begünstigt, wenn nicht gar unmöglich. Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ist ein „valenzgemischtes“ salzartiges Oxid.

Ein Beispiel für ein Element mit ungeradzahligem Gruppennummer ist Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = Sb(III)Sb(V)O<sub>4</sub>.

Als Erklärung für das Fehlen bestimmter Wertigkeitsstufen für ein Element, wie z.B. Blei oder Antimon, dient die Vorstellung, dass die s-Elektronen nicht einzeln und nacheinander abgegeben werden. Sie werden erst abgegeben, wenn eine ausreichende Ionisierungsenergie verfügbar ist: = „inert electron pair“.

## Stickstoffgruppe (N, P, As, Sb, Bi)

Die Elemente dieser Gruppe bilden die V. Hauptgruppe des PSE. Sie haben alle die Elektronenkonfiguration  $s^2p^3$  und können durch Aufnahme von drei Elektronen ein Oktett erreichen. Sie erhalten damit formal die Oxidationsstufe  $-3$ . *Beispiele:*  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{BiH}_3$ . Die Elemente können auch bis zu 5 Valenzelektronen abgeben. Ihre Oxidationszahlen können demnach Werte von  $-3$  bis  $+5$  annehmen. Die Stabilität der höchsten Oxidationsstufe nimmt in der Gruppe von oben nach unten ab.  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  ist im Gegensatz zu  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ein starkes Oxidationsmittel.  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ist im Vergleich zu  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  ein starkes Reduktionsmittel.

Der Metallcharakter nimmt innerhalb der Gruppe nach unten hin zu: Stickstoff ist ein typisches Nichtmetall, Bismut ein typisches Metall. Die Elemente Phosphor, Arsen und Antimon kommen in metallischen und nichtmetallischen Modifikationen vor. Diese Erscheinung heißt *Allotropie*.

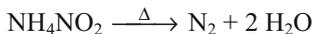
*Beachte:* Stickstoff kann als Element der 2. Periode in seinen Verbindungen maximal vierbindig sein (Oktett-Regel).

### Stickstoff

*Vorkommen:* Luft enthält 78,09 Volumenanteile (%) Stickstoff. Gebunden kommt Stickstoff u.a. vor im Salpeter  $\text{KNO}_3$ , Chilesalpeter  $\text{NaNO}_3$  und als Bestandteil von Eiweiß.

*Gewinnung:* **Technisch** durch fraktionierte Destillation von flüssiger Luft. Stickstoff hat einen Sdp. von  $-196^\circ\text{C}$  und verdampft zuerst. Sauerstoff (Sdp.  $-183^\circ\text{C}$ ) bleibt zurück.

Stickstoff entsteht z.B. auch beim Erhitzen von Ammoniumnitrit:

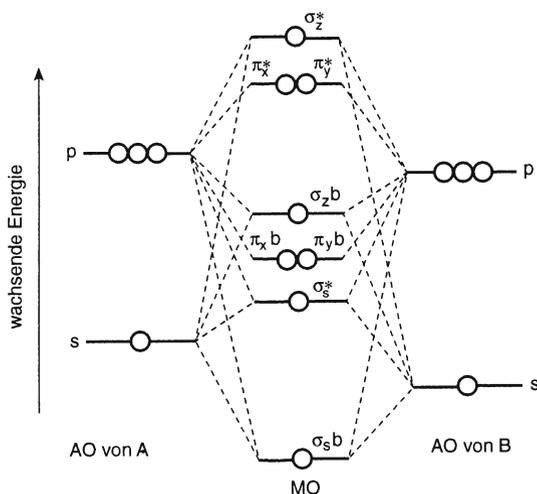


*Eigenschaften:* Stickstoff ist nur als Molekül  $\text{N}_2$  beständig. Er ist farb-, geruch- und geschmacklos und schwer löslich in  $\text{H}_2\text{O}$ . Er ist nicht brennbar und unterhält nicht die Atmung.  $\text{N}_2$  ist sehr reaktionsträge, weil die N-Atome durch eine **Dreifachbindung** zusammengehalten werden,  $\text{N}_2$ :  $|\text{N}\equiv\text{N}|$ . Die Bindungsenergie beträgt  $945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Tabelle 29.** Eigenschaften der Elemente der Stickstoffgruppe

Element	Stickstoff	Phosphor	Arsen	Antimon	Bismut
Elektronenkonfiguration	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
Schmp. [°C]	-210	44 <sup>a</sup>	817 (28,36 bar) <sup>b</sup>	631	271
Sdp. [°C]	-196	280	subl. bei 613°C <sup>b</sup>	1380	1560
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	1400	1010	950	830	700
Atomradius [pm] (kovalent)	70	110	118	136	152
Ionenradius [pm] E <sup>5+</sup>	13	35	46	62	74
Elektronegativität	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Metallischer Charakter	—————→ zunehmend				
Affinität zu elektropositiven Elementen	—————→ abnehmend				
Affinität zu elektronegativen Elementen	—————→ zunehmend				
Basencharakter der Oxide	—————→ zunehmend				
Salzcharakter der Halogenide	—————→ zunehmend				

<sup>a</sup>weiße Modifikation<sup>b</sup>graues As



**Abb. 148.** MO-Energiediagramm für AB-Moleküle; B ist der elektroneivere Bindungspartner. *Beispiele:*  $\text{CN}^-$ , CO, NO. Beachte: Für  $\text{N}_2$  haben die AO auf beiden Seiten die gleiche Energie. Die Konfiguration ist  $(\sigma_s^b)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_{x,y}^b)^4(\sigma_z^b)^2$ . Es gibt somit **eine**  $\sigma$ -Bindung und **zwei**  $\pi$ -Bindungen. Vergleiche den Unterschied in der Reihenfolge der MO beim  $\text{O}_2$ -Molekül, S. 362! Es beruht darauf, dass hier eine Wechselwirkung zwischen den 2s-AO und den 2p-AO auftritt, weil die Energiedifferenz zwischen diesen Orbitalen klein ist.

Beim Erhitzen mit Si, B, Al und Erdalkalimetallen bilden sich Verbindungen, die Nitride. ( $\text{Li}_3\text{N}$  bildet sich auch schon bei Zimmertemperatur.)

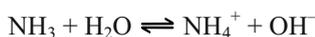
*Verwendung:* Stickstoff wird als billiges Inertgas sehr häufig bei chemischen Reaktionen eingesetzt. Ausgangsstoff für  $\text{NH}_3$ -Synthese.

**Zusammensetzung trockener Luft in Volumenanteilen (%):**  $\text{N}_2$ : 78,09;  $\text{O}_2$ : 20,95; Ar: 0,93;  $\text{CO}_2$ : 0,03; restliche Edelgase sowie  $\text{CH}_4$ .

## Verbindungen

**Salzartige Nitride** werden von den stark elektropositiven Elementen (Alkali- und Erdalkalimetalle, Zn, Cd) gebildet. Sie enthalten in ihrem Ionengitter das  $\text{N}^{3-}$ -Anion. Bei der Hydrolyse entsteht  $\text{NH}_3$ .

**$\text{NH}_3$ , Ammoniak**, ist ein farbloses, stechend riechendes Gas. Es ist leichter als Luft und löst sich sehr leicht in Wasser (Salmiakgeist). Die Lösung reagiert alkalisch:



Flüssiges Ammoniak ist ein *wasserähnliches Lösemittel* (Sdp.  $-33,4^{\circ}\text{C}$ ). Im Vergleich zum Ionenprodukt des Wassers ist dasjenige von flüssigem  $\text{NH}_3$  sehr klein:



Flüssiges (wasserfreies) Ammoniak löst Alkali- und Erdalkalimetalle mit blauer Farbe. Die Blaufärbung rührt von solvatisierten Elektronen her:  $e^- \cdot n \text{NH}_3$ . Die Lösung ist ein starkes Reduktionsmittel.

$\text{NH}_3$  ist eine starke Lewis-Base und kann als Komplexligand fungieren.

*Beispiele:*  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Mit Protonen bildet  $\text{NH}_3$  Ammonium-Ionen  $\text{NH}_4^+$ . *Beispiel:*



*Alle Ammoniumsalze sind leicht flüchtig.*

Das  $\text{NH}_4^+$ -Ion zeigt Ähnlichkeiten mit den Alkalimetall-Ionen.

*Herstellung: Großtechnisch:* aus den Elementen nach *Haber/Bosch*:



Das Gleichgewicht verschiebt sich bei dieser Reaktion mit sinkender Temperatur und steigendem Druck nach rechts. Leider ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur praktisch Null. Katalysatoren wie  $\alpha$ -Eisen wirken aber erst bei ca.  $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$  genügend beschleunigend. Weil die Reaktion exotherm verläuft, befinden sich bei dem Druck 1 bar bei dieser Temperatur nur ca. 0,1 Volumenanteile (%) Ammoniak im Gleichgewicht mit den Ausgangsstoffen. Da die Ammoniakbildung unter Volumenverminderung verläuft, kann man durch Druckerhöhung die Ausbeute an Ammoniak beträchtlich erhöhen (Prinzip von *Le Chatelier*, s. S. 267).

*Reaktionsbedingungen:* Temperatur  $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ , Druck 200 bar, Ausbeute: 21%. Andere Verfahren arbeiten bei Drücken von 750 oder 1000 bar. Die Ammoniakausbeute ist dann entsprechend höher. Die hohen Drücke bedingen jedoch einen größeren apparativen Aufwand. Der Reaktor besteht aus einem Cr/Mo-Stahlmantel und innen aus V2A-Stahl.

*Verwendung von Ammoniak:* zur Herstellung von Düngemitteln wie  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , zur Herstellung von Salpetersäure (Ostwald-Verfahren), zur Sodaherstellung, für Reinigungszwecke, als Kältemittel.

*Molekülstruktur* von  $\text{NH}_3$  s. S. 85.

Im  $\text{NH}_3$ -Molekül und seinen Derivaten kann das N-Atom durch die von den drei Bindungspartnern aufgespannte Ebene „hindurchschwingen“. Die Energiebarriere für das als *Inversion* bezeichnete Umklappen beträgt etwa  $24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Im  $\text{NH}_3$ -Molekül schwingt das N-Atom mit einer Frequenz von  $2,387 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$ . Diese Inversion ist der Grund dafür, dass bei  $|\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ -Molekülen im allgemeinen keine optischen Isomere gefunden werden (s. Bd. II).

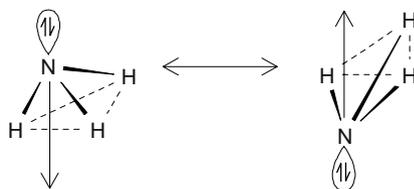


Abb. 149. Inversion im  $\text{NH}_3$ -Molekül

Werden im  $\text{NH}_3$ -Molekül die H-Atome durch Reste R substituiert, erhält man **Amine**: z.B.  $\text{CH}_3\bar{\text{N}}\text{H}_2$ , Monomethylamin,  $(\text{CH}_3)_2\bar{\text{N}}\text{H}$ , Dimethylamin,  $(\text{CH}_3)_3\bar{\text{N}}$ , Trimethylamin. Ihre Struktur leitet sich vom Tetraeder des  $|\text{NH}_3$  ab.

*Ausnahme:*  $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$ , Trisilylamin, ist eben gebaut. Man erklärt dies damit, dass sich zwischen einem p-Orbital des N-Atoms und d-Orbitalen der Si-Atome partielle  $d_\pi\text{-p}_\pi$ -Bindungen ausbilden. Es ist eine sehr schwache Lewis-Base.

Ersetzt man im  $\text{NH}_3$ -Molekül **ein** H-Atom durch Metalle, entstehen **Amide**. *Beispiel:*  $\text{Na}^+\text{NH}_2^-$ , Natriumamid.

*Herstellung von Natriumamid:*



Werden **zwei** H-Atome durch Metalle ersetzt, erhält man **Imide**. *Beispiel:*  $(\text{Li}^+)_2\text{NH}^{2-}$ .

**Nitride** enthalten das  $\text{N}^{3-}$ -Ion. *Beispiel:*  $(\text{Li}^+)_3\text{N}^{3-}$ . Mit Wasser entwickeln diese Salze Ammoniak. Es handelt sich demnach um Salze von  $\text{NH}_3$ .

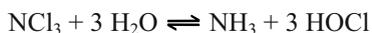
### Stickstoffhalogenide

Ihre Herstellung erfolgt nach der Gleichung:



**$\text{NF}_3$ , Stickstofftrifluorid**, ist ein farbloses, stabiles Gas. Mit Wasser erfolgt keine Reaktion. Fluor ist der elektroneivere Bindungspartner.  $\text{NF}_3$  besitzt praktisch keine Lewis-Base-Eigenschaften, verglichen mit  $\text{NH}_3$ .  $\angle \text{FNF} = 98^\circ$ .

**$\text{NCl}_3$ , Trichloramin**, ist ein explosives, gelbes Öl. Stickstoff ist der elektroneivere Bindungspartner. Reaktion mit Wasser:



**$\text{NBr}_3 \cdot \text{NH}_3$ ,  $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$**  sind wie  $\text{NCl}_3$  explosiv.

**$N_2H_4$ , Hydrazin**, ist eine *endotherme* Verbindung ( $\Delta H(\text{fl}) = +55,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Bei Raumtemperatur ist es eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit (Sdp.  $113,5^\circ\text{C}$ , Schmp.  $1,5^\circ\text{C}$ ). Beim Erhitzen disproportioniert Hydrazin gelegentlich explosionsartig in  $N_2$  und  $NH_3$ . Es ist eine schwächere Base als  $NH_3$ . Hydrazin bildet **Hydraziniumsalze**:  $N_2H_5^+X^-$ , mit sehr starken Säuren:  $N_2H_6^{2+}(X^-)_2$  ( $X^-$  = einwertiger Säurerest).  $N_2H_5^+HSO_4^-$  lässt sich aus Wasser umkristallisieren. Hydrazin ist ein starkes **Reduktionsmittel**; als Zusatz im Kesselspeisewasser vermindert es die Korrosion. Mit Sauerstoff verbrennt es nach der Gleichung:

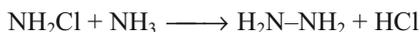


*Verwendung*: als Korrosionsinhibitor, zur Herstellung von Treibmitteln, Polymerisationsinitiatoren, Herbiziden, Pharmaka.  $N_2H_4$  und org. Derivate als Treibstoffe für Spezialfälle in der Luftfahrt.

*Beachte*: Hydrazin wird als cancerogen eingestuft.

Die *Herstellung* von Hydrazin erfolgt durch Oxidation von  $NH_3$ .

(1) Bei der **Hydrazinsynthese nach Raschig** verwendet man hierzu Natriumhypochlorit,  $NaOCl$ . Dabei entsteht Chloramin,  $NH_2Cl$ , als Zwischenstufe:



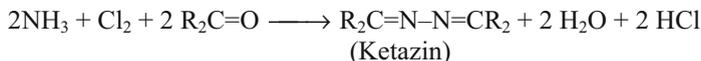
Die durch Schwermetallionen katalysierte Nebenreaktion:



wird durch Zusatz von Komplexbildnern wie Leim, Gelatine usw. unterdrückt.

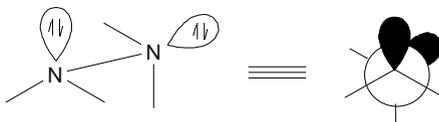
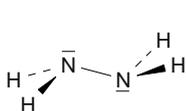
Aus der wässrigen Lösung kann Hydrazin als *Sulfat* oder durch Destillation abgetrennt werden. Durch Erwärmen mit konz.  $KOH$  entsteht daraus Hydrazinhydrat,  $N_2H_4 \cdot H_2O$ . Entwässern mit festem  $NaOH$  liefert wasserfreies Hydrazin.

(2) Ein Herstellungsverfahren verläuft über ein **Ketazin**:



Diese Reaktion verläuft unter Druck.

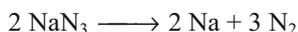
*Molekülstruktur* von  $N_2H_4$ :



Vgl. hierzu die Struktur von  $H_2O_2$  !

schiefe, gestaffelte Konformation  
(engl. skew oder gauche)

**$\text{HN}_3$ , Stickstoffwasserstoffsäure**, ist eine in wasserfreier Form farblose, leichtbewegliche, explosive Flüssigkeit.  $\text{HN}_3$  ist eine schwache Säure ( $\text{pK}_s = 4,75$ ). Ihre Salze heißen Azide. Das Azid-Ion  $\text{N}_3^-$  ist ein *Pseudohalogenid*, s. S. 391. Es verhält sich in vielen Reaktionen wie  $\text{Cl}^-$ . Wichtige Ausnahme: **Schwermetallazide sind hochexplosiv** und finden als Initialzündler Verwendung wie  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ . Die Azide stark elektropositiver Metalle sind beständiger. **Natriumazid**, das aus Distickstoffoxid,  $\text{N}_2\text{O}$ , und Natriumamid,  $\text{NaNH}_2$ , entsteht, zersetzt sich beispielsweise erst ab  $300^\circ\text{C}$ :



Es entsteht reines Na und spektralanalytisch reiner Stickstoff.

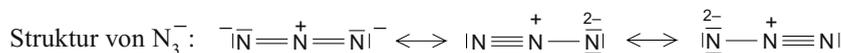
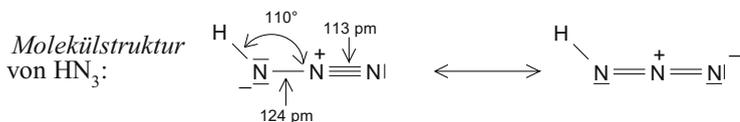
*Herstellung von  $\text{HN}_3$ :*



$\text{HN}_3$  wird durch Destillation abgetrennt.



Durch Destillation mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht freie  $\text{HN}_3$ . Durch Entwässern mit  $\text{CaCl}_2$  erhält man 90 prozentige  $\text{HN}_3$ .



*Beachte:* Die größere Anzahl von mesomeren Grenzformeln (bessere Verteilung der Elektronen) macht die größere Stabilität von  $\text{N}_3^-$  gegenüber  $\text{HN}_3$  verständlich.

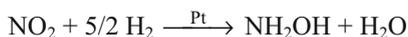
**$\text{NH}_2\text{OH}$ , Hydroxylamin**, kristallisiert in farblosen, durchsichtigen, leicht zersetzlichen Kristallen (Schmp.  $33,1^\circ\text{C}$ ). Oberhalb  $100^\circ\text{C}$  zersetzt sich  $\text{NH}_2\text{OH}$  explosionsartig:



Hydroxylamin bildet Salze, z.B.



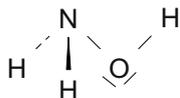
Die *Herstellung* erfolgt durch Reduktion, z.B. von  $\text{HNO}_3$ , oder nach der Gleichung:



Hydroxylamin ist weniger basisch als Ammoniak. Es ist ein starkes Reduktionsmittel, kann aber auch gegenüber starken Reduktionsmitteln wie  $\text{SnCl}_2$  als Oxidationsmittel fungieren.

Hydroxylamin reagiert mit Carbonylgruppen: Mit Ketonen entstehen Ketoxime und mit Aldehyden Aldoxime:  $\text{R}_2\text{C}=\bar{\text{N}}-\text{OH}$  bzw.  $\text{RCH}=\bar{\text{N}}-\text{OH}$ .

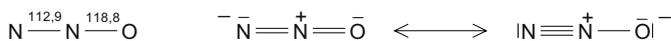
Molekülstruktur:



**$\text{N}_2\text{O}$ , Distickstoffmonoxid** (Lachgas), ist ein farbloses Gas, das sich leicht verflüssigen lässt (Sdp.  $-88,48^\circ\text{C}$ ). Es muss für Narkosezwecke zusammen mit Sauerstoff eingeatmet werden, da es die Atmung nicht unterhält. Es unterhält jedoch die Verbrennung, weil es durch die Temperatur der Flamme in  $\text{N}_2$  und  $1/2 \text{O}_2$  gespalten wird.

Herstellung: Durch Erhitzen von  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Elektronenstruktur:



Beachte: In den Grenzformeln ist  $\text{N}_2\text{O}$  mit  $\text{CO}_2$  isoelektronisch!

**$\text{NO}$ , Stickstoffmonoxid**, ist ein farbloses, in Wasser schwer lösliches Gas. Es ist eine *endotherme Verbindung*. An der Luft wird es sofort braun, wobei sich  $\text{NO}_2$  bildet:



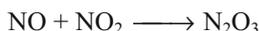
Oberhalb  $650^\circ\text{C}$  liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite.

Bei der Umsetzung mit  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{Br}_2$  entstehen die entsprechenden *Nitrosylhalogenide*:



Die Verbindungen  $\text{NOX}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) sind weitgehend kovalent gebaut.  $\text{NO}^+$ -Ionen liegen vor in  $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$ . Dabei hat das neutrale  $\text{NO}$ -Molekül ein Elektron abgegeben und ist in das  $\text{NO}^+$ -Kation (Nitrosyl-Ion) übergegangen. Das  $\text{NO}^+$ -Ion kann auch als Komplexligand fungieren.

Die Reaktion von  $\text{NO}$  mit Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  liefert **Distickstofftrioxid,  $\text{N}_2\text{O}_3$** :



$\text{N}_2\text{O}_3$  ist nur bei tiefen Temperaturen stabil (tiefblaue Flüssigkeit, blassblaue Kristalle). Oberhalb  $-10^\circ\text{C}$  bilden sich  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  zurück.

*Herstellung:* **Großtechnisch** durch katalytische Ammoniakverbrennung (Ostwald-Verfahren) bei der Herstellung von Salpetersäure  $\text{HNO}_3$ :



s. Salpetersäure!

*Weitere Herstellungsmöglichkeiten:* Aus den Elementen bei Temperaturen um  $3000^\circ\text{C}$  (Lichtbogen):



oder durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer und andere Metalle (Reduktion von  $\text{HNO}_3$ ):



*Elektronenstruktur von NO:* Das **NO-Molekül** enthält ein ungepaartes Elektron und ist folglich ein **Radikal**. Im flüssigen und festen Zustand liegt es weitgehend dimer vor:  $\text{N}_2\text{O}_2$ . Die Anordnung der Elektronen im NO lässt sich sehr schön mit einem MO-Energiediagramm demonstrieren; vgl. hierzu Abb. 148, S. 333. Ein Elektron befindet sich in einem antibindenden  $\pi^*$ -Orbital. Die Elektronenkonfiguration ist  $(\sigma_s^b)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_{x,y}^b)^4(\sigma_z^b)^2(\pi_{x,y}^*)$ . Gibt NO sein ungepaartes Elektron ab, entsteht  $\text{NO}^+$ . Das Nitrosyl-Ion ist isoster mit CO,  $\text{CN}^-$   $\text{N}_2$ . Die Bindungsordnung ist höher als im NO!

NO ist ein physiologisches Stoffwechselprodukt und als *Botenstoff* u.a. für Gefäßerweiterungen verantwortlich.

**$\text{NO}_2$ , Stickstoffdioxid:** rotbraunes, erstickend riechendes Gas. Beim Abkühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  entstehen farblose Kristalle aus  $(\text{NO}_2)_2$ :



Bei Temperaturen zwischen  $-20^\circ\text{C}$  und  $140^\circ\text{C}$  liegt immer ein Gemisch aus dem monomeren und dem dimeren Oxid vor. Oberhalb  $650^\circ\text{C}$  ist  $\text{NO}_2$  vollständig in NO und  $1/2 \text{O}_2$  zerfallen.

**$\text{NO}_2$  ist ein Radikal;** es enthält ein ungepaartes Elektron (paramagnetisch). Durch Elektronenabgabe entsteht  $\text{NO}_2^+$ , das Nitryl-Kation oder Nitronium-Ion. Dieses Ion ist isoster mit  $\text{CO}_2$ . Durch Aufnahme eines Elektrons entsteht  $\text{NO}_2^-$ , das Nitrit-Ion (Anion der Salpetrigen Säure).

$\text{NO}_2$  ist ein starkes Oxidationsmittel. Mit Wasser reagiert es unter Bildung von Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  und Salpetriger Säure  $\text{HNO}_2$  (*Disproportionierung*):



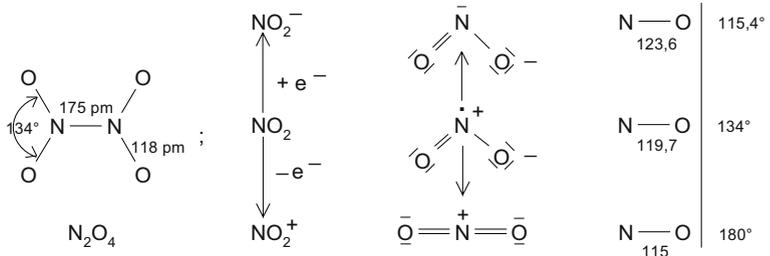
Mit Alkalilauge entstehen die entsprechenden Nitrite und Nitrate.

*Herstellung von NO<sub>2</sub>*: NO<sub>2</sub> entsteht als Zwischenprodukt bei der Salpetersäureherstellung nach dem Ostwald-Verfahren aus NO und O<sub>2</sub>

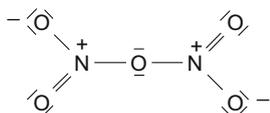


Im Labormaßstab erhält man es durch Erhitzen von Nitraten von Schwermetallen wie Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

*Molekülstruktur:*



**N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Distickstoffpentoxid**, ist das Anhydrid der Salpetersäure HNO<sub>3</sub>. Es entsteht aus ihr durch Wasserabspaltung, z.B. mit P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (bei Anwesenheit von O<sub>3</sub>). Es bildet farblose Kristalle und neigt zu Explosionen. Im festen und flüssigen Zustand liegt es als NO<sub>2</sub><sup>+</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Nitryl-nitrat, vor. Im Gaszustand und in CCl<sub>4</sub>-Lösungen hat es folgende (kovalente) Struktur:



**HNO<sub>2</sub>, Salpetrige Säure**, ist in freiem Zustand nur in verdünnten, kalten wässrigen Lösungen bekannt (pK<sub>S</sub> = 3,29). Ihre Salze, die **Nitrite**, sind dagegen stabil. Beim Versuch, die wässrige Lösung zu konzentrieren, und beim Erwärmen disproportioniert HNO<sub>2</sub> in HNO<sub>3</sub> und NO. Diese Reaktion verläuft über mehrere Stufen: In einem ersten Schritt zerfällt HNO<sub>2</sub> in Wasser und ihr Anhydrid N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dieses zersetzt sich sofort weiter zu NO und NO<sub>2</sub>. NO<sub>2</sub> reagiert mit Wasser unter Disproportionierung usw. Zusammengefasst lässt sich die Reaktion wie folgt beschreiben:



Je nach der Wahl des Reaktionspartners reagieren HNO<sub>2</sub> bzw. ihre Salze als Reduktions- oder Oxidationsmittel. *Beispiele:* **Reduktionswirkung** hat HNO<sub>2</sub> gegenüber starken Oxidationsmitteln wie KMnO<sub>4</sub>. **Oxidationswirkung:**





Einige unedle Metalle wie Aluminium und Eisen werden von konz.  $\text{HNO}_3$  nicht gelöst, weil sie sich mit einer Oxid-Schutzschicht überziehen (*Passivierung*).

**$\text{HNO}_3$  als Säure:** Verdünnte  $\text{HNO}_3$  ist eine sehr starke Säure:

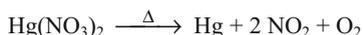


Ihre Salze heißen **Nitrate**. Sie entstehen bei der Umsetzung von  $\text{HNO}_3$  mit den entsprechenden Carbonaten oder Hydroxiden.

*Beachte:* Alle Nitrate werden beim Glühen zersetzt. Alkalinitrate und  $\text{AgNO}_3$  zersetzen sich dabei in Nitrite und  $\text{O}_2$ :



Die übrigen Nitrate gehen in die Oxide oder freien Metalle über, z.B.



**Nitrylverbindungen** enthalten das Nitryl-Kation (Nitronium-Ion)  $\text{NO}_2^+$ .  $\text{NO}_2\text{X}$ -Verbindungen entstehen aus  $\text{HNO}_3$  mit noch stärkeren Säuren:



*Beispiele:*  $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^+\text{SO}_3\text{F}^-$ .

*Herstellung von Salpetersäure: Großtechnisch* durch die katalytische Ammoniakverbrennung (*Ostwald-Verfahren*):

### 1. Reaktionsschritt:



**2. Schritt:** Beim Abkühlen bildet sich  $\text{NO}_2$ :



**3. Schritt:**  $\text{NO}_2$  reagiert mit Wasser unter Bildung von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HNO}_2$ . Letztere disproportioniert in  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}$ :



$\text{NO}$  wird mit überschüssigem  $\text{O}_2$  wieder in  $\text{NO}_2$  übergeführt, und der Vorgang beginnt erneut.

### Zusammenfassung:



Eine hohe Ausbeute an  $\text{NO}$  wird dadurch erzielt, dass man das  $\text{NH}_3$ /Luft-Gemisch mit hoher Geschwindigkeit durch ein Netz aus einer Platin/Rhodium-Legierung als Katalysator strömen lässt. Die Reaktionstemperatur beträgt ca.  $700^\circ\text{C}$ .

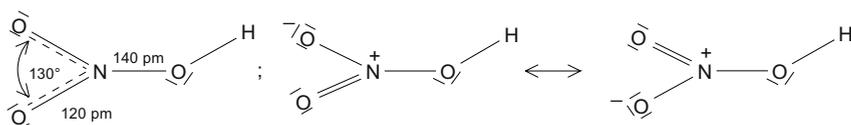
$\text{HNO}_3$  entsteht auch beim Erhitzen von  $\text{NaNO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



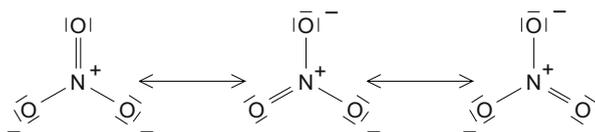
*Verwendung:* Als Scheidewasser zur Trennung von Silber und Gold, zur Herstellung von Nitraten, Kunststoffen, zur Farbstoff-Fabrikation, zum Ätzen von Metallen, zur Herstellung von Schießpulver und Sprengstoffen wie Nitroglycerin, s. hierzu Bd. II. Über die Nitriersäure s. Bd. II.

$\text{NaNO}_3$  (Chilesalpeter) und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sind wichtige Düngemittel.

*Molekülstruktur* von  $\text{HNO}_3$ :



Mesomere Grenzformeln von  $\text{NO}_3^-$

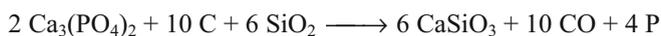


$\text{HNO}_3$  und das  $\text{NO}_3^-$ -Ion sind planar gebaut ( $\text{sp}^2$ -Hybridorbitale am N-Atom).

## Phosphor

*Vorkommen:* Nur in Form von Derivaten der Phosphorsäure, z.B. als  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  in den Knochen, als  $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$  (Apatit), als  $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH},\text{F},\text{Cl})_2$  (Phosphorit), im Zahnschmelz, als Ester im Organismus.

*Herstellung:* Man erhitzt tertiäre Phosphate zusammen mit Koks und Sand ( $\text{SiO}_2$ ) im elektrischen Ofen auf 1300 - 1450°C:



Bei der Kondensation des Phosphordampfes entsteht weißer Phosphor  $\text{P}_4$ .

*Eigenschaften:* Das Element Phosphor kommt in mehreren **monotropen** (einseitig umwandelbaren) Modifikationen vor:

a) **Weißer (gelber, farbloser) Phosphor** ist fest, wachsglänzend, wachsw weich, wasserunlöslich, **in Schwefelkohlenstoff ( $\text{CS}_2$ ) löslich**, Schmp. 44°C. **Er entzündet sich bei etwa 45°C an der Luft von selbst** und verbrennt zu  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ,

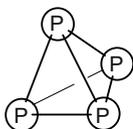


Abb. 150. Struktur von weißem Phosphor

Phosphorpentoxid. **Weißer Phosphor muss daher unter Wasser aufbewahrt werden.** Verwendet wird er in den berühmten Phosphorbrandbomben. Er ist sehr giftig. An feuchter Luft zerfließt er langsam unter Bildung von  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$  (Unterdiphosphorsäure).

Phosphor reagiert mit den meisten Elementen, in lebhafter Reaktion z.B. mit Chlor, Brom und Iod zu den entsprechenden Phosphorhalogeniden.

Im Dampfzustand besteht der weiße Phosphor aus  $\text{P}_4$ -Tetraedern und oberhalb  $800^\circ\text{C}$  aus  $\text{P}_2$ -Teilchen.

**Die  $\sphericalangle$  PPP sind  $60^\circ$**  (gleichseitige Dreiecke). Diese Winkel verursachen eine beträchtliche Ringspannung (Spannungsenergie etwa  $92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Das Zustandekommen der Spannung wird dadurch erklärt, dass an der Bildung der P-P-Bindungen im Wesentlichen nur p-Orbitale beteiligt sind. Die drei p-Orbitale am Phosphoratom bilden aber Winkel von  $90^\circ$  miteinander.

b) **Roter Phosphor** entsteht aus weißem Phosphor durch Erhitzen unter Ausschluss von Sauerstoff auf ca.  $300^\circ\text{C}$ . Das rote Pulver ist **unlöslich in organischen Lösemitteln, ungiftig und schwer entzündlich**. Auch in dieser Modifikation ist jedes P-Atom mit drei anderen P-Atomen verknüpft, es bildet sich jedoch eine mehr oder weniger geordnete Raumnetzstruktur. Der Ordnungsgrad hängt von der thermischen Behandlung ab.

Roter Phosphor findet z.B. bei der Zündholzfabrikation Verwendung. Zusammen mit Glaspulver befindet er sich auf den Reibflächen der Zündholzschachtel. In den Streichholzköpfen befindet sich  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  oder Schwefel (als brennbare Substanz).

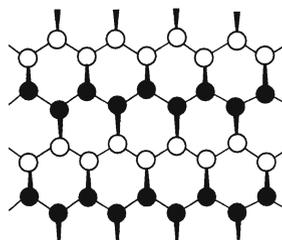
c) **„Violetter Phosphor“, „Hittdorfscher Phosphor“**, entsteht beim längeren Erhitzen von rotem Phosphor auf Temperaturen oberhalb  $550^\circ\text{C}$ . Das kompliziert gebaute, geordnete Schichtengitter hat einen Schmp. von ca.  $620^\circ\text{C}$ . Die Substanz ist unlöslich in  $\text{CS}_2$ .

d) **Schwarzer Phosphor** ist die bis  $550^\circ\text{C}$  **thermodynamisch beständigste Phosphormodifikation**. Alle anderen sind in diesem Temperaturbereich metastabil, d.h. nur beständig, weil die Umwandlungsgeschwindigkeit zu klein ist.

Schwarzer Phosphor entsteht aus dem weißen Phosphor bei hoher Temperatur und sehr hohem Druck, z.B.  $200^\circ\text{C}$  und 12 000 bar. Ohne Druck erhält man ihn durch

**Abb. 151.** Ausschnitt aus dem Gitter des schwarzen Phosphors in der Draufsicht.

● Diese Phosphoratome liegen über der Papierebene.  
○ Diese Phosphoratome liegen unter der Papierebene.  $\angle \text{P-P-P} \approx 100^\circ$



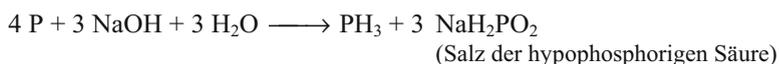
Erhitzen von weißem Phosphor auf  $380^\circ\text{C}$  mit Quecksilber als Katalysator und Impfkristallen aus schwarzem Phosphor. Diese Phosphormodifikation ist **ungiftig, unlöslich, metallisch und leitet den elektrischen Strom**. Das Atomgitter besteht aus Doppelschichten, die parallel übereinander angeordnet sind, wie aus Abb.151 zu ersehen ist.

### Verbindungen

**$\text{PH}_3$ , Monophosphan**, ist ein farbloses, knoblauchartig riechendes, giftiges, brennbares Gas (Sdp.  $-87,7^\circ\text{C}$ ). Der HPH-Winkel beträgt  $93,5^\circ$ . Das freie Elektronenpaar befindet sich daher vornehmlich in einem s-Orbital.  $\text{PH}_3$  ist eine schwache Lewis-Base. Mit HI bildet sich  $\text{PH}_4^+\text{I}^-$ , Phosphoniumiodid.

*Herstellung:*

(1) Durch Kochen von weißem Phosphor mit Alkalilauge:



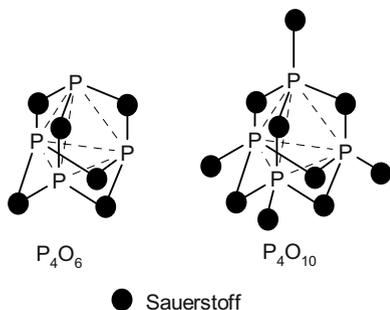
(2) Durch Hydrolyse von Phosphiden wie  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ .

(3) In reiner Form durch Zersetzung von Phosphoniumverbindungen:



$\text{PH}_3$  ist stärker reduzierend und schwächer basisch als  $\text{NH}_3$ . Es reduziert z.B.  $\text{AgNO}_3$  zum Metall. Mit  $\text{O}_2$  bildet sich  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

**$\text{P}_2\text{H}_4$ , Diphosphan**, entsteht bei der Hydrolyse von Phosphiden als Nebenprodukt; Sdp.  $+51,7^\circ\text{C}$ . Es ist selbstentzündlich und zerfällt in  $\text{PH}_3$  und  $(\text{PH})_x$  (gelbe Polymere).

Abb. 152. Struktur von  $P_4O_6$  und  $P_4O_{10}$ 

### Phosphoroxide

$P_4O_6$  entsteht beim Verbrennen von Phosphor bei beschränkter Sauerstoffzufuhr bzw. bei stöchiometrischem Umsatz. Es leitet sich vom  $P_4$ -Tetraeder des weißen Phosphors dadurch ab, dass in jede P–P-Bindung unter Aufweitung des PPP-Winkels ein Sauerstoffatom eingeschoben wird.

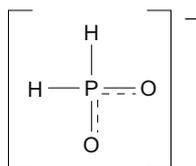
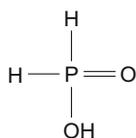
$P_4O_{10}$ , **Phosphorpentoxid**, bildet sich beim Verbrennen von Phosphor im Sauerstoffüberschuss. Seine Molekülstruktur unterscheidet sich von derjenigen des  $P_4O_6$  lediglich dadurch, dass jedes Phosphoratom noch ein Sauerstoffatom erhält, Abb. 152.  $P_4O_{10}$  ist das Anhydrid der Orthophosphorsäure,  $H_3PO_4$ . Es ist sehr hygroskopisch und geht mit Wasser über Zwischenstufen in  $H_3PO_4$  über. Es findet als starkes Trockenmittel vielseitige Verwendung.

### Phosphorsäuren

Phosphor bildet eine Vielzahl von Sauerstoffsäuren: **Orthosäuren**  $H_3PO_n$  ( $n = 2,3,4,5$ ), **Metasäuren**  $(HPO_3)_n$  ( $n = 3$  bis 8), **Polysäuren**  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  und **Thio-**phosphorsäuren.

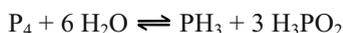
$H_3PO_2$ , **Phosphinsäure** (früher: Hypophosphorige Säure), ist eine einwertige Säure. Zwei H-Atome sind direkt an Phosphor gebunden. Phosphor hat in dieser Verbindung die Oxidationszahl +1. Sie ist ein starkes Reduktionsmittel und reduziert z.B.  $CuSO_4$  zu  $CuH$ , Kupferhydrid! Beim Erwärmen auf ca.  $130^\circ C$  disproportioniert sie in  $PH_3$  und  $H_3PO_3$ . Ihre Salze, die Phosphinate wie  $NaH_2PO_2$ , sind gut wasserlöslich.

Molekülstruktur:



Beachte: Phosphor hat in  $\text{H}_3\text{PO}_2$  eine tetraedrische Umgebung.

Herstellung:

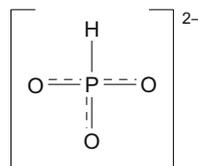
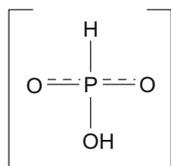
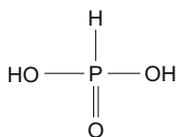


**$\text{H}_3\text{PO}_3$ , Phosphonsäure** (früher Phosphorige Säure): farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Kristalle (Schmp.  $70^\circ\text{C}$ ). Herstellung:



Sie ist ein relativ starkes Reduktionsmittel. Beim Erwärmen disproportioniert sie in  $\text{PH}_3$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ist eine **zweiwertige** Säure, weil ein H-Atom direkt an Phosphor gebunden ist. Dementsprechend kennt man Hydrogenphosphonate wie  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$  und Phosphonate wie  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ .

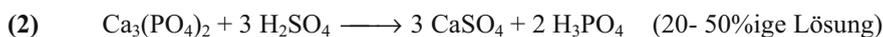
Struktur von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und ihren Anionen:

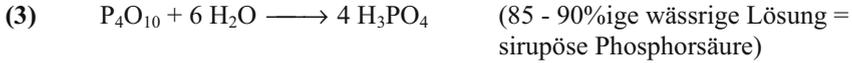


Beachte: Phosphor hat in  $\text{H}_3\text{PO}_3$  eine tetraedrische Umgebung.

**$\text{H}_3\text{PO}_4$ , Orthophosphorsäure**, kurz Phosphorsäure, ist eine **dreiwertige** mittelstarke Säure, s. S. 219. Sie bildet Dihydrogenphosphate (primäre Phosphate), Hydrogenphosphate (sekundäre Phosphate) und Phosphate (tertiäre Phosphate), s. S. 220. Über ihre Verwendung im *Phosphatpuffer* s. S. 228.

Herstellung:

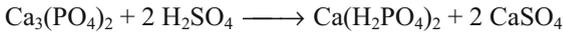




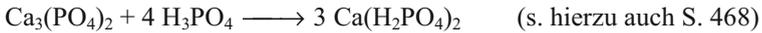
*Eigenschaften:* Reine  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bildet eine farblose, an der Luft zerfließende Kristallmasse, Schmp.  $42^\circ\text{C}$ . Beim Erhitzen bilden sich Polyphosphorsäuren, s. S. 349.

*Verwendung:* Phosphorsäure wird zur Rostumwandlung (Phosphatbildung) benutzt. Phosphorsäure Salze finden als Düngemittel Verwendung.

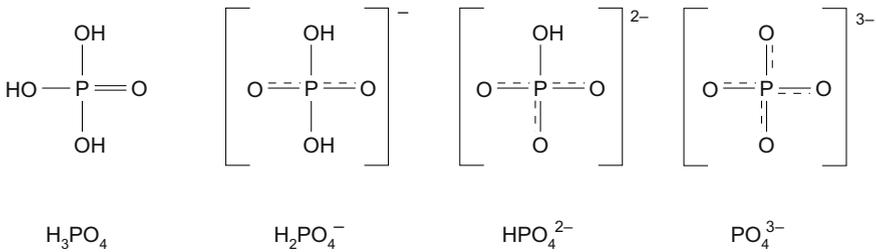
„**Superphosphat**“ ist ein Gemisch aus unlösl.  $\text{CaSO}_4$  und lösl.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .



„**Doppelsuperphosphat**“ entsteht nach der Gleichung:



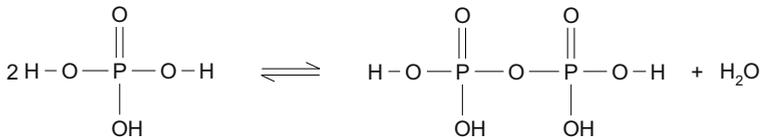
*Molekülstruktur* von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und ihren Anionen:



Im  $\text{PO}_4^{3-}$  sitzt das P-Atom in einem symmetrischen Tetraeder. Alle Bindungen sind gleichartig. Die  $\pi$ -Bindungen sind  $p_\pi$ - $d_\pi$ -Bindungen.

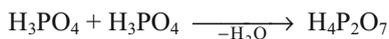
**$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , Diphosphorsäure** (Pyrophosphorsäure), erhält man durch Eindampfen von  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösungen oder durch genau dosierte Hydrolyse von  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Die farblose, glasige Masse (Schmp.  $61^\circ\text{C}$ ) geht mit Wasser in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  über. Sie ist eine vierwertige Säure und bildet Dihydrogendiphosphate, z.B.  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , und Diphosphate (Pyrophosphate), z.B.  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

*Molekülstruktur*



Strukturhinweis: Zwei Tetraeder sind über eine Ecke miteinander verknüpft.

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht durch Kondensation aus zwei Molekülen  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :



Durch Erhitzen von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bzw. von primären Phosphaten bilden sich durch intermolekulare Wasserabspaltung höhere **Polysäuren** ( $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ).

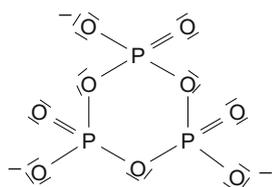
**$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , Natriumtripolyphosphat**, entsteht nach der Gleichung:



Es findet vielfache Verwendung, so bei der Wasserenthärtung, Lebensmittelkonservierung, in Waschmitteln.

Das Polyphosphat  $\text{Na}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 30 - 90$ ) bildet mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen lösliche Komplexe.

**Metaphosphorsäuren** heißen cyclische Verbindungen der Zusammensetzung  $(\text{HPO}_3)_n$  ( $n = 3 - 8$ ). Sie sind relativ starke Säuren. Die Trimetaphosphorsäure bildet einen ebenen Ring; die höhregliedrigen Ringe sind gewellt.



Trimetaphosphat - Ion

$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$  entsteht beim Erhitzen von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  auf  $500^\circ\text{C}$ .

Die **Phosphorsulfide**  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,  $\text{P}_4\text{S}_5$ ,  $\text{P}_4\text{S}_7$  und  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  entstehen beim Zusammenschmelzen von rotem Phosphor und Schwefel. Sie dienen in der organischen Chemie als Schwefelüberträger. Ihre Strukturen kann man formal vom  $\text{P}_4$ -Tetraeder ableiten, vgl. Abb. 153.

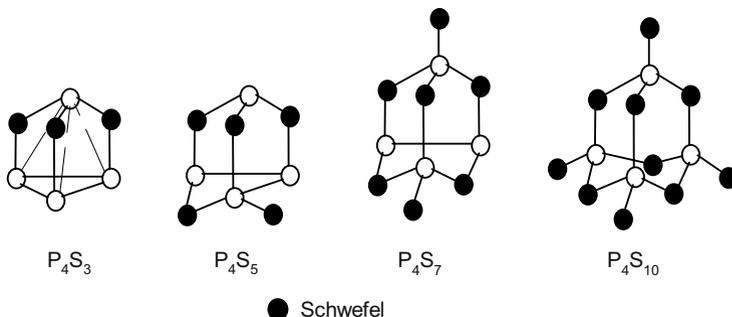


Abb. 153. Phosphorsulfide

## Halogenverbindungen

Man kennt Verbindungen vom Typ  $PX_3$ ,  $PX_5$ ,  $P_2X_4$  und  $POX_3$ ,  $PSX_3$  ( $X = \text{Haloge}$ nen).

$PF_3$  entsteht durch Fluorierung von  $PCl_3$ . Das farblose Gas ist ein starkes Blutgift, da es sich anstelle von  $O_2$  an Hämoglobin anlagert. In Carbonylen kann es das CO vertreten.

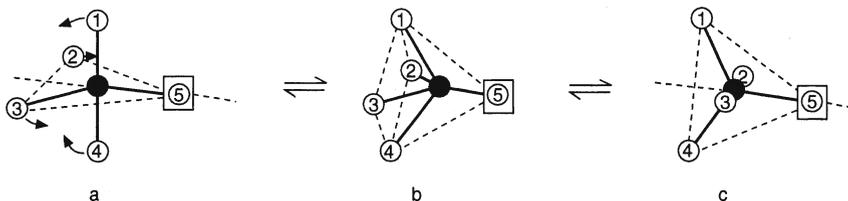
$PF_5$  entsteht durch Fluorierung von  $PF_3$ ,  $PCl_5$  u.a. Es ist ein farbloses, hydrolyseempfindliches Gas und eine starke Lewis-Säure. *Bau*: trigonal-bipyramidal. Es zeigt bei RT als „**nicht starres**“ Molekül intramolekularen Ligandenaustausch, oder besser Ligandenumordnung (= *Pseudorotation*) *Berry* 1960.

### Pseudorotation (Berry-Mechanismus)

In der trigonalen Bipyramide gibt es **zwei** Sätze von äquivalenten Positionen. **Satz 1** besteht aus den beiden axialen (apicalen) (a) Positionen, **Satz 2** aus den drei äquatorialen (e) Positionen.

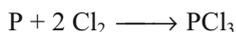
Die Ligandenumordnung erfolgt mit relativ schwachen und einfachen Winkeldeformationsbewegungen. Zwischen den trigonalen Bipyramiden (a) bzw. (c) und der quadratischen Pyramide (b) besteht nur ein geringer Energieunterschied. Die Rotationsfrequenz ist für  $PF_5$ :  $10^5 \cdot s^{-1}$ , die Rotationsbarriere beträgt  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Andere Beispiele für nicht-starre Moleküle:**  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $SF_4$ ,  $IF_5$ ,  $XeF_6$ ,  $IF_7$ ,  $Fe(CO)_5$ .

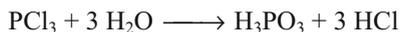


**Abb. 154 a-c.** Intramolekularer Umordnungsprozess = Pseudorotation (a) trigonale Bipyramide (ursprüngliche Anordnung), (b) quadratische Pyramide (Übergangsstufe), (c) trigonale Bipyramide. *Beachte:* Die Position 5 wurde festgehalten

$PCl_3$  bildet sich aus den Elementen:



Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit (Sdp. 75,9°C). Mit Wasser bildet sich phosphorige Säure:



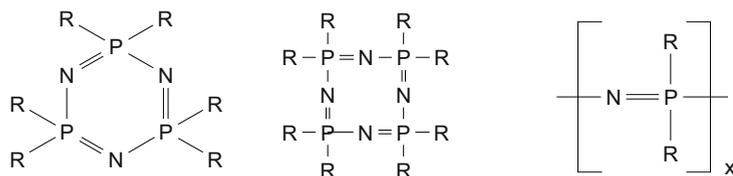
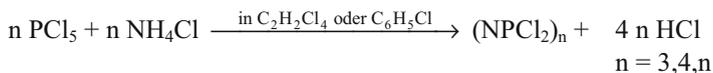
Mit Sauerstoff bzw. Schwefel entsteht  $POCl_3$ , Phosphoroxidchlorid (Phosphorylchlorid), bzw.  $PSCl_3$ , Thiophosphorylchlorid.

$PCl_5$  bildet sich direkt aus den Elementen über  $PCl_3$  als Zwischenstufe. Im festen Zustand ist es ionisch gebaut:  $PCl_4^+PCl_6^-$ . Im Dampfzustand und meist auch in Lösung liegen bipyramidal gebaute  $PCl_5$ -Moleküle vor.  $PCl_5$  sublimiert ab 160°C. Hydrolyse liefert über  $POCl_3$  als Endprodukt  $H_3PO_4$ .  $PCl_5$  wird als Chlorierungsmittel verwendet.

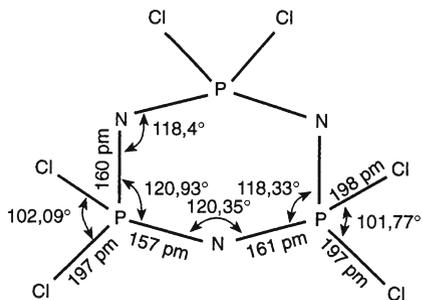
$POCl_3$ , **Phosphoroxidchlorid**, ist eine farblose Flüssigkeit (Sdp.108°C). Es entsteht bei der unvollständigen Hydrolyse von  $PCl_5$ , z.B. mit Oxalsäure  $H_2C_2O_4$ .

### Phosphor-Stickstoff-Verbindungen

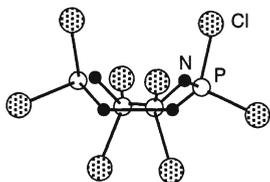
Es gibt eine Vielzahl von Substanzen, die Bindungen zwischen Phosphor- und Stickstoffatomen enthalten. Am längsten bekannt sind die **Phosphazene**. Sie sind cyclische oder kettenförmige Verbindungen mit der  $R_3P=N-$ -Gruppierung. Präparativen Zugang zu den Phosphazenen findet man z.B. über die Reaktion von  $PCl_5$  mit  $NH_4Cl$ :



Formale Darstellung von  $(NPR_2)_n$ -Verbindungen



**Abb. 155.** Bindungsabstände und -winkel in  $[NPCl_2]_3$ . Berechnet: P-N = 180 pm; P=N = 161 pm



**Abb. 156.** Molekülstruktur des  $\text{K}[\text{NPCl}_2]_4$  nach *Hazekamp et al.* (K bedeutet K-Modifikation.)  $\text{P-N} = 166 \text{ pm}$ ;  $\text{NPN-Winkel} = 117^\circ$ ;  $\text{PNP-Winkel} = 123^\circ$

In diesen Verbindungen lassen sich die Chloratome relativ leicht durch eine Vielzahl anderer Atome und Gruppierungen ersetzen, wie z.B. F, Br, SCN,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , OR.

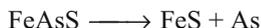
Vielfach sind die Substanzen sehr stabil.  $(\text{NPCl}_2)_3$  z.B. bildet farblose Kristalle (Schmp.  $113^\circ\text{C}$ ). Die Substanz lässt sich sublimieren und destillieren (Sdp.  $256,5^\circ\text{C}$ ).

*Beachte:* In den Phosphazenen ist die  $\text{P=N}$ -Doppelbindung meist nur formal vorhanden. Da das  $\pi$ -Elektronensystem mehr oder weniger stark delokalisiert ist, kann man oft nicht mehr zwischen einer  $\text{P-N}$ -Einfach- und einer  $\text{P=N}$ -Doppelbindung in den Molekülen unterscheiden.

## Arsen

*Vorkommen:* Selten gediegen in Form von grauschwarzen Kristallen als Scherbenkobalt. Mit Schwefel verbunden als  $\text{As}_4\text{S}_4$  (Realgar),  $\text{As}_2\text{S}_3$  (Auripigment), NiAs (Rotnickelkies), FeAsS (Arsenikies).

*Herstellung:* (1) Durch Erhitzen von Arsenikies:



Arsen sublimiert ab.

(2) Durch Reduktion von  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit Kohlenstoff:



*Eigenschaften:* Es gibt mehrere monotrope Modifikationen: „**graues**“ oder metallisches Arsen ist die normal auftretende und stabilste Modifikation; es ist stahlgrau, glänzend und spröde und leitet den elektrischen Strom; es kristallisiert in einem Schichtengitter. Die gewellten Schichten bestehen aus verknüpften Sechsecken.

Beim Abschrecken von As-Dampf mit flüssiger Luft entsteht nichtmetallisches **gelbes Arsen**,  $\text{As}_4$ . Es ähnelt in seiner Struktur dem weißen Phosphor, ist jedoch instabiler als dieser.

„**Schwarzes**“ **Arsen** entspricht dem schwarzen Phosphor.

An der Luft verbrennt Arsen zu  $\text{As}_2\text{O}_3$ . In Chloratmosphäre entzündet es sich unter Bildung von  $\text{AsCl}_3$ . Mit Metallen bildet es Arsenide.

## Verbindungen

$\text{AsH}_3$  ist ein farbloses, nach Knoblauch riechendes, sehr giftiges Gas. Es verbrennt mit fahler Flamme zu  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . In der Hitze zerfällt es in die Elemente. Leitet man das entstehende Gasmisch auf kalte Flächen, scheidet sich ein schwarzer Belag von metallischem Arsen ab (Arsenspiegel, *Marshsche Probe*).

*Herstellung:* Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff (z.B. aus Zink und Salzsäure) auf lösliche Arsenverbindungen.

## Sauerstoffverbindungen

Alle Oxide und Säuren sind feste weiße Stoffe.

$(\text{As}_2\text{O}_3)_x$ , **Arsentrioxid**, Arsenik, ist ein sehr giftiges, in Wasser sehr wenig lösliches weißes Pulver oder eine glasige Masse. Die kubische Modifikation ist aus  $\text{As}_4\text{O}_6$ -Molekülen aufgebaut. Die monokline Modifikation ist hochmolekular und besteht aus gewellten Schichten.

*Herstellung:* Durch Verbrennung von Arsen mit Sauerstoff.

*Verwendung:* Zur Schädlingsbekämpfung, zum Konservieren von Tierpräparaten und Häuten, zur Glasfabrikation usw.

$\text{As}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{As}_4\text{O}_{10}$  entsteht durch Erhitzen (Entwässern) von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , Arsensäure, als weiße glasige Masse.

$\text{H}_3\text{AsO}_3$ , **Arsenige Säure**, ist im freien Zustand unbekannt. Ihre wässrige Lösung entsteht beim Lösen von  $\text{As}_2\text{O}_3$  in Wasser. Sie ist eine schwache Säure ( $\text{pK}_s = 9,23$ ) und wirkt je nach Reaktionspartner reduzierend oder oxidierend. Ihre Salze heißen *Arsenite*. Die Alkali- und Erdalkalisalze leiten sich von der Metaform ab:  $\text{KAsO}_2$ . Schwermetallsalze kennt man von der Orthoform:  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ .

$\text{H}_3\text{AsO}_4$ , **Arsensäure**, entsteht beim Erhitzen von Arsen oder  $\text{As}_2\text{O}_3$  in konz.  $\text{HNO}_3$  in Form von zerfließenden, weißen Kristallen. Gegenüber geeigneten Reaktionspartnern kann sie als Oxidationsmittel wirken. Verwendung fanden sie und ihre Salze, die Arsenate, als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Arsensäure ist eine dreiwertige mittelstarke Säure. Dementsprechend gibt es drei Typen von Salzen: z.B.  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HAsO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{AsO}_4$ .

### Halogenverbindungen

$AsF_3$ , farblose Flüssigkeit, z.B. aus  $As_2O_3$  mit HF.

$AsCl_3$ , farblose Flüssigkeit, aus den Elementen oder  $As_2O_3$  mit HCl.

$AsI_3$ , rote Kristalle.

$AsF_5$ , u.a. aus den Elementen als farbloses Gas.

Alle Arsenhalogenverbindungen sind Lewis-Säuren.

### Schwefelverbindungen

$As_2S_3$  bzw.  $As_4S_6$  kommt in der Natur als Auripigment vor. Es bildet sich beim Einleiten von  $H_2S$  in saure Lösungen von As(III)-Substanzen. Es ist löslich in  $Na_2S$  zu  $Na_3AsS_3$ , Natrium-thioarsenit.

$As_4S_4$ , **Realgar**, bildet sich beim Verschmelzen der Elemente im richtigen stöchiometrischen Verhältnis. Seine Struktur ähnelt der des  $S_4N_4$ , s. S. 374.

$As_2S_5$  bzw.  $As_4S_{10}$  erhält man als gelben Niederschlag durch Einleiten von  $H_2S$  in saure Lösungen von As(V)-Verbindungen. In  $Na_2S$  z.B. ist es löslich zu  $Na_3AsS_4$ , Natrium-thioarsenat.

## Antimon

**Vorkommen:** vor allem als  $Sb_2S_3$  (Grauspießglanz), in geringen Mengen gediegen und als  $Sb_2O_3$  (Weißspießglanz).

**Herstellung: (1.) Durch Röstreduktionsarbeit:**



Das Oxid wird mit Kohlenstoff reduziert.

**(2.) Niederschlagsarbeit:** Durch Verschmelzen mit Eisen wird Antimon in den metallischen Zustand übergeführt:



**Eigenschaften:** Von Antimon kennt man mehrere monotrope Modifikationen. Das „**graue**“, **metallische** Antimon ist ein grauweißes, glänzendes, sprödes Metall. Es kristallisiert in einem Schichtengitter, vgl. As, und ist ein guter elektrischer Leiter. „**Schwarzes**“, **nichtmetallisches** Antimon entsteht durch Aufdampfen von Antimon auf kalte Flächen.

Antimon verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu  $Sb_2O_3$ . Mit  $Cl_2$  reagiert es unter Aufglühen zu  $SbCl_3$  und  $SbCl_5$ .

**Verwendung** findet es als Legierungsbestandteil: mit Blei als Letternmetall, Hartblei, Lagermetalle. Mit Zinn als Britanniametall, Lagermetalle usw.

## Verbindungen

***SbH<sub>3</sub>***, *Antimonwasserstoff*, *Monostiban*, ist ein farbloses, giftiges Gas. Die Herstellung und Eigenschaften der endothermen Verbindung sind denen des AsH<sub>3</sub> ähnlich.

***SbCl<sub>3</sub>***, *Antimontrichlorid*, ist eine weiße, kristallinische Masse (Antimonbutter). Sie lässt sich sublimieren und aus Lösemitteln schön kristallin erhalten. Mit Wasser bilden sich basische Chloride (Oxidchloride), z.B. SbOCl.

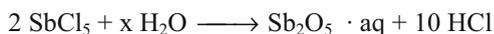
***SbCl<sub>5</sub>***, *Antimonpentachlorid*, entsteht aus SbCl<sub>3</sub> durch Oxidation mit Chlor. Es ist eine gelbe, stark hydrolyseempfindliche Flüssigkeit (Schmp. 3,8°C). In allen drei Aggregatzuständen ist die Molekülstruktur eine trigonale Bipyramide. Es ist eine starke Lewis-Säure und bildet zahlreiche Komplexe mit der Koordinationszahl 6, z.B. [SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. SbCl<sub>5</sub> findet als Chlorierungsmittel in der organischen Chemie Verwendung.

*Antimonoxide* sind Säure- und Basen-Anhydride, denn sie bilden sowohl mit starken Säuren als auch mit starken Basen Salze, die *Antimonite* und die *Antimonate*. Alle Oxide und Säuren sind feste, weiße Substanzen.

***(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>*** entsteht beim Verbrennen von Antimon mit Sauerstoff als weißes Pulver. Im Dampf und in der kubischen Modifikation liegen Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Moleküle vor, welche wie P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> gebaut sind. Die rhombische Modifikation besteht aus hochpolymeren Bandmolekülen. Der Umwandlungspunkt liegt bei 570°C.

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> löst sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder konz. HNO<sub>3</sub> unter Bildung von Sb<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bzw. Sb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. In Laugen entstehen Salze der Antimonigen Säure, HSbO<sub>2</sub> bzw. HSb(OH)<sub>4</sub> (Meta- und Orthoform).

***Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*** ist das Anhydrid der „Antimonsäure“ Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · aq



Es ist ein gelbliches Pulver.

***SbO<sub>2</sub>***, *Antimondioxid*, bzw. ***Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*** *Antimontetroxid*, bildet sich aus Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beim Erhitzen auf Temperaturen über 800°C als ein weißes, wasserunlösliches Pulver. Es ist ein Antimon(III,V)-oxid Sb(III)[Sb(V)O<sub>4</sub>].

***H[Sb(OH)<sub>6</sub>]***, *Antimon(V)-Säure*, ist eine mittelstarke, oxidierend wirkende Säure. Ein Beispiel für ihre Salze ist K[Sb(OH)<sub>6</sub>] (Kaliumhexahydroxoantimonat(V)).

***Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>*** bzw. ***Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>*** entstehen als orangerote Niederschläge beim Einleiten von H<sub>2</sub>S in saure Lösungen von Sb(III)- bzw. Sb(V)-Substanzen. Sie bilden sich auch beim Zusammenschmelzen der Elemente. Eine graue Modifikation von Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Grauspießglanz) erhält man beim Erhitzen der orangeroten Modifikation unter Luftabschluss (Bandstruktur). Beide Sulfide lösen sich in S<sup>2-</sup>-haltiger Lösung als Thioantimonit SbS<sub>3</sub><sup>3-</sup> bzw. Thioantimonat SbS<sub>4</sub><sup>3-</sup>

## Bismut (früher Wismut)

*Vorkommen:* meist gediegen, als  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Bismutglanz) und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Bismutocker).

*Herstellung:* Rösten von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ :



und anschließender Reduktion von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ :



*Eigenschaften:* glänzendes, sprödes, rötlich-weißes Metall. Es dehnt sich beim Erkalten aus! Bi ist löslich in  $\text{HNO}_3$  und verbrennt an der Luft zu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Bismut kristallisiert in einem Schichtengitter, s. As.

*Verwendung:* als Legierungsbestandteil: **Woodsches Metall** enthält Bi, Cd, Sn, Pb und schmilzt bei  $62^\circ\text{C}$  **Rose's Metall** besteht aus Bi, Sn, Pb (Schmp.  $94^\circ\text{C}$ ). Diese Legierungen finden z.B. bei Sprinkleranlagen Verwendung.

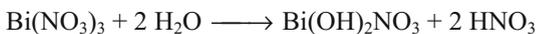
### Verbindungen

*Beachte:* Alle Bismutsalze werden durch Wasser hydrolytisch gespalten, wobei basische Salze entstehen.

$\text{BiCl}_3$  bildet sich als weiße Kristallmasse aus Bi und  $\text{Cl}_2$ . Mit Wasser entsteht  $\text{BiOCl}$ .

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  entsteht als gelbes Pulver durch Rösten von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  oder beim Verbrennen von Bi an der Luft. Es ist löslich in Säuren und unlöslich in Laugen. Es ist ein ausgesprochen basisches Oxid.

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  bildet sich beim Auflösen von Bi in  $\text{HNO}_3$ . Beim Versetzen mit Wasser bildet sich basisches Bismutnitrat:



$\text{BiF}_3$ , weißes wasserunlösliches Pulver.

$\text{BiBr}_3$ , gelbe Kristalle.

$\text{BiI}_3$  bildet schwarze bis braune glänzende Kristallblättchen.

Diese Substanzen entstehen u.a. beim Auflösen von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in den betreffenden Halogenwasserstoffsäuren.

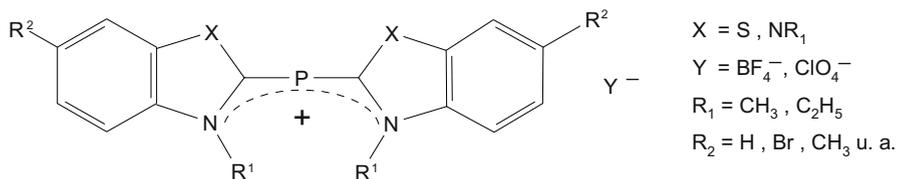
**Bi(V)-Verbindungen** erhält man aus Bi(III)-Verbindungen durch Oxidation mit starken Oxidationsmitteln bei Anwesenheit von Alkalilaugen in Form von „Bismutaten“ wie  $\text{KBiO}_3$ , den Salzen einer nicht bekannten Säure.

Bismut(V)-Verbindungen sind starke Oxidationsmittel.

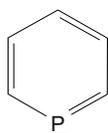
*Verwendung:* Bismutverbindungen wirken örtlich entzündungshemmend und anti-septisch, sie finden daher medizinische Anwendung.

### Ausnahmen von der Doppelbindungsregel

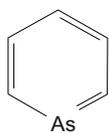
Die Elemente der V. Hauptgruppe liefern einige schöne Beispiele für Ausnahmen von der Doppelbindungsregel. Die erste stabile Verbindung mit Phosphor-Kohlenstoff-p $\pi$ -p $\pi$ -Bindungen wurde 1964 hergestellt:



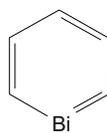
**Phosphabenzol** und **Arsabenzol** sind farblose, sehr reaktive Substanzen. Das **Bismutabenzol** ist nur in Lösung stabil.



Phosphabenzol



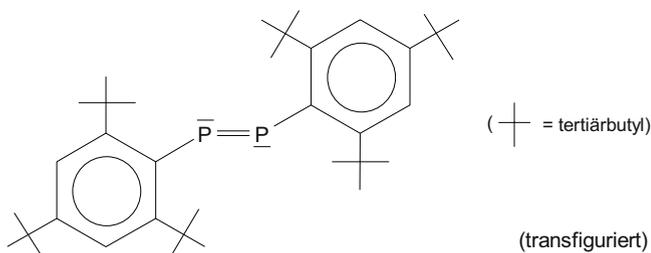
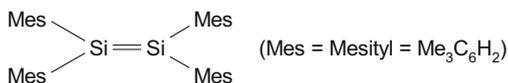
Arsabenzol



Bismutabenzol

Bekannt sind auch Verbindungen mit  $S=C-(3p-2p)\pi$ ,  $Te=C-(5p-2p)\pi$ ,  $Sb=C-(5p-2p)\pi$  oder  $Bi=C-(6p-2p)\pi$ -Bindungen.

Im Tetramesityldisilen ist die  $-Si=Si-$  (3p-3p) $\pi$ -Bindung durch die sperrigen Mes-Reste „einbetoniert“. Dies gilt auch für die nachfolgende Phosphor- und die analoge Arsen-Verbindung:

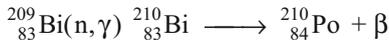


Eine C-P-Dreifachbindung liegt z.B. vor in  $(CH_3)_3Si-C\equiv P$ .

## Chalkogene (O, S, Se, Te, Po)

Die Elemente der VI. Hauptgruppe heißen Chalkogene (Erzbildner). Sie haben alle in ihrer Valenzschale die Elektronenkonfiguration  $s^2p^4$ . Aus Tabelle 30 geht hervor, dass der Atomradius vom Sauerstoff zum Schwefel sprunghaft ansteigt, während die Unterschiede zwischen den nachfolgenden Elementen geringer sind. Sauerstoff ist nach Fluor das elektronegativste Element. In seinen Verbindungen hat Sauerstoff mit zwei Ausnahmen die Oxidationszahl  $-2$ . *Ausnahmen:* Positive Oxidationszahlen hat Sauerstoff in den Sauerstoff-Fluoriden und im  $O_2^+$  (Dioxygenyl-Kation) im  $O_2[PtF_6]$ ; in Peroxiden wie  $H_2O_2$  hat Sauerstoff die Oxidationszahl  $-1$ . **Für Sauerstoff gilt die Oktettregel streng.** Die anderen Chalkogene kommen in den Oxidationsstufen  $-2$  bis  $+6$  vor. Bei ihnen wird die Beteiligung von d-Orbitalen bei der Bindungsbildung diskutiert.

Der Metallcharakter nimmt — wie in allen vorangehenden Gruppen — von oben nach unten in der Gruppe zu. Sauerstoff und Schwefel sind typische Nichtmetalle. Von Se und Te kennt man nichtmetallische und metallische Modifikationen. Polonium ist ein Metall. Es ist ein radioaktives Zerfallsprodukt der Uran- und Protactinium-Zerfallsreihe. Im Kernreaktor entsteht es aus Bismut:



### Sauerstoff

*Vorkommen:* Sauerstoff ist mit ca. 50 % das häufigste Element der Erdrinde. Die Luft besteht zu 20,9 Volumenanteilen (%) aus Sauerstoff. Gebunden kommt Sauerstoff vor z.B. im Wasser und fast allen mineralischen und organischen Stoffen.

*Gewinnung:* (1) **Technisch durch fraktionierte Destillation von flüssiger Luft (Linde-Verfahren).** Da Sauerstoff mit  $-183^\circ\text{C}$  einen höheren Siedepunkt hat als Stickstoff mit  $-196^\circ\text{C}$ , bleibt nach dem Abdampfen des Stickstoffs Sauerstoff als blassblaue Flüssigkeit zurück.

(2) Durch Elektrolyse von angesäuertem (leitend gemachtem) Wasser.

(3) Durch Erhitzen von Bariumperoxid  $BaO_2$  auf ca.  $800^\circ\text{C}$ .

**Tabelle 30.** Eigenschaften der Chalkogene

Element	Sauerstoff	Schwefel	Selen	Tellur	Polonium
Elektronenkonfiguration	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>
Schmp. [°C]	-219	113 <sup>a</sup>	217 <sup>b</sup>	450	254
Sdp. [°C]	-183	445	685 <sup>b</sup>	990	962
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	1310	1000	940	870	810
Atomradius [pm] (kovalent)	66	104	114	132	
Ionenradius [pm] (E <sup>2-</sup> )	146	190	202	222	
Elektronegativität	3,5	2,5	2,4	2,1	2,0
Metallischer Charakter	→ zunehmend				
Allgemeine Reaktionsfähigkeit	→ abnehmend				
Salzcharakter der Halogenide	→ zunehmend				
Affinität zu elektropositiven Elementen	→ abnehmend				
Affinität zu elektronegativen Elementen	→ zunehmend				

<sup>a</sup> α-S<sup>b</sup> graues Se

### *Eigenschaften und Verwendung*

Von dem Element Sauerstoff gibt es zwei Modifikationen: den molekularen Sauerstoff  $O_2$  und das Ozon  $O_3$ .

**Sauerstoff,  $O_2$ ,** ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas, das in Wasser wenig löslich ist. Mit Ausnahme der leichten Edelgase verbindet sich Sauerstoff mit allen Elementen, meist in direkter Reaktion. Sauerstoff ist für das Leben unentbehrlich. Für die Technik ist er ein wichtiges Oxidationsmittel und findet Verwendung z.B. bei der Oxidation von Sulfiden („Rösten“), bei der Stahlerzeugung, der Herstellung von Salpetersäure, der Herstellung von Schwefelsäure usw.

Reiner Sauerstoff ist in flüssiger Form in blauen Stahlflaschen („Bomben“) mit 150 bar im Handel.

Das  $O_2$ -Molekül ist ein **Diradikal**, denn es enthält zwei ungepaarte Elektronen. Diese Elektronen sind auch der Grund für die blaue Farbe von flüssigem Sauerstoff und den Paramagnetismus. Die Elektronenstruktur des Sauerstoffmoleküls lässt sich mit der MO-Theorie plausibel machen: Abb. 157 zeigt das MO-Diagramm des Sauerstoffmoleküls. Hierbei gibt es keine Wechselwirkung zwischen den 2s- und 2p-AO, weil der Energieunterschied — im Gegensatz zum  $N_2$  — zu groß ist, s. S. 333.

Man sieht: Die beiden ungepaarten Elektronen befinden sich in den beiden entarteten antibindenden MO (= „Triplett-Sauerstoff“, abgekürzt:  $^3O_2$ ). Durch spez. Aktivatoren wie z.B. Enzymkomplexe mit bestimmten Metallatomen (Cytochrom, Hämoglobin) oder bei Anregung durch Licht entsteht der aggressive diamagnetische „Singulett-Sauerstoff“, abgekürzt:  $^1O_2$  (Lebensdauer ca.  $10^{-4}$  s).

Ein zweiter „Singulett-Sauerstoff“ mit jeweils einem Elektron mit antiparallelem Spin in beiden entarteten Orbitalen hat eine Lebensdauer von nur  $10^{-9}$  s.

Im  $^1O_2$  sind beide Valenzelektronen in einem der beiden  $\pi^*$ -MO gepaart.

Eine einfache präparative Methode für  $^1O_2$  bietet die Reaktion von  $H_2O_2$  und Hypochloriger Säure HOCl.

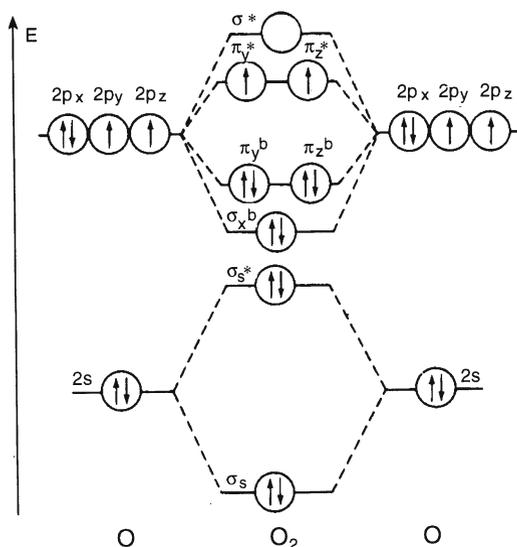
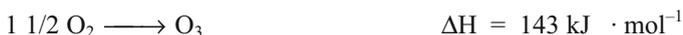
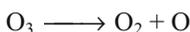


Abb. 157. MO-Energiediagramm für  $O_2$  (s. hierzu S. 310).  $(\sigma_s^b)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_x^b)^2(\pi_{y,z}^b)^4(\pi_y^*)^1(\pi_z^*)^1$ . Für  $F_2$  ergibt sich ein analoges MO-Diagramm

**$O_3$ , Ozon**, bildet sich in der Atmosphäre z.B. bei der Entladung von Blitzen und durch Einwirkung von UV-Strahlen auf  $O_2$ -Moleküle. Die technische Herstellung erfolgt in Ozonisatoren aus  $O_2$  durch stille elektrische Entladungen.

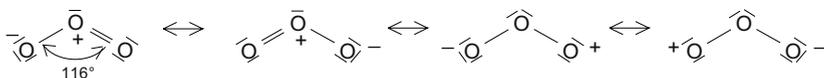


*Eigenschaften und Verwendung:* Ozon ist energiereicher als  $O_2$  und im flüssigen Zustand ebenfalls blau. Es zerfällt leicht in molekularen und atomaren Sauerstoff:



Ozon ist ein starkes Oxidationsmittel. Es zerstört Farbstoffe (Bleichwirkung) und dient zur Abtötung von Mikroorganismen ( $E^0_{O_2/O_3} = 1,9 \text{ V}$ ).

In der Erdatmosphäre dient es als Lichtfilter, weil es langwellige UV-Strahlung ( $< 310 \text{ nm}$ ) absorbiert.



O-O-Abstand = 128 pm

### Sauerstoffverbindungen

Die Verbindungen von Sauerstoff mit anderen Elementen werden, soweit sie wichtig sind, bei den entsprechenden Elementen besprochen. Hier folgen nur einige spezielle Substanzen.

**$H_2O$ , Wasser**, nimmt in der Chemie einen zentralen Platz ein. Dementsprechend sind seine physikalischen und chemischen Eigenschaften an vielen Stellen dieses Buches zu finden. So werden z.B. die Eigendissoziation des Wassers auf S. 212 besprochen, Wasserstoffbrückenbindungen und im Zusammenhang damit Schmelz- und Siedepunkt S. 113, der Bau, Dipolmoment und Dielektrizitätskonstante S. 171, das Zustandsdiagramm S. 167, das Lösungsvermögen S. 172, die Wasserhärte S. 291, 292.

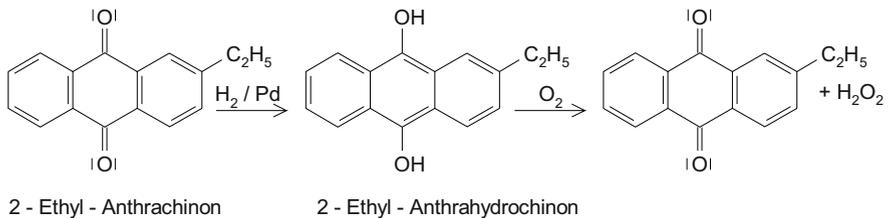
**Natürliches Wasser ist nicht rein.** Es enthält gelöste Salze und kann mit Hilfe von Ionenaustauschern oder durch Destillieren in Quarzgefäßen von seinen Verunreinigungen befreit werden (Entmineralisieren).

Reines Wasser ist farb- und geruchlos, Schmp.  $0^\circ\text{C}$ , Sdp.  $100^\circ\text{C}$ , und hat bei  $4^\circ\text{C}$  seine größte Dichte. Beim Übergang in den festen Zustand (Eis) erfolgt eine Volumenzunahme von 10 %. Eis ist leichter (weniger dicht) als flüssiges Wasser! Bei höheren Temperaturen wirkt Wasser oxidierend: Wasserdampf besitzt erhebliche Korrosionswirkung.

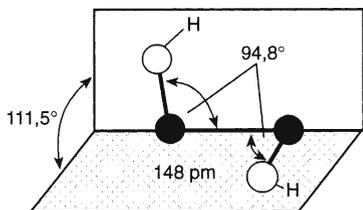
Wasser ist die Grundvoraussetzung für Leben, wie wir es kennen. Anschaulich machen dies auch die Bemühungen bei der Suche nach Wasser auf dem Mars.

**$H_2O_2$ , Wasserstoffperoxid**, entsteht durch Oxidation von Wasserstoff und Wasser oder durch Reduktion von Sauerstoff.

**Herstellung: (1)** Über **Anthrachinonderivate** und Aceton/Isopropanol im Kreisprozess:



**(2)** Durch anodische Oxidation von z.B. 50%iger  $H_2SO_4$ . Es bildet sich Peroxodischwefelsäure  $H_2S_2O_8$ . Ihre Hydrolyse liefert  $H_2O_2$ .

Abb. 158. Struktur von  $\text{H}_2\text{O}_2$ **(3) Zersetzung von  $\text{BaO}_2$ :**

Durch Entfernen von Wasser unter sehr schonenden Bedingungen erhält man konzentrierte Lösungen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder auch wasserfreies  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 30 %iges  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist als „Perhydrol“ im Handel.

*Eigenschaften:* Wasserfrei ist  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine klare, viskose Flüssigkeit, die sich bisweilen explosionsartig in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  zersetzt. Durch Metalloxide wie  $\text{MnO}_2$  wird der Zerfall katalysiert.  $\text{H}_2\text{O}_2$  wirkt im Allgemeinen oxidierend, ist aber gegenüber stärkeren Oxidationsmitteln wie  $\text{KMnO}_4$  ein Reduktionsmittel.



$\text{H}_2\text{O}_2$  ist eine schwache Säure,  $\text{p}K_S = 11,62$ . Mit einigen Metallen bildet sie Peroxide, z.B.  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ .

Diese „echten“ Peroxide enthalten die Peroxo-Gruppierung  $-\overline{\text{O}}-\overline{\text{O}}-$

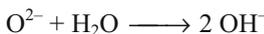
*Verwendung* findet  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel, zum Bleichen, als Desinfektionsmittel usw.

Alkali- und Erdalkaliperoxide sind ionisch gebaute Peroxide. Sie enthalten  $\text{O}_2^{2-}$ -Ionen im Gitter.

**Oxide**

Die Oxide zahlreicher Elemente werden bei den entsprechenden Elementen besprochen. Hier sollen nur einige allgemeine Betrachtungen angestellt werden.

**Salzartig gebaute Oxide** bilden sich mit den Elementen der I. und II. Hauptgruppe. In den Ionengittern existieren  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Diese Oxide heißen auch **basische Oxide** und **Basenanhydride**, weil sie bei der Reaktion mit Wasser Hydroxyl-Ionen bilden:



Alkalioxide lösen sich in Wasser. Die anderen salzartigen Oxide lösen sich nur in Säuren.

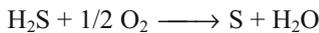
Man kennt auch *amphotere Oxide* wie ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sie lösen sich sowohl in Säuren als auch in Laugen.

Oxide mit überwiegend *kovalenten* Bindungsanteilen sind die Oxide der Nichtmetalle und mancher Schwermetalle, z.B. CrO<sub>3</sub>. Mit Wasser bilden sie Sauerstoffsäuren. Es sind daher *saure Oxide* und *Säureanhydride*.

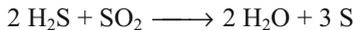
## Schwefel

*Vorkommen:* frei (gediegen) z.B. in Sizilien und Kalifornien; gebunden als Metallsulfid: Schwefelkies FeS<sub>2</sub>, Zinkblende ZnS, Bleiglanz PbS, Gips CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, als Zersetzungsprodukt in der Kohle und im Eiweiß. Im Erdgas als H<sub>2</sub>S und in Vulkangasen als SO<sub>2</sub>.

*Gewinnung:* Durch Ausschmelzen aus vulkanischem Gestein; aus unterirdischen Lagerstätten mit überhitztem Wasserdampf und Hochdrücken des flüssigen Schwefels mit Druckluft (**Frasch-Verfahren**); durch Verbrennen von H<sub>2</sub>S bei beschränkter Luftzufuhr mit Bauxit als Katalysator (**Claus-Prozess**):



durch eine *Symproportionierungsreaktion* aus H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub>:



Schwefel fällt auch als Nebenprodukt beim Entschwefeln von Kohle an.

*Eigenschaften:* Schwefel kommt in vielen Modifikationen vor. Die Schwefelatome lagern sich zu Ketten oder Ringen zusammen. Die Atombindungen entstehen vornehmlich durch Überlappung von p-Orbitalen. Dies führt zur Ausbildung von **Zickzack-Ketten**. Unter normalen Bedingungen beständig ist nur der **achtgliedrige**, kronenförmige *cyclo-Octaschwefel S<sub>8</sub>* (Abb. 159). Er ist wasserunlöslich, jedoch löslich in Schwefelkohlenstoff CS<sub>2</sub> und bei Raumtemperatur „schwefelgelb“. Dieser *rhombische α-Schwefel* wandelt sich bei 95,6°C reversibel in den ebenfalls achtgliedrigen *monoklinen β-Schwefel* um. Solche Modifikationen heißen *enantiotrop* (wechselseitig umwandelbar).

Bei etwa 119°C geht der feste Schwefel in eine hellgelbe, dünnflüssige Schmelze über. Die Schmelze erstarrt erst bei 114 - 115°C. Ursache für diese Erscheinung ist die teilweise Zersetzung der Achtringe beim Schmelzen. Die Zersetzungsprodukte (Ringe, Ketten) verursachen die Depression.

Bei ca. 160°C wird flüssiger Schwefel schlagartig **viskos**. Man nimmt an, dass in diesem Produkt riesige Makromoleküle (Ketten und Ringe) vorliegen. Die Viskosität nimmt bei weiterem Erhitzen wieder ab; am Siedepunkt von 444,6°C liegt wieder eine dünnflüssige Schmelze vor.

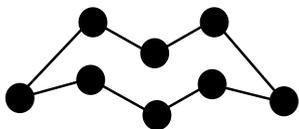


Abb. 159. Achtgliedriger Ring aus S-Atomen

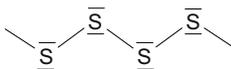


Abb. 160. Zweidimensionale Darstellung mit den freien Elektronenpaaren an den Schwefelatomen. Diese sind dafür verantwortlich, dass die Schwefelketten nicht eben sind. Es entsteht ein Diederwinkel zwischen jeweils drei von vier S-Atomen eines Kettenabschnitts

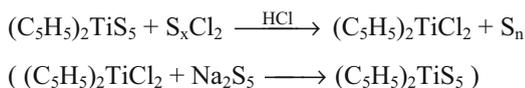
**Schwefeldampf** enthält — in Abhängigkeit von Temperatur und Druck — alle denkbaren Bruchstücke von  $S_8$ . **Blaues  $S_2$  ist ein Diradikal.**

*cyclo-Hexaschwefel*,  $S_6$ , entsteht beim Ansäuern wässriger Thiosulfat-Lösungen. Die orangeroten Kristalle zersetzen sich ab  $50^\circ\text{C}$ .  $S_6$  liegt in der Sesselform vor und besitzt eine hohe Ringspannung.

Weitere Modifikationen enthalten  $S_7$ -,  $S_9$ -,  $S_{10}$ -,  $S_{11}$ -,  $S_{12}$ -,  $S_{18}$  oder  $S_{20}$ -Ringe.

$S_6$ ,  $S_{12}$  und  $S_{18}$  entstehen aus Polysulfanen,  $H_2S_x$ , und Chlorsulfanen,  $Cl_2S_y$ , unter HCl-Abspaltung.  $S_{12}$  (Schmp.  $148^\circ\text{C}$ ) und  $S_{18}$  (Schmp.  $126^\circ\text{C}$ ) sind hellgelbe kristalline Substanzen.

Modifikationen mit *ungeradzahligen* Schwefelringen ( $S_7$ ,  $S_9$ ,  $S_{11}$ ) erhält man auf folgende Weise:



Den sog. *plastischen Schwefel* erhält man durch schnelles Abkühlen (Abschrecken) der Schmelze. Gießt man die Schmelze in einem dünnen Strahl in Eiswasser, bilden sich lange Fasern. Diese lassen sich unter Wasser strecken und zeigen einen helixförmigen Aufbau. Dieser sog. *catena-Schwefel* ist unlöslich in  $CS_2$ . Er wandelt sich langsam in  $\alpha$ -Schwefel um.

*Verwendung* findet Schwefel z.B. zum Vulkanisieren von Kautschuk, zur Herstellung von Zündhölzern, Schießpulver, bei der Schädlingsbekämpfung.

## Verbindungen

Schwefel ist sehr reaktionsfreudig. Bei höheren Temperaturen geht er mit den meisten Elementen Verbindungen ein.

Verbindungen von Schwefel mit Metallen und auch einigen Nichtmetallen heißen **Sulfide**, z.B. Na<sub>2</sub>S Natriumsulfid, PbS Bleisulfid, P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> Phosphortrisulfid. Natürlich vorkommende Sulfide nennt man entsprechend ihrem Aussehen Kiese, Glanze oder Blenden.

**H<sub>2</sub>S, Schwefelwasserstoff**, ist im Erdgas und in vulkanischen Gasen enthalten und entsteht beim Faulen von Eiweiß. *Herstellung*: Durch Erhitzen von Schwefel mit Wasserstoff und durch Einwirkung von Säuren auf bestimmte Sulfide, z.B.



*Eigenschaften*: farbloses, wasserlösliches Gas; stinkt nach faulen Eiern. Es verbrennt an der Luft zu SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Bei Sauerstoffmangel entsteht Schwefel.

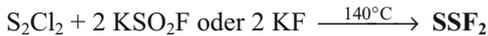
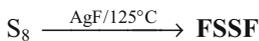
H<sub>2</sub>S ist ein starkes Reduktionsmittel und eine schwache zweiwertige Säure. Sie bildet demzufolge zwei Reihen von Salzen: normale Sulfide wie z.B. Na<sub>2</sub>S, Natriumsulfid, und Hydrogensulfide wie NaHS. Schwermetallsulfide haben meist charakteristische Farben und oft auch sehr kleine Löslichkeitsprodukte, z.B.  $c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 10^{-54} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ . H<sub>2</sub>S wird daher in der analytischen Chemie als Gruppenreagens verwendet.

**H<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, Polysulfane**, entstehen z.B. beim Eintragen von Alkalipolysulfiden (aus Alkalisulfid + S<sub>8</sub>) in kalte überschüssige konz. Salzsäure. Sie sind extrem empfindlich gegenüber OH<sup>-</sup>-Ionen.

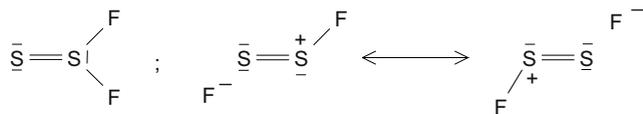
### Halogenverbindungen

**Schwefelfluoride**: (SF<sub>2</sub>), S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, SF<sub>6</sub>.

**S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, Difluordisulfan**, ist ein farbloses Gas. Es gibt zwei Strukturisomere:



F–S–S–F setzt sich bei –50°C und Anwesenheit von NaF mit S=SF<sub>2</sub> ins Gleichgewicht. Oberhalb 0°C liegt nur SSF<sub>2</sub> vor.



**SF<sub>4</sub>** ist ein spezifisches Fluorierungsmittel für Carbonylgruppen. Es bildet sich z.B. nach folgender Gleichung:



Die Molekülstruktur des  $\text{SF}_4$  (Abb. 162 a) lässt sich von der trigonalen Bipyramide ableiten. Eine der drei äquatorialen Positionen wird dabei von einem freien Elektronenpaar des Schwefels besetzt.

Da dieses nur unter dem Einfluss des Schwefelkernes steht, ist es verhältnismäßig diffus und beansprucht einen größeren Raum als ein bindendes Elektronenpaar.  $\text{SF}_4$  ist oberhalb  $-98^\circ\text{C}$  ein Beispiel für stereochemische Flexibilität (s. Pseudorotation!).

$\text{SF}_6$  entsteht z.B. beim Verbrennen von Schwefel in Fluoratmosphäre. Das farb- und geruchlose Gas ist **sehr stabil**, weil das S-Atom von den F-Atomen „umhüllt“ ist. Es findet als Isoliertgas Verwendung.

$\text{S}_2\text{F}_{10}$  bildet sich als Nebenprodukt bei der Reaktion von Schwefel mit Fluor oder durch photochemische Reaktion aus  $\text{SF}_5\text{Cl}$ :



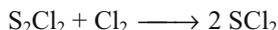
Es ist **sehr giftig** (Sdp.  $+29^\circ\text{C}$ ) und reaktionsfähiger als  $\text{SF}_6$ , weil es leicht  $\text{SF}_5$ -Radikale bildet. *Struktur*:  $\text{F}_5\text{S}-\text{SF}_5$ .

$\text{SF}_5\text{Cl}$  entsteht als farbloses Gas aus  $\text{SF}_4$  mit  $\text{Cl}_2$  und  $\text{CsF}$  bei ca.  $150^\circ\text{C}$ . Es ist ein starkes Oxidationsmittel.

### Schwefelchloride und Schwefelbromide

$\text{S}_2\text{Cl}_2$  bildet sich aus  $\text{Cl}_2$  und geschmolzenem Schwefel. Es dient als Lösemittel für Schwefel beim Vulkanisieren von Kautschuk. Es ist eine gelbe Flüssigkeit (Sdp.  $139^\circ\text{C}$ ) und stark hydrolyseempfindlich.

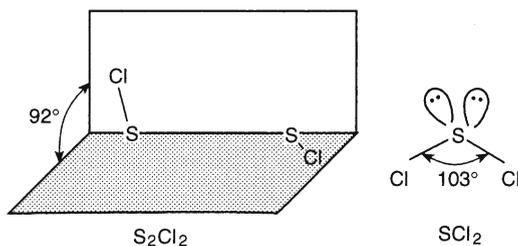
$\text{SCl}_2$  ist eine dunkelrote Flüssigkeit, Sdp.  $60^\circ\text{C}$ . Es bildet sich aus  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  durch Einleiten von  $\text{Cl}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$ :



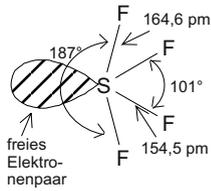
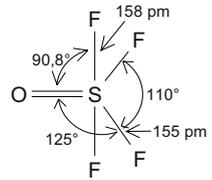
$\text{SCl}_4$  entsteht als blassgelbe, zersetzliche Flüssigkeit bei tiefer Temperatur:



$\text{S}_2\text{Br}_2$  entsteht aus  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  mit Bromwasserstoff als tiefrote Flüssigkeit.



**Abb. 161.** Molekülstruktur von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SCl}_2$

Abb. 162. Molekülstruktur von SF<sub>4</sub>Abb. 163. Molekülstruktur von SOF<sub>4</sub>

### Oxidhalogenide SOX<sub>2</sub> (X = F, Cl, Br)

**SOCl<sub>2</sub>, Thionylchlorid**, bildet sich durch Oxidation von SCl<sub>2</sub>, z.B. mit SO<sub>3</sub>. Es ist eine farblose Flüssigkeit, Sdp. 76°C. Mit H<sub>2</sub>O erfolgt Zersetzung in HCl und SO<sub>2</sub>.

Die analogen **Brom-** und **Fluor-**Verbindungen werden durch Halogenaustausch erhalten.

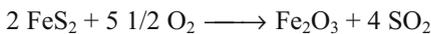
**SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Sulfurylchlorid**, bildet sich durch Addition von Cl<sub>2</sub> an SO<sub>2</sub> mit Aktivkohle als Katalysator. Es ist eine farblose Flüssigkeit und dient in der organischen Chemie zur Einführung der SO<sub>2</sub>Cl-Gruppe.

**SOF<sub>4</sub>** ist ein farbloses Gas. Es entsteht durch Fluorierung von SOF<sub>2</sub>.

### Schwefeloxide und Schwefelsäuren

**SO<sub>2</sub>, Schwefeldioxid** kommt in den Kratergasen von Vulkanen vor.

**Herstellung. (1) Durch Verbrennen von Schwefel. (2) Durch Oxidieren (Rösten) von Metallsulfiden:**



**(3) Durch Reduktion von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Metallen, Kohlenstoff etc.:**



**Eigenschaften:** farbloses, hustenreizendes Gas, leichtlöslich in Wasser. SO<sub>2</sub> wird bei -10°C flüssig. Flüssiges SO<sub>2</sub> ist ein gutes Lösemittel für zahlreiche Substanzen. SO<sub>2</sub> ist das Anhydrid der Schwefligen Säure H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Seine wässrige Lösung reagiert daher sauer.

SO<sub>2</sub> ist ein starkes Reduktionsmittel. Es reduziert z.B. organische Farbstoffe, wirkt desinfizierend und wird daher zum Konservieren von Lebensmitteln und zum Ausschweffeln von Holzfässern verwendet.



***HSO<sub>3</sub>Cl, Chlorsulfonsäure***, ist ein Beispiel für eine Halogenschwefelsäure. Sie bildet sich aus SO<sub>3</sub> und HCl. Entsprechend werden ihre Salze aus SO<sub>3</sub> und Chloriden erhalten. HSO<sub>3</sub>Cl ist eine farblose, bis 25°C stabile Flüssigkeit. Sie zersetzt sich heftig mit Wasser. Verwendung findet sie zur Einführung der Sulfonsäuregruppe –SO<sub>3</sub>H (Sulfonierungsmittel in der organischen Chemie).

*Molekülstruktur* s. Tabelle 31.

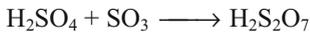
### ***H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Schwefelsäure***

*Herstellung:* Durch Oxidation von SO<sub>2</sub> mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Katalysatoren entsteht Schwefeltrioxid SO<sub>3</sub>. Durch Anlagerung von Wasser bildet sich daraus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Früher stellte man SO<sub>3</sub> nach dem sog. *Bleikammerverfahren* her; hierbei dienten NO<sub>2</sub>/NO als Katalysator. Heute benutzt man das sog. Kontaktverfahren nach *Knietsch*.

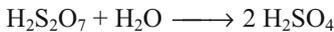
***Kontaktverfahren:*** SO<sub>2</sub> wird zusammen mit Luft bei ca. 400°C über einen Vanadinoxid-Kontakt (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) geleitet:



Das gebildete SO<sub>3</sub> wird von konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> absorbiert. Es entsteht die *rauchende Schwefelsäure* (Oleum). Sie enthält Dischwefelsäure (= Pyroschwefelsäure) und andere Polyschwefelsäuren:



Durch Verdünnen mit Wasser kann man aus der rauchenden H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verschieden starke Schwefelsäuren herstellen:



*Eigenschaften:* 98,3 %ige Schwefelsäure (konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ist eine konstant siedende, dicke, ölige Flüssigkeit (Dichte 1,8, Schmp. 10,4°C, Sdp. 338°C) und **stark hygroskopisch**. Beim Versetzen von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit H<sub>2</sub>O bilden sich in stark exothermer Reaktion Schwefelsäurehydrate: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 4 H<sub>2</sub>O. Diese Hydratbildung ist energetisch so begünstigt, dass konz. Schwefelsäure ein **starkes Trockenmittel** für inerte Gase ist. Sie entzieht auch Papier, Holz, Zucker usw. das gesamte Wasser, so dass nur Kohlenstoff zurückbleibt.

**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst alle Metalle außer Pb (PbSO<sub>4</sub>-Bildung), Platin und Gold. Verdünnte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst „unedle Metalle“ (negatives Normalpotential) unter H<sub>2</sub>-Entwicklung. Metalle mit positivem Normalpotential lösen sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter SO<sub>2</sub>-Entwicklung.** Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lässt sich jedoch in Eisengefäßen transportieren, weil sich eine Schutzschicht aus Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bildet. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, vor allem heiße, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ist ein **kräftiges Oxidationsmittel** und kann z.B. Kohlenstoff zu CO<sub>2</sub> oxidieren.

In wässriger Lösung ist H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine sehr **starke zweiwertige Säure**. Diese bildet neutrale Salze (Sulfate), *Beispiel:* Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, und saure Salze (Hydrosulfate),

*Beispiel:*  $\text{NaHSO}_4$ . Fast alle Sulfate sind wasserlöslich. Bekannte Ausnahmen sind  $\text{BaSO}_4$  und  $\text{PbSO}_4$ .

*Verwendung:* Die Hauptmenge der Schwefelsäure wird zur Herstellung künstlicher Düngemittel, z.B.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , verbraucht. Sie wird weiter benutzt zur Herstellung von Farbstoffen, Permanentweiß ( $\text{BaSO}_4$ ), zur Herstellung von Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , von  $\text{HCl}$ , zusammen mit  $\text{HNO}_3$  als Nitriersäure zur Herstellung von Sprengstoffen wie Trinitrotoluol (TNT) usw.

*Molekülstruktur* s. Tabelle 31.

**Tabelle 31.** Schwefelsäuren

$\begin{array}{c} \text{I O} \\ \parallel \\ \text{H} - \bar{\text{O}} - \text{S} - \bar{\text{O}} - \text{H} \\ \parallel \\ \text{I O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{I O} \\ \parallel \\ \text{H} - \bar{\text{O}} - \text{S} - \bar{\text{O}}^- \\ \parallel \\ \text{I O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{I O} \\ \parallel \\ \bar{\text{O}}^- - \text{S} - \bar{\text{O}}^- \\ \parallel \\ \text{I O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{I O} \\ \parallel \\ \text{H} - \bar{\text{O}} - \text{S} - \text{Cl} \\ \parallel \\ \text{I O} \end{array}$
Schwefelsäure	Hydrosulfat - Ion	Sulfat - Ion	Chlorsulfonsäure
$\begin{array}{c} \text{I O} \\ \parallel \\ \text{H} - \bar{\text{S}} - \text{S} - \bar{\text{O}} - \text{H} \\ \parallel \\ \text{I O} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{I O} \\ \parallel \\ \text{H} - \bar{\text{O}} - \bar{\text{S}} - \bar{\text{O}} - \text{H} \end{array}$	
Thioschwefelsäure		Schweflige Säure	
$\begin{array}{c} \text{I O} \quad \text{I O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H} - \bar{\text{O}} - \text{S} - \bar{\text{O}} - \text{S} - \bar{\text{O}} - \text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{I O} \quad \text{I O} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{I O} \quad \text{I O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H} - \bar{\text{O}} - \bar{\text{S}} - \bar{\text{S}} - \bar{\text{O}} - \text{H} \end{array}$	
Dischwefelsäure		Dithionige Säure	
$\begin{array}{c} \text{I O} \\ \parallel \\ \text{H} - \bar{\text{O}} - \bar{\text{O}} - \text{S} - \bar{\text{O}} - \text{H} \\ \parallel \\ \text{I O} \end{array}$			
Peroxomonoschwefelsäure			
$\begin{array}{c} \text{I O} \quad \text{I O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H} - \bar{\text{O}} - \text{S} - \bar{\text{O}} - \bar{\text{O}} - \text{S} - \bar{\text{O}} - \text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{I O} \quad \text{I O} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{I O} \quad \text{I O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \bar{\text{O}}^- - \text{S} - \bar{\text{S}} - \bar{\text{S}} - \text{S} - \bar{\text{O}}^- \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{I O} \quad \text{I O} \end{array}$	
Peroxodischwefelsäure		Tetrathionat - Ion	

*Beachte:* Im  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ion sitzt das S-Atom in einem Tetraeder. Die S-O-Abstände sind gleich; die  $p_\pi$ - $d_\pi$ -Bindungen sind demzufolge delokalisiert.

**$H_2S_2O_4$ , Dithionige Säure**, ist nicht isolierbar. Ihre Salze, die Dithionite, entstehen durch Reduktion von Hydrogensulfit-Lösungen mit Natriumamalgam, Zinkstaub oder elektrolytisch.  $Na_2S_2O_4$  ist ein vielbenutztes Reduktionsmittel.

*Molekülstruktur* s. Tabelle 31.

**$H_2S_2O_3$ , Thioschwefelsäure**, kommt nur in ihren Salzen vor, z.B.  $Na_2S_2O_3$ , Natriumthiosulfat. Es entsteht beim Kochen von  $Na_2SO_3$ -Lösung mit Schwefel:



Das  $S_2O_3^{2-}$ -Anion reduziert Iod zu Iodid, wobei sich das Tetrathionat-Ion bildet:



Diese Reaktion findet Anwendung bei der Iod-Bestimmung in der analytischen Chemie (Iodometrie). Chlor wird zu Chlorid reduziert, aus  $S_2O_3^{2-}$  entsteht dabei  $SO_4^{2-}$  (Antichlor). Da  $Na_2S_2O_3$  Silberhalogenide unter Komplexbildung löst  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ , wird es als Fixiersalz in der Photographie benutzt (s. S. 389).

**$H_2SO_5$ , Peroxomonoschwefelsäure**, Carosche Säure, entsteht als Zwischenstufe bei der Hydrolyse von  $H_2S_2O_8$ , Peroxodischwefelsäure. Sie bildet sich auch aus konz.  $H_2SO_4$  und  $H_2O_2$ . In wasserfreier Form ist sie stark hygroskopisch, Schmp.  $45^\circ C$ . Sie ist ein starkes Oxidationsmittel und zersetzt sich mit Wasser in  $H_2SO_4$  und  $H_2O_2$ .

*Molekülstruktur* s. Tabelle 31.

**$H_2S_2O_8$ , Peroxodischwefelsäure**, entsteht durch anodische Oxidation von  $H_2SO_4$  oder aus  $H_2SO_4$  und  $H_2O_2$ . Sie hat einen Schmp. von  $65^\circ C$ , ist äußerst hygroskopisch und zersetzt sich über  $H_2SO_5$  als Zwischenstufe in  $H_2SO_4$  und  $H_2O_2$ .



Die Salze, Peroxodisulfate, sind kräftige Oxidationsmittel. Sie entstehen durch anodische Oxidation von Sulfaten.

*Molekülstruktur* s. Tabelle 31.

### Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

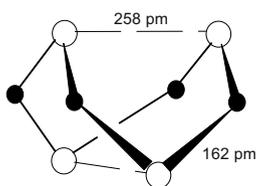
Von den zahlreichen Substanzen mit S–N-Bindungen beanspruchen die cyclischen Verbindungen das größte Interesse. Am bekanntesten ist das **Tetraschwefeltetranitrid,  $S_4N_4$** . Es entsteht auf vielen Wegen. Eine häufig benutzte Herstellungsmethode beruht auf der Umsetzung von  $S_2Cl_2$  mit Ammoniak. Bei dieser Reaktion entstehen auch  $S_4N_3^+Cl^-$ ,  $S_7(NH)$  und  $S_6(NH)_2$ .

Die Struktur von  $S_4N_4$  lässt sich als ein **achtgliedriges „Käfigsystem“** charakterisieren (Abb. 164).  $S_7NH$ ,  $S_6(NH)_2$  und das durch Reduktion von  $S_4N_4$  zugängliche  $S_4(NH)_4$  leiten sich formal von elementarem Schwefel dadurch ab, dass S-Atome

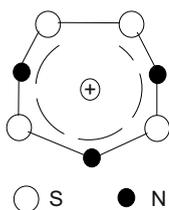
im  $S_8$ -Ring durch NH-Gruppen ersetzt sind (Abb. 166). Das  $S_4N_3^+$ -Kation ist ein ebenes, **siebengliedriges** Ringsystem mit einer S–S-Bindung (Abb. 165). Das **sechsgliedrige** Ringsystem des  $S_3N_3Cl_3$  entsteht durch Chlorieren von  $S_4N_4$  (Abb. 168). Oxidation von  $S_4N_4$  mit  $SOCl_2$  bei Anwesenheit von  $AlCl_3$  liefert  $S_5N_5^+AlCl_4^-$ . Das Kation ist ein azulenförmiges, **zehngliedriges** Ringsystem (Abb. 167). Ein Ringsystem mit unterschiedlich langen S–N-Bindungsabständen ist das  $S_4N_4F_4$ . Man erhält es durch Fluorieren von  $S_4N_4$  mit  $AgF_2$ .

**$S_2N_2$ , Dischwefeldinitrid**, entsteht als explosive, kristalline, farblose Substanz beim Durchleiten von  $S_4N_4$ -Dampf durch Silberwolle. Es ist nahezu quadratisch gebaut.

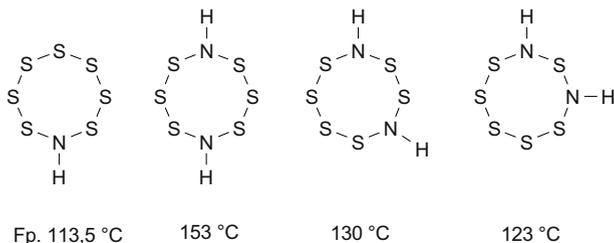
**$(SN)_x$ , Polythiazyl**, entsteht durch Erhitzen von  $S_2N_2$  oder besser durch Erhitzen von  $S_4N_4$  auf ca.  $70^\circ C$  und Kondensieren des Dampfes auf Glasflächen bei  $10 - 30^\circ C$ . Es ist ein goldglänzender, diamagnetischer Feststoff, ein eindimensionaler elektrischer Leiter und bei  $0,26 K$  ein Supraleiter.  $(SN)_x$  bildet zickzackförmige SN-Ketten.



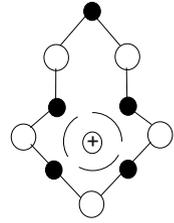
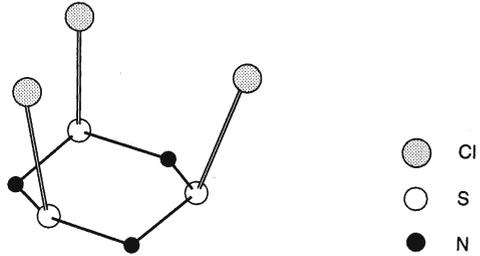
**Abb. 164.** Struktur von  $S_4N_4$ . Der Abstand von 258 pm spricht für eine schwache S–S-Bindung. *Beachte:* Im  $As_4S_4$  (Realgar) tauschen die S-Atome mit den N-Atomen den Platz



**Abb. 165.** Struktur von  $S_4N_3^+$



**Abb. 166.** Die Schwefelimide  $S_7NH$ ,  $S_6(NH)_2$

Abb. 167 Struktur von  $S_5N_5^+$ Abb. 168. Struktur von  $S_3N_3Cl_3$ 

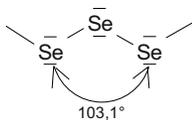
$S_3N_2^{2+}$ , **1,3,4,2,5-Trithiazolium-kation** ist ein fünfgliedriges Ringsystem  $\overline{SNSNS}^{2+}$  ( $AsF_6^-$ )<sub>2</sub> mit 6  $\pi$ -Elektronen.

## Selen

**Vorkommen** und **Gewinnung**: Es ist vor allem im Flugstaub der Röstgase von Schwefelerzen von Silber und Gold enthalten. Durch Erwärmen mit konz.  $HNO_3$  erhält man  $SeO_2$ . Dieses lässt sich durch Reduktion mit z.B.  $SO_2$  in Selen überführen:



**Eigenschaften**: Selen bildet wie Schwefel mehrere Modifikationen. Die Molekülkristalle enthalten  $Se_8$ -Ringe. Stabil ist **graues, metallähnliches Selen**. Sein Gitter besteht aus unendlichen, spiraligen Ketten, die sich um parallele Achsen des Kristallgitters winden:



Graues Selen ist ein Halbleiter. Die elektrische Leitfähigkeit lässt sich durch Licht erhöhen. Verwendung findet es in Gleichrichtern und Photoelementen.

## Verbindungen

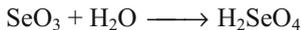
**$H_2Se$ , Selenwasserstoff**, entsteht als endotherme Verbindung bei ca. 400°C aus den Elementen.  $\Delta H = +30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die gasförmige Substanz ist giftig und „riecht nach faulem Rettich“.

**$SeO_2$ , Selendioxid**, bildet sich beim Verbrennen von Selen als farbloses, sublimierbares Pulver mit Kettenstruktur.



**$H_2SeO_3$ , Selenige Säure**, ist eine schwache, zweiwertige Säure. Sie lässt sich kristallin isolieren.

**$SeO_3$ , Selentrioxid** (aus  $H_2SeO_4$  mit  $P_4O_{10}$  bei 150°C), ist ein starkes Oxidationsmittel.



**$H_2SeO_4$ , Selensäure** (Schmp. 57°C), entsteht in Form ihrer Salze durch Oxidation von Seleniten oder durch Schmelzen von Selen mit  $KNO_3$ . Sie ist eine schwächere Säure, aber ein stärkeres Oxidationsmittel als  $H_2SO_4$ .

## Tellur

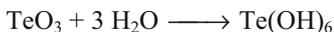
**Vorkommen** und **Gewinnung**: Es findet sich als  $Cu_2Te$ ,  $Ag_2Te$ ,  $Au_2Te$  im Anodenschlamm bei der elektrolytischen Kupfer-Raffination. Aus wässrigen Lösungen von Telluriten erhält man durch Reduktion (mit  $SO_2$ ) ein braunes amorphes Pulver. Nach dem Schmelzen ist es silberweiß und metallisch.

„Metallisches“ Tellur hat die gleiche Struktur wie graues Selen.

## Verbindungen

**$TeO_2$ , Tellurdioxid**, entsteht beim Verbrennen von Tellur als nichtflüchtiger, farbloser Feststoff (verzerrte Rutil-Struktur). In Wasser ist es fast unlöslich. Mit starken Basen entstehen **Tellurite**:  $TeO_3^{2-}$ .  $H_2TeO_3$  ist in Substanz nicht bekannt.

**$TeO_3$ , Tellurtrioxid**, bildet sich beim Entwässern von  $Te(OH)_6$  als orangefarbener Feststoff.



**$Te(OH)_6$ , Tellursäure** (Orthotellursäure) entsteht durch Oxidation von Te oder  $TeO_2$  mit  $Na_2O_2$ ,  $CrO_3$  u.a. Die Hexahydroxoverbindung ist eine sehr schwache Säure. Es gibt Salze (Tellurate) verschiedener Zusammensetzung; sie enthalten alle  $TeO_6$ -Oktaeder:  $K[TeO(OH)_5]$ ,  $Ag_2[TeO_2(OH)_4]$ ,  $Ag_6TeO_6$  usw. Bei der kristallinen  $Te(OH)_6$  sind die Oktaeder über Wasserstoffbrücken verknüpft.

# Halogene (F, Cl, Br, I, At)

Die Halogene (Salzbildner) bilden die VII. Hauptgruppe des PSE. **Alle Elemente haben ein Elektron weniger als das jeweils folgende Edelgas.** Um die Edelgaskonfiguration zu erreichen, versuchen die Halogenatome ein Elektron aufzunehmen. Erfolgt die Übernahme vollständig, dann entstehen die Halogenid-Ionen  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ . Sie können aber auch in einer Elektronenpaarbindung einen mehr oder weniger großen Anteil an einem Elektron erhalten, das von einem Bindungspartner stammt. Aus diesem Grunde bilden alle Halogene zweiatomige Moleküle und sind Nichtmetalle:  $|\bar{F}\cdot + e^- \longrightarrow |\bar{F}|^-$ , z.B.  $Na^+F^-$ ;  $|\bar{F}\cdot + \cdot\bar{F}| \longrightarrow |\bar{F}-\bar{F}|$ ,  $F_2$ . Der Nichtmetallcharakter nimmt vom Fluor zum Astat hin ab. At ist radioaktiv; stabilstes Isotop ist  $^{210}At$  mit  $t_{1/2} = 8,3$  h.

**Fluor ist das elektronegativste aller Elemente (EN = 4) und ein sehr starkes Oxidationsmittel.** Wie aus einem Vergleich der Redoxpotentiale in Tabelle 32 hervorgeht, nimmt die Oxidationskraft vom Fluor zum Iod hin stark ab.

**Fluor hat in allen seinen Verbindungen die Oxidationszahl  $-1$ .** Die anderen Halogene können in Verbindungen mit den elektronegativeren Elementen Fluor und Sauerstoff auch positive Oxidationszahlen aufweisen: Bei ihnen sind Oxidationszahlen von  $-1$  bis  $+7$  möglich.

Die Halogene kommen wegen ihrer hohen Reaktivität in der Natur nicht elementar vor.

Die Reaktionsfähigkeit nimmt ab in der Reihenfolge:  $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ .

## Fluor

*Vorkommen:* als  $CaF_2$  (Flussspat, Fluorit),  $Na_3AlF_6$  (Kryolith),  $Ca_5(PO_4)_3F \equiv 3 Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$  (Apatit).

*Herstellung:* Fluor kann nur durch anodische Oxidation von Fluorid-Ionen erhalten werden: Man elektrolysiert wasserfreien Fluorwasserstoff oder eine Lösung von Kaliumfluorid  $KF$  in wasserfreiem  $HF$ . Als **Anode** dient Nickel oder Kohle, als **Kathode** Eisen, Stahl oder Kupfer. Die Badspannung beträgt ca. 10 V.

In dem Elektrolysegefäß muss der Kathodenraum vom Anodenraum getrennt sein, um eine explosionsartige Reaktion von  $H_2$  mit  $F_2$  zu  $HF$  zu vermeiden. Geeignete Reaktionsgefäße für Fluor bestehen aus Cu, Ni, Monelmetall (Ni/Cu), PTFE (Polytetrafluorethylen, Teflon).

Tabelle 32. Eigenschaften der Halogene

Element	Fluor	Chlor	Brom	Iod	Astat
Elektronenkonfiguration	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>
Schmp. [°C]	-219,62	-100,98	-7,2	113,5	302
Sdp. [°C]	-188,14	-34,6	58,78	184,35	335
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	1680	1260	1140	1010	
Kovalenter Atomradius [pm]	64	99	111	128	
Ionenradius [pm]	133	181	196	219	
Elektronegativität	4,0	3,0	2,8	2,5	
Dissoziationsenergie des X <sub>2</sub> -Moleküls [kJ/mol]	157,8	238,2	189,2	148,2	
Normalpotential [V] X <sup>-</sup> /X <sub>2</sub> (in saurem Milieu)	+3,06 <sup>a</sup>	+1,36	+1,06	+0,53	
Allgemeine Reaktionsfähigkeit	—————→				nimmt ab
Affinität zu elektropositiven Elementen	—————→				nimmt ab
Affinität zu elektronegativen Elementen	—————→				nimmt zu

<sup>a</sup>HF · aq steht im Gleichgewicht mit 1/2 F<sub>2</sub> + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>

Zum MO-Energiediagramm s. S. 362.

Besetzung für  $F_2$ :  $(\sigma_s^b)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_x^b)^2(\pi_{y,z}^b)^4(\pi_{y,z}^*)^4$ .

**Eigenschaften:** Fluor ist ein schwach gelbliches, stechend riechendes Gas. Es ist stark ätzend und sehr giftig. Fluor ist das reaktionsfähigste aller Elemente und ein sehr starkes Oxidationsmittel. Mit Metallen wie Fe, Al, Ni oder Legierungen wie Messing, Bronze, Monelmetall (Ni/Cu) bildet es Metallfluoridschichten, wodurch das darunterliegende Metall geschützt ist (Passivierung). Verbindungen von Fluor mit Metallen heißen Fluoride.

Fluor reagiert heftig mit Wasser:

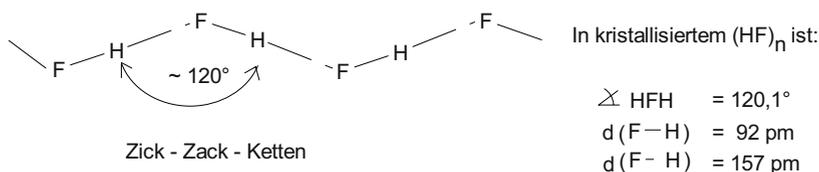


## Verbindungen

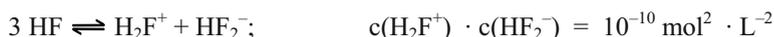
**HF, Fluorwasserstoff**, entsteht aus den Elementen oder aus  $CaF_2$  und  $H_2SO_4$  in Reaktionsgefäßen aus Platin, Blei oder Teflon  $(C_2F_4)_x$ .

**Eigenschaften:** HF ist eine farblose, an der Luft stark rauchende, leichtbewegliche Flüssigkeit (Sdp.  $19,5^\circ C$ , Schmp.  $-83^\circ C$ ). HF riecht stechend und ist sehr giftig.

Das monomere HF-Molekül liegt erst ab  $90^\circ C$  vor. Bei Temperaturen unterhalb  $90^\circ C$  assoziieren HF-Moleküle über Wasserstoffbrücken zu  $(HF)_n$  ( $n = 2 - 8$ ). Dieser Vorgang macht sich auch in den physikalischen Daten wie Schmp., Sdp. und der Dichte bemerkbar. Bei  $20^\circ C$  entspricht die mittlere Molekülmasse  $(HF)_3$ -Einheiten.



Flüssiger Fluorwasserstoff ist ein wasserfreies Lösemittel für viele Substanzen:



Die wässrige HF-Lösung heißt **Fluorwasserstoffsäure** (Flusssäure). Sie ist eine mäßig starke Säure (Dissoziation bis ca. 10 %). Sie ätzt Glas unter Bildung von  $SiF_4$  und löst viele Metalle unter  $H_2$ -Entwicklung und Bildung von Fluoriden:  $M(I)^+F^-$  usw. Die Metallfluoride besitzen **Salzcharakter**. Die meisten von ihnen sind wasserlöslich. Schwerlöslich sind  $LiF$ ,  $PbF_2$ ,  $CuF_2$ . Unlöslich sind u.a. die Erdalkalifluoride. Einige Fluoride können HF-Moleküle anlagern wie z.B.  $KF$ : Aus wasserfreiem flüssigen Fluorwasserstoff kann man u.a. folgende Substanzen

isolieren:  $\text{KF} \cdot \text{HF}$ ,  $\text{KF} \cdot 2 \text{HF}$  (Schmp.  $80^\circ\text{C}$ ),  $\text{KF} \cdot 3 \text{HF}$  usw. Sie leiten sich von  $(\text{HF})_n$  durch Ersatz von einem  $\text{H}^+$  durch  $\text{K}^+$  ab und lassen sich demnach schreiben als  $\text{K}^+\text{HF}_2^-$  usw.

Zahlreiche Metall- und Nichtmetall-Fluoride bilden mit Alkalifluoriden oft sehr stabile Fluoro-Komplexe. *Beispiele:*



### Sauerstoff Verbindungen

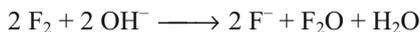
*Beachte:* Von Fluor sind außer HOF keine Sauerstoffsäuren bekannt.

**HOF, Hypofluorige Säure**, entsteht beim Überleiten von  $\text{F}_2$ -Gas bei niedrigem Druck über Eis (im Gemisch mit HF,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2\text{O}$ ). Sie lässt sich als weiße Substanz ausfrieren (Schmp.  $-117^\circ\text{C}$ ). Bei Zimmertemperatur zerfällt sie nach:



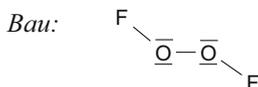
Organische Derivate ROF sind bekannt.

**$\text{F}_2\text{O}$ , Sauerstoffdifluorid**, entsteht beim Einleiten von Fluor-Gas in eine wässrige NaOH- oder KOH-Lösung:



Das durch eine Disproportionierungsreaktion entstandene  $\text{F}_2\text{O}$  ist das Anhydrid der unbeständigen Hypofluorigen Säure HOF. *Eigenschaften:*  $\text{F}_2\text{O}$  ist ein farbloses, sehr giftiges Gas und weniger reaktionsfähig als  $\text{F}_2$ . Sein Bau ist gewinkelt mit  $\angle \text{F}-\text{O}-\text{F} = 101,5^\circ$ .

**$\text{F}_2\text{O}_2$ , Disauerstoffdifluorid**, entsteht durch Einwirkung einer elektrischen Glimmentladung auf ein Gemisch aus gleichen Teilen  $\text{F}_2$  und  $\text{O}_2$  in einem mit flüssiger Luft gekühlten Gefäß als orangegelber Beschlag. Beim Schmp. =  $-163,5^\circ\text{C}$  bildet es eine orangefarbene Flüssigkeit, welche bei  $-57^\circ\text{C}$  in die Elemente zerfällt.  $\text{F}_2\text{O}_2$  ist ein starkes Oxidations- und Fluorierungsmittel.

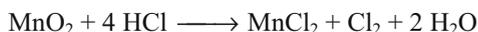


Die Substanzen  $\text{SF}_4$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{NF}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PF}_3$ ,  $\text{CF}_4$  und  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  werden als Verbindungen der Elemente S, N, B, P, C und Si beschrieben.

## Chlor

*Vorkommen:* als NaCl (Steinsalz, Kochsalz), KCl (Sylvin),  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Carnallit),  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4$  (Kainit).

*Herstellung:* **(1.) Großtechnisch** durch Elektrolyse von Kochsalzlösung (**Chlor-alkali-Elektrolyse**). **(2.)** Durch Oxidation von Chlorwasserstoff mit Luft oder  $\text{MnO}_2$ :



*Eigenschaften:* gelbgrünes, giftiges Gas von stechendem, hustenreizendem Geruch, nicht brennbar (Sdp.  $-34,06^\circ\text{C}$ , Schmp.  $-101^\circ\text{C}$ ). Chlor löst sich gut in Wasser (= Chlorwasser). Es verbindet sich direkt mit fast allen Elementen zu Chloriden. Ausnahmen sind die Edelgase,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  und Kohlenstoff. Absolut trockenes Chlor ist reaktionsträger als feuchtes Chlor und greift z.B. weder Kupfer noch Eisen an.

Auf seiner Giftwirkung beruht seine Verwendung zur Entkeimung von Trinkwasser. Zusammen mit Feuchtigkeit zerstört es Farbstoffe („Chlorbleiche“ z.B. von Papier).

### Verbindungen

*Beispiele für die Bildung von Chloriden:*



Die letztgenannte Reaktion ist bekannt als *Chlorknallgas-Reaktion*, weil sie bei Bestrahlung explosionsartig abläuft (Radikal-Kettenreaktion), s. S. 261.

*HCl, Chlorwasserstoff*, entsteht **(1)** in einer „gezähmten“ Knallgasreaktion aus den Elementen. Man benutzt hierzu einen Quarzbrenner. **(2)** aus NaCl mit Schwefelsäure:



**(3.)** HCl fällt auch oft als Nebenprodukt bei der Chlorierung organischer Verbindungen an.

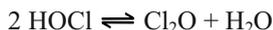
*Eigenschaften:* farbloses, stechend riechendes Gas. HCl ist gut löslich in Wasser. Die Lösung heißt Salzsäure. **Konzentrierte Salzsäure ist 38 prozentig.**

**Sauerstoffsäuren von Chlor**

**HOCl, Hypochlorige Säure**, bildet sich beim Einleiten von  $\text{Cl}_2$  in Wasser:



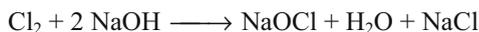
Das Gleichgewicht der Reaktion liegt jedoch auf der linken Seite. Durch Abfangen von HCl durch Quecksilberoxid  $\text{HgO}$  (Bildung von  $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgO}$ ) erhält man Lösungen mit einem HOCl-Gehalt von über 20 %. HOCl ist nur in wässriger Lösung einige Zeit beständig. Beim Versuch, die wasserfreie Säure zu isolieren, bildet sich  $\text{Cl}_2\text{O}$ :



HOCl ist ein **starkes Oxidationsmittel** ( $E^0_{\text{HOCl/Cl}^-} = +1,5 \text{ V}$ ) und eine sehr schwache Säure. Chlor hat in dieser Säure die formale Oxidationsstufe +1.

**Salze der Hypochlorigen Säure:**

Wichtige Salze sind NaOCl (Natriumhypochlorit),  $\text{CaCl}(\text{OCl})$  (Chlorkalk) und  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$  (Calciumhypochlorit). Sie entstehen durch Einleiten von  $\text{Cl}_2$  in die entsprechenden starken Basen, z.B.:



Hypochloritlösungen finden Verwendung als Bleich- und Desinfektionsmittel und zur Herstellung von Hydrazin (*Raschig-Synthese*).

**HClO<sub>2</sub>, Chlorige Säure**, entsteht beim Einleiten von  $\text{ClO}_2$  in Wasser gemäß:

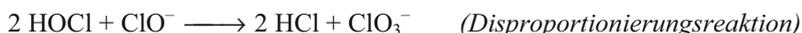


Sie ist instabil. Ihre Salze, die Chlorite, werden durch Einleiten von  $\text{ClO}_2$  in Alkalilaugen erhalten:



Chloratfrei entstehen sie durch Zugabe von Wasserstoffperoxid  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Die stark oxidierenden Lösungen der Chlorite finden zum Bleichen Verwendung. Das eigentlich oxidierende Agens ist  $\text{ClO}_2$ , das mit Säuren entsteht. Festes  $\text{NaClO}_2$  bildet mit oxidablen Stoffen explosive Gemische.  $\text{AgClO}_2$  sowie  $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$  explodieren durch Schlag und Erwärmen. In  $\text{HClO}_2$  und ihren Salzen hat das Chloratom die formale Oxidationsstufe +3. Das  $\text{ClO}_2^-$ -Ion ist gewinkelt gebaut.

**HClO<sub>3</sub>, Chlorsäure**, entsteht in Form ihrer Salze, der Chlorate, u.a. beim Ansäuern der entsprechenden Hypochlorite. Die freigesetzte Hypochlorige Säure oxidiert dabei ihr eigenes Salz zum Chlorat:



**Technisch gewinnt man  $\text{NaClO}_3$  durch Elektrolyse einer heißen  $\text{NaCl}$ -Lösung.**  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine heiße Lösung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Kalkmilch). Zur Herstellung der freien Säure eignet sich vorteilhaft die Zersetzung von  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{HClO}_3$  lässt sich bis zu einem Gehalt von ca. 40 % konzentrieren. Diese Lösungen sind kräftige Oxidationsmittel: Sie oxidieren z.B. elementaren Schwefel zu Schwefeltrioxid  $\text{SO}_3$ . In  $\text{HClO}_3$  hat Chlor die formale Oxidationsstufe +5.

Feste Chlorate spalten beim Erhitzen  $\text{O}_2$  ab und sind daher im Gemisch mit oxidierbaren Stoffen explosiv! Sie finden Verwendung z.B. mit Mg als Blitzlicht, für Oxidationen, in der Sprengtechnik, in der Medizin als Antiseptikum, ferner als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Perchloraten.

Das  $\text{ClO}_3^-$ -Anion ist pyramidal gebaut.

**$\text{HClO}_4$ , Perchlorsäure**, wird durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus ihren Salzen, den Perchloraten, freigesetzt:



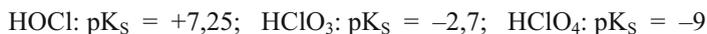
Sie entsteht auch durch **anodische Oxidation** von  $\text{Cl}_2$ . Perchlorate erhält man durch Erhitzen von Chloraten, z.B.:



oder durch **anodische Oxidation**. Es sind oft gut kristallisierende Salze, welche in Wasser meist leicht löslich sind. Ausnahme:  $\text{KClO}_4$ . In  $\text{HClO}_4$  hat das Chloratom die formale Oxidationsstufe +7.

Reine  $\text{HClO}_4$  ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit (Schmp.  $-112^\circ\text{C}$ ). Schon bei Zimmertemperatur wurde gelegentlich explosionsartige Zersetzung beobachtet, vor allem bei Kontakt mit oxidierbaren Stoffen. Verdünnte Lösungen sind wesentlich stabiler. **In Wasser ist  $\text{HClO}_4$  eine der stärksten Säuren** ( $\text{p}K_{\text{S}} = -9!$ ). Die große Bereitschaft von  $\text{HClO}_4$ , ein  $\text{H}^+$ -Ion abzuspalten, liegt in ihrem Bau begründet. Während in dem Perchlorat-Anion  $\text{ClO}_4^-$  das Cl-Atom in der Mitte eines regulären Tetraeders liegt (energetisch günstiger Zustand), wird in der  $\text{HClO}_4$  diese Symmetrie durch das kleine polarisierende H-Atom stark gestört.

Es ist leicht einzusehen, dass die Säurestärke der Chlorsäuren mit abnehmender Symmetrie (Anzahl der Sauerstoffatome) abnimmt. Vgl. folgende Reihe:



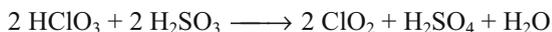
### **Oxide des Chlors**

**$\text{Cl}_2\text{O}$ , Dichloroxid**, entsteht (1) bei der Umsetzung von  $\text{CCl}_4$  mit  $\text{HOCl}$ :



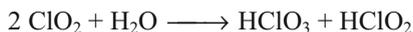
(2) beim Überleiten von  $\text{Cl}_2$  bei  $0^\circ\text{C}$  über feuchtes  $\text{HgO}$ ; (3.) durch Eindampfen einer  $\text{HOCl}$ -Lösung. Das orangefarbene Gas kondensiert bei  $1,9^\circ\text{C}$  zu einer rotbraunen Flüssigkeit.  $\text{Cl}_2\text{O}$  ist das Anhydrid von  $\text{HOCl}$  und zerfällt bei Anwesenheit oxidabler Substanzen explosionsartig. Das Molekül ist gewinkelt gebaut:  $\angle\text{Cl-O-Cl} = 110,8^\circ$ .

**$\text{ClO}_2$ , Chlordioxid**, entsteht durch Reduktion von  $\text{HClO}_3$ . Bei der **technischen Herstellung** reduziert man  $\text{NaClO}_3$  mit Schwefliger Säure  $\text{H}_2\text{SO}_3$ :



Weitere Bildungsmöglichkeiten ergeben sich bei der Disproportionierung von  $\text{HClO}_3$ , der Umsetzung von  $\text{NaClO}_3$  mit konz.  $\text{HCl}$ , bei der Einwirkung von  $\text{Cl}_2$  auf Chlorite oder der Reduktion von  $\text{HClO}_3$  mit Oxalsäure ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ).

$\text{ClO}_2$  ist ein gelbes Gas, das sich durch Abkühlen zu einer rotbraunen Flüssigkeit kondensiert (Sdp.  $9,7^\circ\text{C}$ , Schmp.  $-59^\circ\text{C}$ ). **Die Substanz ist äußerst explosiv.** Als Pyridin-Addukt stabilisiert wird es in wässriger Lösung für Oxidationen und Chlorierungen verwendet.  $\text{ClO}_2$  ist ein gemischtes Anhydrid. Beim Lösen in Wasser erfolgt sofort Disproportionierung:



Die Molekülstruktur von  $\text{ClO}_2$  ist gewinkelt,  $\angle\text{O-Cl-O} = 116,5^\circ$ . Es hat eine ungerade Anzahl von Elektronen.

**$\text{Cl}_2\text{O}_3$ , Dichlortrioxid**, bildet sich u.a. bei der Photolyse von  $\text{ClO}_2$ . Der dunkelbraune Festkörper ist unterhalb  $-78^\circ\text{C}$  stabil. Bei  $0^\circ\text{C}$  erfolgt explosionsartige Zersetzung.

**$\text{Cl}_2\text{O}_6$ , Dichlorhexoxid**, ist als gemischtes Anhydrid von  $\text{HClO}_3$  und  $\text{HClO}_4$  aufzufassen. Es entsteht bei der Oxidation von  $\text{ClO}_2$  mit Ozon  $\text{O}_3$ . Die rotbraune Flüssigkeit (Schmp.  $3,5^\circ\text{C}$ ) dissoziiert beim Erwärmen in  $\text{ClO}_3$ , welches zu  $\text{ClO}_2$  und  $\text{O}_2$  zerfällt.  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  explodiert mit organischen Substanzen. In  $\text{CCl}_4$  ist es löslich.

**$\text{Cl}_2\text{O}_7$ , Dichlorheptoxid**, ist das Anhydrid von  $\text{HClO}_4$ . Man erhält es beim Entwässern dieser Säure mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  als eine farblose, ölige, explosive Flüssigkeit (Sdp.  $81,5^\circ\text{C}$ , Schmp.  $-91,5^\circ\text{C}$ ). Bau:  $\text{O}_3\text{ClOClO}_3$ .

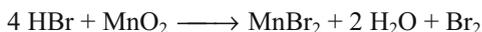
## Brom

Brom kommt in Form seiner Verbindungen meist zusammen mit den analogen Chloriden vor. Im Meerwasser bzw. in Salzlagern als  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KBr}$  und  $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Bromcarnallit).

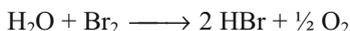
**Herstellung:** Zur Herstellung kann man die unterschiedlichen Redoxpotentiale von Chlor und Brom ausnutzen:  $E^0_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = +1,36 \text{ V}$  und  $E^0_{2\text{Br}^-/\text{Br}_2} = +1,07 \text{ V}$ . Durch Einwirkung von  $\text{Cl}_2$  auf Bromide wird elementares Brom freigesetzt:



Im Labormaßstab erhält man Brom auch mit der Reaktion:



*Eigenschaften:* Brom ist bei Raumtemperatur eine braune, übelriechende Flüssigkeit. (Brom und Quecksilber sind die einzigen bei Raumtemperatur flüssigen Elemente.) Brom ist weniger reaktionsfähig als Chlor. In wässriger Lösung reagiert es unter Lichteinwirkung:



**Mit Kalium reagiert Brom explosionsartig unter Bildung von KBr.**

### Verbindungen

*HBr, Bromwasserstoff,* ist ein farbloses Gas. Es reizt die Schleimhäute, raucht an der Luft und lässt sich durch Abkühlen verflüssigen. HBr ist leicht zu Br<sub>2</sub> oxidierbar:



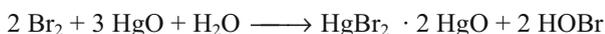
Die wässrige Lösung von HBr heißt **Bromwasserstoffsäure**. Ihre Salze, die **Bromide**, sind meist wasserlöslich. Ausnahmen sind z.B. AgBr, Silberbromid und Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Quecksilber(I)-bromid.

*Herstellung:* Aus den Elementen mittels Katalysator (Platinschwamm, Aktivkohle) bei Temperaturen von ca. 200°C oder aus Bromiden mit einer nichtoxidierenden Säure:



Es entsteht auch durch Einwirkung von Br<sub>2</sub> auf Wasserstoffverbindungen wie H<sub>2</sub>S oder bei der Bromierung gesättigter organischer Kohlenwasserstoffe, z.B. Tetralin, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>.

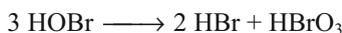
*HOBr, Hypobromige Säure,* erhält man durch Schütteln von Bromwasser mit Quecksilberoxid:



Die Salze (Hypobromite) entstehen ebenfalls durch Disproportionierung aus Brom und den entsprechenden Laugen:



Bei Temperaturen oberhalb 0°C disproportioniert HOBr:



Verwendung finden Hypobromitlösungen als Bleich- und Oxidationsmittel.

***HBrO<sub>2</sub>, Bromige Säure***, bildet sich in Form ihrer Salze (Bromite) aus Hypobromit durch Oxidation in alkalischem Medium:



Bromite sind gelbe Substanzen. NaBrO<sub>2</sub> findet bei der Textilveredlung Verwendung.

***HBrO<sub>3</sub>, Bromsäure***, erhält man aus Bromat und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ihre Salze, die Bromate, sind in ihren Eigenschaften den Chloraten ähnlich.

***HBrO<sub>4</sub>, Perbromsäure***, bildet sich in Form ihrer Salze aus alkalischen Bromatlösungen mit Fluor:



Die Säure gewinnt man aus den Salzen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Beim Erhitzen entsteht aus KBrO<sub>4</sub> (Kaliumperbromat) KBrO<sub>3</sub> (Kaliumbromat).

***Br<sub>2</sub>O, Dibromoxid***, ist das Anhydrid der hypobromigen Säure. Es ist nur bei Temperaturen < -40°C stabil und ist aus Brom und HgO in Tetrachlorkohlenstoff oder aus BrO<sub>2</sub> erhältlich.

***BrO<sub>2</sub>, Bromdioxid***, entsteht z.B. durch Einwirkung einer Glimmentladung auf ein Gemisch von Brom und Sauerstoff. Die endotherme Substanz ist ein nur bei tiefen Temperaturen beständiger gelber Festkörper.

## Iod

***Vorkommen:*** im Meerwasser und manchen Mineralquellen, als NaIO<sub>3</sub> im Chilealpeter, angereichert in einigen Algen, Tangen, Korallen, in der Schilddrüse etc.

***Herstellung:*** (1) Durch Oxidation von Iodwasserstoff HI mit MnO<sub>2</sub>.

(2) Durch Oxidation von NaI mit Chlor:



(3) Aus der Mutterlauge des Chilealpeters (NaNO<sub>3</sub>) durch Reduktion des darin enthaltenen NaIO<sub>3</sub> mit SO<sub>2</sub>:



Die Reinigung kann durch Sublimation erfolgen.

***Eigenschaften:*** Metallisch glänzende, grauschwarze Blättchen. Die Schmelze ist braun und der Iod-Dampf violett. Iod ist schon bei Zimmertemperatur merklich flüchtig. Es bildet ein Schichtengitter.

***Löslichkeit:*** In Wasser ist Iod nur sehr wenig löslich. Sehr gut löst es sich mit dunkelbrauner Farbe in einer wässrigen Lösung von Kaliumjodid, KI, oder Iodwasserstoff, HI, unter Bildung von Additionsverbindungen wie  $\text{KI} \cdot \text{I}_2 = \text{K}^+\text{I}_3^-$

oder  $\text{HI}_3$ . In organischen Lösemitteln wie Alkohol, Ether, Aceton ist Iod sehr leicht löslich mit brauner Farbe. In Benzol, Toluol usw. löst es sich mit roter Farbe, und in  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  ist die Lösung violett gefärbt. Eine 2,5 - 10 %ige alkoholische Lösung heißt Iodtinktur.

Die violetten Lösungen enthalten  $\text{I}_2$ -Moleküle, die braunen Lösungen „Ladungsübertragungskomplexe“ (charge transfer-Komplexe)  $\text{I} + |\text{D} \leftrightarrow \text{I}_2^- \cdots \text{D}^+$ . D ist ein Elektronenpaardonor wie O oder N.

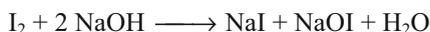
Iod zeigt nur eine geringe Affinität zum Wasserstoff. So zerfällt Iodwasserstoff, HI, beim Erwärmen in die Elemente. Bei höherer Temperatur reagiert Iod z.B. direkt mit Phosphor, Eisen, Quecksilber.

Eine wässrige Stärkelösung wird durch freies Iod blau gefärbt (s. Bd. II). Dabei wird Iod in Form einer Einschlussverbindung in dem Stärkemolekül eingelagert.

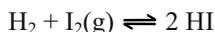
Iodflecken lassen sich mit Natriumthiosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entfernen. Hierbei entsteht NaI und Natriumtetrathionat  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ .

## Verbindungen

**HI, Iodwasserstoff**, ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das an der Luft raucht und sich sehr gut in Wasser löst. Es ist leicht zu elementarem Iod oxidierbar. HI ist ein stärkeres Reduktionsmittel als HCl und HBr. Die wässrige Lösung von HI ist eine Säure, die **Iodwasserstoffsäure**. Viele Metalle reagieren mit ihr unter Bildung von Wasserstoff und den entsprechenden Iodiden. Die Alkaliiodide entstehen nach der Gleichung:

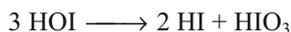


*Herstellung:* (1) Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  in eine Aufschlämmung von Iod in Wasser. (2) Aus den Elementen:



mit Platinschwamm als Katalysator. (3) Durch Hydrolyse von Phosphortriiodid  $\text{PI}_3$ .

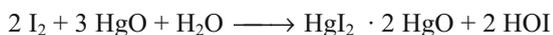
**HOI, Hypoiodige Säure**, ist unbeständig und zersetzt sich unter Disproportionierung in HI und Iodsäure:



Diese reagieren unter Komproportionierung zu Iod:



*Herstellung:* Durch eine Disproportionierungsreaktion aus Iod. Der entstehende HI wird mit HgO aus dem Gleichgewicht entfernt:



Die Salze, die Hypoiodite, entstehen aus  $I_2$  und Alkalilaugen. Sie disproportionieren in Iodide und Iodate.

**$HIO_3$ , Iodsäure**, entsteht z.B. durch Oxidation von  $I_2$  mit  $HNO_3$  oder  $Cl_2$  in wässriger Lösung. Sie bildet farblose Kristalle und ist ein starkes Oxidationsmittel.  $pK_S = 0,8$ .

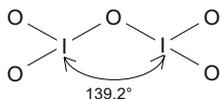
**Iodate:** Die Alkaliiodate entstehen aus  $I_2$  und Alkalilaugen beim Erhitzen. Sie sind starke Oxidationsmittel. Im Gemisch mit brennbaren Substanzen detonieren sie auf Schlag.  $IO_3^-$  ist pyramidal gebaut.

**Periodsäuren:** Wasserfreie Orthoperiodsäure,  **$H_5IO_6$** , ist eine farblose, hygroskopische Substanz. Sie ist stark oxidierend und schwach sauer. Sie zersetzt sich beim Erhitzen über die **Metaperiodsäure,  $HIO_4$** , und  $I_2O_7$  in  $I_2O_5$ . *Herstellung:* Oxidation von Iodaten.

### Iodoxide

**$I_2O_4$** ,  $IO^+IO_3^-$ , entsteht aus  $HIO_3$  mit heißer  $H_2SO_4$ . Gelbes körniges Pulver.

**$I_2O_5$**  bildet sich als Anhydrid der  $HIO_3$  aus dieser durch Erwärmen auf 240 - 250°C. Es ist ein weißes kristallines Pulver, das bis 275°C stabil ist. Es ist eine **exotherme** Verbindung ( $\Delta H = -158,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).



**$I_2O_7$**  bildet sich beim Entwässern von  $HIO_4$ . Orangefarbener polymerer Feststoff.

**$I_4O_9$ , Iod(III)-iodat,  $I(IO_3)_3$** , ist aus  $I_2$  mit Ozon  $O_3$  in  $CCl_4$  bei  $-78^\circ\text{C}$  erhältlich.

## Bindungsenthalpie und Acidität

Betrachten wir die Bindungsenthalpie ( $\Delta H$ ) der Halogenwasserstoff-Verbindungen und ihre Acidität, so ergibt sich: Je stärker die Bindung, d.h. je größer die Bindungsenthalpie, umso geringer ist die Neigung der Verbindung, das H-Atom als Proton abzuspalten.

Substanz	$\Delta H$ [kJ · mol <sup>-1</sup> ]	pK <sub>S</sub> -Wert	
HF	-563,5	3,14	
HCl	-432	-6,1	<b>HI ist demnach die stärkste Säure!</b>
HBr	-355,3	-8,9	
HI	-299	< -9,3	

## Salzcharakter der Halogenide

**Der Salzcharakter der Halogenide nimmt von den Fluoriden zu den Iodiden hin ab.** Gründe für diese Erscheinung sind die Abnahme der Elektronegativität von Fluor zu Iod und die Zunahme des Ionenradius von F<sup>-</sup> zu I<sup>-</sup>: Das große I<sup>-</sup>-Anion ist leichter polarisierbar als das kleine F<sup>-</sup>-Anion. Dementsprechend wächst der kovalente Bindungsanteil von den Fluoriden zu den Iodiden.

Unter den Halogeniden sind die Silberhalogenide besonders erwähnenswert. Während z.B. **AgF in Wasser leicht löslich** ist, sind AgCl, AgBr und AgI schwerlösliche Substanzen ( $L_{p_{AgCl}} = 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ ,  $L_{p_{AgBr}} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ ,  $L_{p_{AgI}} = 10^{-16} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ ). Die Silberhalogenide gehen alle unter Komplexbildung in Lösung: AgCl löst sich u.a. in verdünnter NH<sub>3</sub>-Lösung, s. S. 145, AgBr löst sich z.B. in konz. NH<sub>3</sub>-Lösung oder Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, s. unten, und AgI löst sich in NaCN-Lösung.

## Photographischer Prozess (Schwarz-Weiß-Photographie)

Der Film enthält in einer Gelatineschicht auf einem Trägermaterial fein verteilte AgBr-Kristalle. Bei der Belichtung entstehen an den belichteten Stellen **Silberkeime (latentes Bild)**. Durch das **Entwickeln** mit Reduktionsmitteln wie Hydrochinon wird die unmittelbare Umgebung der Silberkeime ebenfalls zu elementarem (schwarzem) Silber reduziert. Beim anschließenden Behandeln mit einer Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung (= **Fixieren**) wird durch die Bildung des Bis(thiosulfato)argentat-Komplexes  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  das restliche unveränderte AgBr aus der Gelatineschicht herausgelöst, und man erhält das gewünschte **Negativ**.

Das **Positiv** (wirklichkeitsgetreues Bild) erhält man durch Belichten von Photopapier mit dem Negativ als Maske in der Dunkelkammer. Danach wird wie oben entwickelt und fixiert.

*Anmerkung:* Bei der *Farb*photographie kommen im Filmmaterial noch mehrere Schichten für die Bildung von Farbstoffen hinzu.

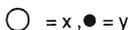
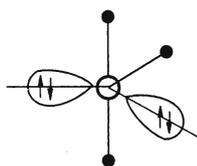
## Interhalogenverbindungen

Verbindungsbildung der Halogene untereinander führt zu den sog. **Interhalogenverbindungen**. Sie sind vorwiegend vom Typ  $\text{XY}_n$ , wobei Y das leichtere Halogen ist, und  $n$  eine ungerade Zahl zwischen 1 und 7 sein kann. **Interhalogenverbindungen sind umso stabiler, je größer die Differenz zwischen den Atommassen von X und Y ist.** Ihre Herstellung gelingt aus den Elementen bzw. durch Anlagerung von Halogen an einfache XY-Moleküle. Die Verbindungen sind sehr reaktiv. **Extrem reaktionsfreudig ist  $\text{IF}_7$ .** Es ist ein gutes Fluorierungsmittel.

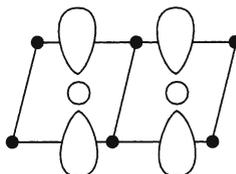
Die Struktur von  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$  und  $\text{ICl}_3$  leitet sich von der trigonalen Bipyramide ab. Die Substanzen dimerisieren leicht.  $\text{ClF}_3$  und  $\text{BrF}_3$  dissoziieren:



$\text{ClF}_2^+$  bzw.  $\text{BrF}_2^+$  sind gewinkelt und  $\text{ClF}_4^-$  bzw.  $\text{BrF}_4^-$  quadratisch planar gebaut.



monomeres  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{ICl}_3$



dimeres  $\text{ClF}_3$   
 $\text{BrF}_3$   
 $\text{ICl}_3$

**Tabelle 33.** Interhalogenverbindungen

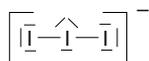
**XY:** **ClF** (farbloses Gas, Schmp.  $-155,6^\circ\text{C}$ , Sdp.  $-100^\circ\text{C}$ ); **BrF** (hellrotes Gas); **IF** (braun, fest); **ICl** (rote Nadeln, Schmp.  $27,2^\circ\text{C}$ , Sdp.  $97,5^\circ\text{C}$ ); **IBr** (rot-braune Kristalle, Schmp.  $36^\circ\text{C}$ , Sdp.  $116^\circ\text{C}$ ).

**XY<sub>3</sub>:** **ClF<sub>3</sub>** (farbloses Gas, Schmp.  $-82,6^\circ\text{C}$ , Sdp.  $11,3^\circ\text{C}$ ); **BrF<sub>3</sub>** (farblose Flüssigkeit, Schmp.  $8,8^\circ\text{C}$ , Sdp.  $127^\circ\text{C}$ ); **IF<sub>3</sub>** (gelb, fest); **ICl<sub>3</sub>** (gelbe Kristalle).

**XY<sub>5</sub>:** **ClF<sub>5</sub>** (farbloses Gas); **BrF<sub>5</sub>** (farblose Flüssigkeit, Schmp.  $-61,3^\circ\text{C}$ , Sdp.  $40,5^\circ\text{C}$ ); **IF<sub>5</sub>** (farblose Flüssigkeit, Schmp.  $8,5^\circ\text{C}$ , Sdp.  $97^\circ\text{C}$ ). Die Struktur ist ein Oktaeder, bei dem eine Ecke von einem Elektronenpaar besetzt ist.

**XY<sub>7</sub>:** **IF<sub>7</sub>** (farbloses Gas, Schmp.  $4,5^\circ\text{C}$ , Sdp.  $5,5^\circ\text{C}$ ) (pentagonale Bipyramide).

**Polyhalogenid-Ionen** sind geladene Interhalogenverbindungen wie z.B.  $I_3^-$  (aus  $I^- + I_2$ ),  $Br_3^-$ ,  $I_5^-$ ,  $IBr_2^-$ ,  $ICl_3F^-$  (aus  $ICl_3 + F^-$ ),  $ICl_4^-$  (aus  $ICl_2 + Cl_2$ ). *Mit großen Kationen ist  $I_3^-$  linear und symmetrisch gebaut:*



Manche Ionen entstehen auch durch Eigendissoziation einer Interhalogenverbindung wie z.B.



## Pseudohalogene — Pseudohalogenide

Die Substanzen  $(CN)_2$  (Dicyan),  $(SCN)_2$  (Dirhodan),  $(SeCN)_2$  (Selenocyan) zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit den Halogenen. Sie heißen daher **Pseudohalogene**.

**$(CN)_2$ , Dicyan**, ist ein farbloses, giftiges Gas. Unter Luftausschluss polymerisiert es zu Paracyan. Mit Wasser bilden sich  $(NH_4)_2C_2O_4$  (Ammoniumoxalat),  $NH_4^+HCO_2^-$  (Ammoniumformiat),  $(NH_4)_2CO_3$  und  $OC(NH_2)_2$  (Harnstoff). Bei hohen Temperaturen treten CN-Radikale auf. Dicyan ist das Dinitril der Oxalsäure.

*Herstellung:* durch thermische Zersetzung von  $AgCN$  (Silbercyanid):



durch Erhitzen von  $Hg(CN)_2$  mit  $HgCl_2$ :



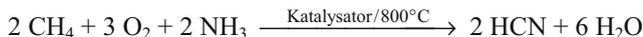
oder durch Oxidation von  $HCN$  mit  $MnO_2$ .

**$(SCN)_2$ , Dirhodan**, ist ein gelber Festkörper, der schon bei Raumtemperatur zu einem roten unlöslichen Material polymerisiert.  $(SCN)_2$  ist ein Oxidationsmittel, das z.B. Iodid zu Iod oxidiert.

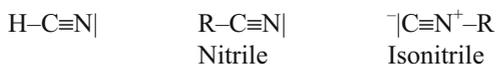
Die Pseudohalogene bilden **Wasserstoffsäuren**, von denen sich Salze ableiten. **Vor allem die Silbersalze sind in Wasser schwer löslich.** Zwischen Pseudohalogenen und Halogenen ist Verbindungsbildung möglich, wie z.B.  $Cl-CN$ , Chlorcyan, zeigt.

**$HCN$ , Cyanwasserstoff, Blausäure**, ist eine nach Bittermandelöl riechende, sehr giftige Flüssigkeit (Sdp.  $26^\circ\text{C}$ ). Sie ist eine schwache Säure, ihre Salze heißen **Cyanide**.

*Herstellung:* durch Zersetzung der Cyanide mit Säure oder **großtechnisch** durch folgende Reaktion:

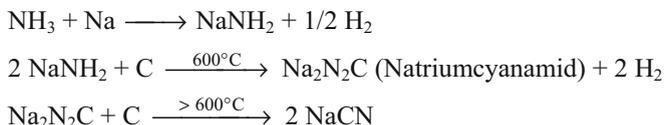


Vom Cyanwasserstoff existiert nur die **Normalform** HCN. Die organischen Derivate RCN heißen **Nitrile**. Von der *Iso-Form* sind jedoch organische Derivate bekannt, die **Isonitrile**, RNC.



Das **Cyanid-Ion**  $\text{CN}^-$  ist ein **Pseudohalogenid**. Es ist eine starke Lewis-Base und ein guter Komplexligand.

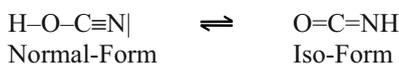
**NaCN** wird technisch aus Natriumamid  $\text{NaNH}_2$  durch Erhitzen mit Kohlenstoff hergestellt:



**KCN** erhält man z.B. nach der Gleichung:

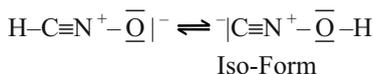


Kaliumcyanid wird durch starke Oxidationsmittel zu **KOCN**, **Kaliumcyanat**, oxidiert. Mit Säuren entsteht daraus eine wässrige Lösung von **HOCN**, **Cyansäure**, die man auch durch thermische Zersetzung von Harnstoff erhalten kann. Von der Cyansäure existiert eine **Iso-Form**, die mit der **Normal-Form** im Gleichgewicht steht (= **Tautomerie**). Cyansäure kann zur Cyanursäure trimerisieren (s. Bd. II).



Das Cyanat-Ion,  $[\text{N}\equiv\text{C}-\bar{\text{O}}]^-$ , ist wie das Isocyanat-Ion ein **Pseudohalogenid**. Weitere Pseudohalogenide sind die Anionen:  $\text{SCN}^-$ , Thiocyanat (Rhodanid) und  $\text{N}_3^-$ , Azid, s. S. 337, 391.

**Knallsäure**, **Fulminsäure**, ist eine zur Cyansäure isomere Substanz, welche im freien Zustand sehr unbeständig ist. Ihre Schwermetallsalze (Hg- und Ag-Salze) dienen als Initialzünder. Die Salze heißen Fulminate. Man erhält sie aus dem Metall, Salpetersäure und Ethanol. Auch von der Knallsäure gibt es eine **Iso-Form**:



## Edelgase (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)

Die Edelgase bilden die VIII. bzw. 0. Hauptgruppe des Periodensystems (PSE). Sie haben eine abgeschlossene Elektronenschale (= **Edelgaskonfiguration**): Helium hat  $s^2$ -Konfiguration, alle anderen haben eine  $s^2p^6$ -Konfiguration. Aus diesem Grund liegen sie als **einatomige Gase** vor und sind sehr reaktionsträge. Zwischen den Atomen wirken nur *van der Waals-Kräfte*, s. S. 114.

*Vorkommen:* In trockener Luft sind enthalten (in Volumenanteilen (%)): He:  $5,24 \cdot 10^{-4}$ , Ne:  $1,82 \cdot 10^{-3}$ , Ar: 0,934, Kr:  $1,14 \cdot 10^{-4}$ , Xe:  $1 \cdot 10^{-5}$ , Rn nur in Spuren. Rn und He kommen ferner als Folgeprodukte radioaktiver Zerfallsprozesse in einigen Mineralien vor. He findet man auch in manchen Erdgasvorkommen (bis zu 10 %).

**Radon** ist ein radioaktives Gas, das in Gesteinen und Böden vorkommt, von dort aus gelangt es in die Luft. Menschen können das Gas und seine Zerfallsprodukte mit der Atemluft aufnehmen. Während Radon zum größten Teil wieder ausgeatmet wird, lagern sich seine radioaktiv strahlenden Zerfallsprodukte in der Lunge an. Hier können sie Krebs verursachen. Betroffen sind nach Angaben von Experten Gebiete in Süddeutschland, im Schwarzwald, Thüringen, Sachsen und der Eifel. Europaweit sollen pro Jahr 20000 Todesfälle auf das Konto von Radonstrahlung gehen. Auf der anderen Seite wird in Deutschland in 8 Badeorten die so genannte Radontherapie angeboten. S. hierzu BfS zur Radon-Balneotherapie in „Informationen des Bundesamtes für Strahlenschutz“, 2/00, 3.Jg., Juni 2000.

*Gewinnung:* He aus den Erdgasvorkommen, die anderen außer Rn aus der verflüssigten Luft durch Adsorption an Aktivkohle, anschließende Desorption und fraktionierte Destillation.

*Eigenschaften:* Die Edelgase sind farblos, geruchlos, mit Ausnahme von Radon ungiftig und nicht brennbar. Weitere Daten sind in Tabelle 34 enthalten.

*Verwendung:* **Helium:** Im Labor als Schutz- und Trägergas, ferner in der Kryotechnik, der Reaktortechnik und beim Gerätetauchen als Stickstoffersatz zusammen mit  $O_2$  wegen der im Vergleich zu  $N_2$  geringeren Löslichkeit im Blut. **Argon:** Als Schutzgas bei metallurgischen Prozessen und bei Schweißarbeiten. Edelgase finden auch wegen ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit als Füllgas für Glühlampen Verwendung, ferner in Gasentladungslampen und Lasern.

In Gasentladungslampen leuchtet **Helium** gelb, **Neon** rot, **Argon** blau und rot, **Krypton** gelb-grün und **Xenon** blau-grün.

Tabelle 34. Eigenschaften der Edelgase

Element	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon	Radon
Elektronen- konfiguration	$1s^2$	$1s^2 2s^2 sp^6$	$[Ne]3s^2 3p^6$	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^6$	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
Schmp. [°C]	-269 <sup>a</sup> (104 bar)	-249	-189	-157	-112	-71
Sdp. [°C]	-269	-246	-186	-152	-108	-62
Ionisierungs- energie [kJ/mol]	2370	2080	1520	1320	1170	1040
Kovalenter Atomradius [pm]	99	160	192	192	217	

<sup>a</sup>Helium ist bei 1 bar am absoluten Nullpunkt flüssig (He I). Ab 2,18 K und 1,013 bar zeigt He ungewöhnliche Eigenschaften (He II): supraflüssiger Zustand. Seine Viskosität ist um 3 Zehnerpotenzen kleiner als die von gasförmigen H<sub>2</sub>, seine Wärmeleitfähigkeit ist um 3 Zehnerpotenzen höher als die von Kupfer bei Raumtemperatur.

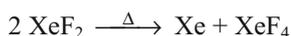
**Chemische Eigenschaften:** Nur die schweren Edelgase gehen mit den stark elektronegativen Elementen O<sub>2</sub> und F<sub>2</sub> Reaktionen ein, weil die Ionisierungsenergien mit steigender Ordnungszahl abnehmen. So kennt man **von Xenon verschiedene Fluoride, Oxide und Oxidfluoride**. Ein XeCl<sub>2</sub> entsteht nur auf Umwegen.

## Verbindungen

Die *erste* hergestellte Edelgasverbindung ist das Xe<sup>+</sup>[PtF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (Bartlett, 1962).

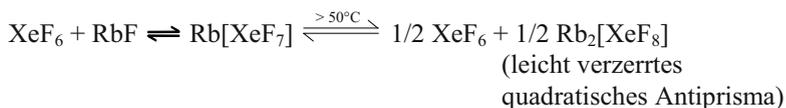
**Xenonfluoride** sind farblose, kristalline, verdampfbare Stoffe. Sie entstehen bei der Reaktion: Xe + n · F<sub>2</sub> + Energie (elektrische Entladungen, UV-Bestrahlung, Erhitzen).

**XeF<sub>2</sub>:** linear gebaut. Schmp. 129°C. Disproportioniert:



**XeF<sub>4</sub>:** planar-quadratisch. Schmp. 117°C. Lässt sich im Vakuum sublimieren.

**XeF<sub>6</sub>:** oktaedrisch verzerrt.

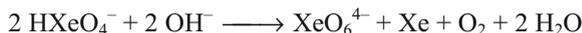


## Xenon-Oxide

**XeO<sub>3</sub>** entsteht bei der Reaktion



und ist in festem Zustand explosiv. Die wässrige Lösung ist stabil und wirkt stark oxidierend. Mit starken Basen bilden sich Salze der **Xenonsäure H<sub>2</sub>XeO<sub>4</sub>**, welche mit OH<sup>-</sup>-Ionen disproportionieren:



Das XeO<sub>6</sub><sup>4-</sup>-Anion ist ein starkes Oxidationsmittel (Perxenat-Ion). *Beispiele:* Na<sub>4</sub>XeO<sub>6</sub>, Ba<sub>2</sub>XeO<sub>6</sub>.

**XeO<sub>4</sub>** ist sogar bei -40°C noch explosiv (Zersetzung in die Elemente). Es ist tetraedrisch gebaut und isoelektronisch mit IO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Die Herstellung gelingt mit Ba<sub>2</sub>XeO<sub>6</sub> und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

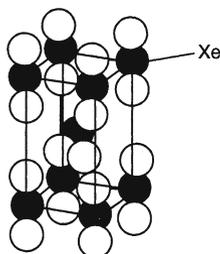


Abb. 169.  $\text{XeF}_2$ -Moleküle im  $\text{XeF}_2$ -Kristall

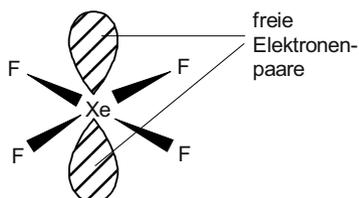


Abb. 170. Molekülstruktur von  $\text{XeF}_4$ .  
 $\text{Xe} \leftrightarrow \text{F} = 195 \text{ pm}$

**Oxidfluoride** von Xenon:  $\text{XeOF}_4$ ,  $\text{XeO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{XeOF}_2$ .

$\text{KrF}_2$ , **Kryptondifluorid**, entsteht aus Kr und  $\text{F}_2$ . Es ist nur bei tiefer Temperatur stabil.

$\text{RnF}_x$  bildet sich z.B. aus Rn und  $\text{F}_2$  beim Erhitzen auf  $400^\circ\text{C}$ .

$\text{XeCl}_2$  wurde massenspektroskopisch und IR-spektroskopisch nachgewiesen. Von  $\text{XeCl}_4$  existiert ein Mößbauer-Spektrum.

$\text{XeOF}_4$  entsteht als Primärprodukt bei der Reaktion von  $\text{XeF}_6$  (bei  $50^\circ\text{C}$ ) mit Quarzgefäßen und durch partielle Hydrolyse. Es ist eine farblose Flüssigkeit. Schmp.  $-28^\circ\text{C}$ .

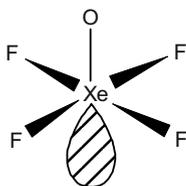


Abb. 171. Molekülstruktur von  $\text{XeOF}_4$

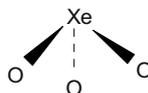


Abb. 172. Struktur von  $\text{XeO}_3$ .  
 $\text{Xe}-\text{O} = 176 \text{ pm}$  (ähnlich dem  $\text{IO}_3^-$ -Ion)

### „Physikalische Verbindungen“

Beim Ausfrieren von Wasser bei Gegenwart der Edelgase bildet sich eine besondere kubische Eis-Struktur.

Pro Elementarzelle mit 46 H<sub>2</sub>O-Molekülen sind 8 Hohlräume vorhanden, die von Edelgasatomen besetzt sind: 8 E · 46 H<sub>2</sub>O. Diese Substanzen bezeichnet man als **Einschlussverbindungen, Clathrate** (Käfigverbindungen).

Ähnliche Substanzen entstehen mit Hydrochinon in einer Edelgasatmosphäre unter Druck.

### Beschreibung der Bindung in Edelgasverbindungen

Zur Beschreibung der Bindung der Edelgasverbindungen wurden sehr unterschiedliche Ansätze gemacht.

Besonders einfach ist die Anwendung des VSEPR-Konzepts, s. S. 93. Es gibt auch MO-Modelle, die nur 5s- und 5p-Orbitale von Xenon benutzen.

Die Möglichkeit, dass 5d-, 6s- und 6p-Orbitale an der Bindung beteiligt sind, wird besonders für XeF<sub>4</sub> und XeF<sub>6</sub> diskutiert.

## Allgemeine Verfahren zur Reindarstellung von Metallen (Übersicht)

Einige Metalle kommen in elementarem Zustand (= gediegen) vor: **Au, Ag, Pt, Hg**. Siehe *Cyanidlaugerei* für Ag, Au.

**Von den Metallverbindungen sind die wichtigsten:** Oxide, Sulfide, Carbonate, Silicate, Sulfate, Phosphate und Chloride.

Entsprechend den Vorkommen wählt man die Aufarbeitung. *Sulfide* führt man meist durch Erhitzen an der Luft (= *Rösten*) in die **Oxide** über.

### I. Reduktion der *Oxide* zu den Metallen

#### 1) Reduktion mit Kohlenstoff bzw. CO:

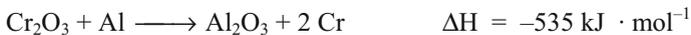
Fe, Cd, Mn, Mg, Sn, Bi, Pb, Zn, Ta.

Metalle, die mit Kohlenstoff *Carbide* bilden, können auf diese Weise nicht rein erhalten werden. Dies trifft für die meisten Nebengruppenelemente zu.

S. auch „Ferrochrom“, „Ferromangan“, „Ferrowolfram“, „Ferrovanadin“.

#### 2) Reduktion mit Metallen

a) Das *aluminothermische Verfahren* eignet sich z.B. für Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaO (im Vakuum), TiO<sub>2</sub>.



b) Reduktion mit *Alkali- oder Erdalkalimetallen*

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit Ca; TiO<sub>2</sub> bzw. ZrO<sub>2</sub> über TiCl<sub>4</sub> bzw. ZrCl<sub>4</sub> mit Na oder Mg.

Auf die gleiche Weise gewinnt man Lanthanoide (s. S. 461) und einige Actinoide (s. S. 463).

#### 3) Reduktion mit *Wasserstoff* bzw. *Hydriden*

*Beispiele:* MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> (mit CaH<sub>2</sub>).

### II. Elektrolytische Verfahren

#### 1) Schmelzelektrolyse

Zugänglich sind auf diese Weise **Aluminium** aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **Natrium** aus NaOH, die **Alkali-** und **Erdalkalimetalle** aus den Halogeniden.

## 2) Elektrolyse wässriger Lösungen

Cu, Cd bzw. Zn aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -saurer Lösung von  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$  bzw.  $\text{ZnSO}_4$ .  
Vgl. Kupfer-Raffination.

Reinigen kann man auf diese Weise auch Ni, Ag, Au.

## III. Spezielle Verfahren

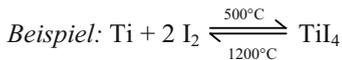
### 1) Röst-Reaktionsverfahren

für Pb aus  $\text{PbS}$  und Cu aus  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

### 2) Transport-Reaktionen

a) **Mond-Verfahren:**  $\text{Ni} + 4 \text{CO} \xrightarrow{80^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{CO})_4 \xrightarrow{180^\circ\text{C}} \text{Ni} + 4 \text{CO}$

b) **Aufwachs-Verfahren** (*van Arkel* und *de Boer*) für Ti, V, Zr, Hf.



### 3) Erhitzen (Destillation, Sublimation)

As durch Erhitzen von  $\text{FeAsS}$ . Hg aus  $\text{HgS}$  unter Luftzutritt.

### 4) Niederschlagsarbeit:



### 5) Zonenschmelzen

## B) Nebengruppenelemente\*

Im Langperiodensystem von S. 43 sind zwischen die Elemente der Hauptgruppen II a und III a die sog. **Übergangselemente** eingeschoben. Zur Definition der Übergangselemente s. S. 44.

Man kann nun die jeweils untereinander stehenden Übergangselemente zu sog. **Nebengruppen** zusammenfassen. Hauptgruppen werden durch den Buchstaben a und Nebengruppen durch den Buchstaben b im Anschluss an die durch römische Zahlen gekennzeichneten Gruppennummern unterschieden.

**Die Elemente der Nebengruppe II b (Zn, Cd und Hg) haben bereits vollbesetzte d-Niveaus:**  $d^{10}s^2$  und bilden den Abschluss der einzelnen Übergangsreihen. Sie werden meist gemeinsam mit den Übergangselementen besprochen, weil sie in ihrem chemischen Verhalten manche Ähnlichkeit mit diesen aufweisen.

Die Nummerierung der Nebengruppen erfolgt entsprechend der Anzahl der Valenzelektronen (Zahl der d- **und** s-Elektronen). Die Nebengruppe VIII b besteht aus drei Spalten mit insgesamt 9 Elementen. Sie enthält Elemente unterschiedlicher Elektronenzahl im d-Niveau. Diese Elemententeilung ist historisch entstanden, weil die nebeneinander stehenden Elemente einander chemisch sehr ähnlich sind. Die sog. **Eisenmetalle** Fe, Co, Ni unterscheiden sich in ihren Eigenschaften recht erheblich von den sechs übrigen Elementen, den sog. **Platinmetallen**, s. hierzu auch S. 43.

**Alle** Übergangselemente sind **Metalle**. Sie bilden häufig stabile **Komplexe** und können meist in **verschiedenen Oxidationsstufen** auftreten. Einige von ihnen bilden gefärbte Ionen und zeigen Paramagnetismus (s. hierzu Kap. 6). Infolge der relativ leicht anregbaren d-Elektronen sind ihre Emissionsspektren **Bandenspektren**.

Die mittleren Glieder einer Übergangsreihe kommen in einer größeren Zahl verschiedener Oxidationsstufen vor als die Anfangs- und Endglieder (s. Tabelle 37).

---

\* Zu der Durchnummerierung aller Gruppen des PSE von 1 bis 18 s. S. 43.

Tabelle 35. Eigenschaften der Elemente Sc – Zn

	III	IV	V	VI	VII	VIII		I	II	
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Elektronen- konfiguration	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{10} 4s^2$
Atomradius [pm]*	161	145	132	137	137	124	125	125	128	133
Schmelzpunkt [°C]	1540	1670	1900	1900	1250	1540	1490	1450	1083	419
Siedepunkt [°C]	2730	3260	3450	2640	2100	3000	2900	2730	2600	906
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3,0	4,5	5,8	7,2	7,4	7,9	8,9	8,9	8,9	7,3
Ionenradius [pm]**										
M <sup>2+</sup>		90	88	88	80	76	74	72	69	74
M <sup>3+</sup>		81	87	74	63	64	63	62		
E <sup>0</sup> <sub>M/M<sup>2+</sup></sub> [V]		-	-1,63	-1,2	-0,91	-1,18	-0,44	-0,28	-0,35	-0,76
E <sup>0</sup> <sub>M/M<sup>3+</sup></sub> [V]		-2,1	-1,2	-0,85	-0,74	-0,28	-0,4			

\* im Metall.

\*\* im chemisch stabilen Gaszustand.

Die E<sup>0</sup>-Werte sind in saurer Lösung gemessen.

**Tabelle 36.** Eigenschaften der Elemente Mo, Ru – Cd und W, Os – Hg

	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
Elektronen- konfiguration	4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	4d <sup>10</sup>	4d <sup>10</sup> s <sup>1</sup>	4d <sup>10</sup> s <sup>2</sup>
Atomradius [pm]*	136	133	134	138	144	149
Schmelzpunkt [°C]	2610	2300	1970	1550	961	321
Siedepunkt [°C]	5560	3900	3730	3125	2210	765
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	10,2	12,2	12,4	12,0	10,5	8,64
$E^0_{M/M^+}$					+0,79	
$E^0_{M/M^{2+}}$		+0,45	+0,6	+1,0		-0,4
$E^0_{M/M^{3+}}$	-0,2					

	W	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Elektronen- konfiguration	5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	5d <sup>9</sup> 6s <sup>0</sup>	5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	5d <sup>10</sup> s <sup>1</sup>	5d <sup>10</sup> s <sup>2</sup>
Atomradius [pm]*	137	134	136	139	144	152
Schmelzpunkt [°C]	3410	3000	2450	1770	1063	-39
Siedepunkt [°C]	5930	5500	4500	3825	2970	357
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	19,3	22,4	22,5	21,4	19,3	13,54
$E^0_{M/M^+}$					+1,68	
$E^0_{M/M^{2+}}$		+0,85	+1,1	+1,0		+0,85
$E^0_{M/M^{4+}}$	+0,05					

\*im Metall.

Die  $E^0$ -Werte sind in saurer Lösung gemessen.

### Innerhalb einer Nebengruppe nimmt die Stabilität der höheren Oxidationsstufen von oben nach unten zu (Unterschied zu den Hauptgruppen!).

Die meisten Übergangselemente kristallisieren in dichtesten Kugelpackungen. Sie zeigen relativ **gute elektrische Leitfähigkeit** und sind im Allgemeinen ziemlich **hart**, oft **spröde** und haben relativ **hohe Schmelz- und Siedepunkte**. Den Grund hierfür kann man in den relativ kleinen Atomradien und dem bisweilen beträchtlichen kovalenten Bindungsanteil sehen.

*Beachte:* Die Elemente der Gruppe II b (Zn, Cd, Hg) sind weich und haben niedrige Schmelzpunkte.

*Vorkommen:* meist als Sulfide und Oxide, einige auch gediegen.



*Herstellung:* durch Rösten der Sulfide und Reduktion der entstandenen Oxide mit **Kohlenstoff** oder **CO**. Falls Carbidbildung eintritt, müssen andere Reduktionsmittel verwendet werden: **Aluminium** für die Herstellung von Mn, V, Cr, Ti, **Wasserstoff** für die Herstellung von W oder z.B. auch die Reduktion eines Chlorids mit **Magnesium** oder **elektrolytische Reduktion**.

Hochreine Metalle erhält man durch thermische Zersetzung der entsprechenden Iodide an einem heißen Wolframdraht. S. hierzu die Übersicht S. 398.

### **Oxidationszahlen**

Die höchsten Oxidationszahlen erreichen die Elemente nur gegenüber den stark elektronegativen Elementen Cl, O und F. Die Oxidationszahl +8 wird in der Gruppe VIII b nur von Os und Ru erreicht.

Tabelle 37 enthält eine Zusammenstellung wichtiger Oxidationsstufen und der zugehörigen Koordinationszahlen.

**Qualitativer Vergleich der Standardpotentiale** von einigen Metallen in verschiedenen Oxidationsstufen (vgl. hierzu Kap. 9)

### **Beachte die folgenden Regeln:**

1. Je **negativer** das Potential eines Redoxpaares ist, umso stärker ist die reduzierende Wirkung des reduzierten Teilchens (Red).
2. Je **positiver** das Potential eines Redoxpaares ist, umso stärker ist die oxidierende Wirkung des oxidierten Teilchens (Ox).
3. Ein oxidierbares Teilchen Red(1) kann nur dann von einem Oxidationsmittel Ox(2) oxidiert werden, wenn das Redoxpotential des Redoxpaares Red(2)/Ox(2) positiver ist als das Redoxpotential des Redoxpaares Red(1)/Ox(1). Für die Reduktion sind die Bedingungen analog.

*Beispiel 1:* Mangan-Ionen in verschiedenen Oxidationsstufen in sauren Lösungen:

$$E^0_{\text{Mn}/\text{Mn}^{2+}} = -1,18 \text{ V}; \quad E^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}} = +1,15 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_2} = +1,23 \text{ V}$$

$$E^0_{\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-} = +1,51 \text{ V}; \quad E^0_{\text{MnO}_2/\text{MnO}_4^-} = +1,63 \text{ V}$$

Schlussfolgerung:  $\text{Mn}^{2+}$  ist relativ stabil gegenüber einer Oxidation.  $\text{MnO}_2$  und  $\text{MnO}_4^-$  sind starke Oxidationsmittel.  $\text{Mn}^{3+}$  lässt sich leicht zu  $\text{Mn}^{2+}$  reduzieren.

*Beispiel 2:* (in saurer Lösung)

$$E^0_{\text{Co}/\text{Co}^{2+}} = -0,277 \text{ V}; \quad E^0_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}} = +1,82 \text{ V}$$

Schlussfolgerung:  $\text{Co}^{3+}$  kann aus  $\text{Co}^{2+}$  nur durch Oxidationsmittel mit einem Redoxpotential  $> +1,82 \text{ V}$  erhalten werden. Ein geeignetes Oxidationsmittel ist z.B.  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  mit  $E^0_{2\text{HSO}_4^-/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = +2,18 \text{ V}$ .

*Beispiel 3:* (in saurer Lösung)

$$\begin{aligned} E^0_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} &= -0,44 \text{ V}; & E^0_{\text{Fe}/\text{Fe}^{3+}} &= -0,036 \text{ V} \\ E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} &= +0,77 \text{ V}; & E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{FeO}_4^{2-}} &= +2,2 \text{ V} \end{aligned}$$

Schlussfolgerung: Ferrate mit  $\text{FeO}_4^{2-}$  sind starke Oxidationsmittel.  $\text{Fe}^{2+}$  kann z.B. leicht mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  oxidiert werden, weil  $E^0_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = 1,23 \text{ V}$  ist.

## Qualitativer Vergleich der Atom- und Ionenradien der Nebengruppenelemente

### Atomradien

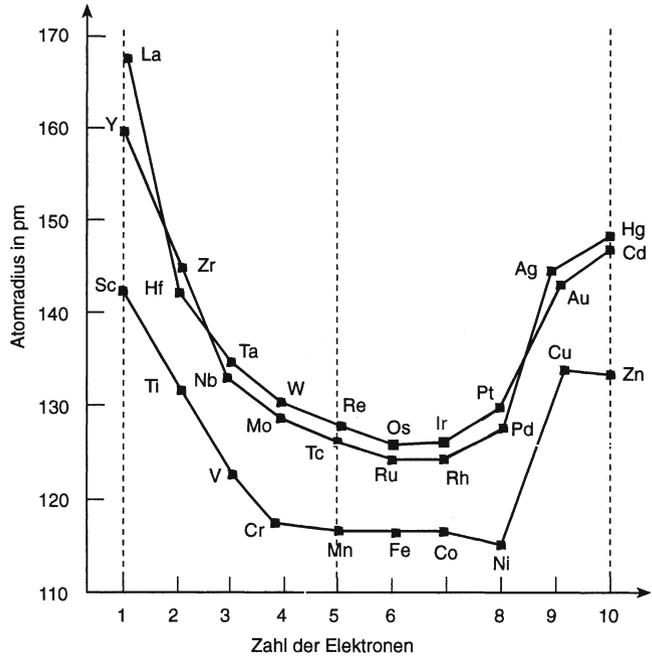
Wie aus Abb. 173 ersichtlich, fallen die Atomradien am Anfang jeder Übergangselementreihe stark ab, werden dann i.a. relativ konstant und steigen am Ende der Reihe wieder an. Das Ansteigen am Ende der Reihe lässt sich damit erklären, dass die Elektronen im vollbesetzten d-Niveau die außenliegenden s-Elektronen (4s, 5s usw.) gegenüber der Kernladung abschirmen, so dass diese nicht mehr so stark vom Kern angezogen werden.

Auf Grund der Lanthanoiden-Kontraktion (s.u.) sind die Atomradien und die Ionenradien von gleichgeladenen Ionen in der 2. und 3. Übergangsreihe einander sehr ähnlich.

### Lanthanoiden-Kontraktion

Zwischen die Elemente **Lanthan** (Ordnungszahl 57) und **Hafnium** (Ordnungszahl 72) werden die 14 Lanthanoidenelemente oder Seltenen Erden eingeschoben, bei denen die sieben **4f-Orbitale**, also innenliegende Orbitale besetzt werden. Da sich gleichzeitig pro Elektron die Kernladung um eins erhöht, ergibt sich eine stetige Abnahme der Atom- bzw. Ionengröße. **Die Auswirkungen der Lanthanoiden-Kontraktion zeigen folgende Beispiele:**

**Lu<sup>3+</sup>** hat mit 85 pm einen kleineren Ionenradius als **Y<sup>3+</sup>** (92 pm). **Hf, Ta, W** und **Re** besitzen fast die gleichen Radien wie ihre Homologen **Zr, Nb, Mo** und **Tc**.



**Abb. 173.** Atomradien der Übergangselemente. Im Unterschied zu Abbildung 20 S.46 wurden hier die Kovalenzradien der Atome zugrunde gelegt, um eine der Realität angenäherte Vergleichsbasis sicherzustellen.

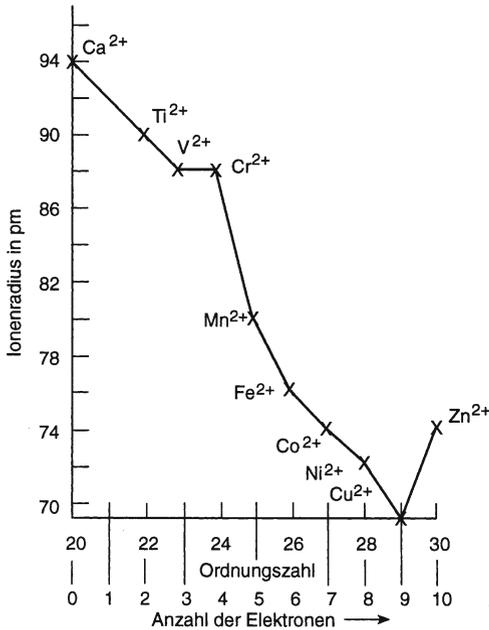
Hieraus ergibt sich eine große Ähnlichkeit in den chemischen Eigenschaften dieser Elemente.

Ähnliche Auswirkungen hat die **Actinoiden-Kontraktion**.

## ***Ionenradien***

Bei den Übergangselementen zeigen die Ionenradien eine Abhängigkeit von der Koordinationszahl und den Liganden. Abb. 174 zeigt den Gang der Ionenradien für  $M^{2+}$ -Ionen der 3d-Elemente in *oktaedrischer Umgebung*, z.B.  $[M(H_2O)_6]^{2+}$ . An dieser Stelle sei bemerkt, dass die Angaben in der Literatur stark schwanken.

**Eine Deutung des Auf und Ab der Radien erlaubt die Kristallfeldtheorie:** Bei schwachen Liganden wie  $H_2O$  resultieren high spin-Komplexe. Zuerst werden die tiefer liegenden  $t_{2g}$ -Orbitale besetzt (Abnahme des Ionenradius). Bei  $Mn^{2+}$  befindet sich je ein Elektron in beiden  $e_g$ -Orbitalen. Diese Elektronen stoßen die Liganden stärker ab als die Elektronen in den  $t_{2g}$ -Orbitalen. Hieraus resultiert ein größerer



**Abb. 174.** Ionenradien für  $M^{2+}$ -Ionen der 3d-Elemente in oktaedrischer Umgebung

Ionenradius. Von  $Mn^{2+}$  an werden die  $t_{2g}$ -Orbitale weiter aufgefüllt. Bei  $Zn^{2+}$  werden schließlich die  $e_g$ -Orbitale vollständig besetzt.

Der Radius von Ionen mit low spin-Konfiguration ist kleiner als der Radius von Ionen mit high spin-Konfiguration.

*Anmerkung:* Der Gang der Hydrationsenthalpien ist gerade umgekehrt. Abnehmender Ionenradius bedeutet kürzeren Bindungsabstand. Daraus resultiert eine höhere Bindungsenergie bzw. eine höhere Hydrationsenthalpie.

# I. Nebengruppe

## Eigenschaften der Elemente

	Cu	Ag	Au
Ordnungszahl	29	47	79
Elektronenkonfiguration	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
Schmp. [°C]	1083	961	1063
Ionenradius [pm]			
M <sup>+</sup>	96	126	137
M <sup>2+</sup>	69	89	–
M <sup>3+</sup>	–	–	85
Spez. elektr. Leitfähigkeit [Ω <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> ]	5,72 · 10 <sup>5</sup>	6,14 · 10 <sup>5</sup>	4,13 · 10 <sup>5</sup>

## Übersicht

Die Elemente dieser Gruppe sind *edle* Metalle und werden vielfach als *Münzmetalle* bezeichnet. *Edel bedeutet*: Sie sind wenig reaktionsfreudig, denn die Valenzelektronen sind fest an den Atomrumpf gebunden. Der edle Charakter nimmt vom Kupfer zum Gold hin zu. In nicht oxidierenden Säuren sind sie unlöslich. Kupfer löst sich in HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Silber in HNO<sub>3</sub>, Gold in Königswasser (HCl : HNO<sub>3</sub> = 3 : 1).

Die Elemente unterscheiden sich in der Stabilität ihrer Oxidationsstufen: Stabil sind im allgemeinen Cu(II)-, Ag(I)- und Au(III)-Verbindungen.

## Kupfer

*Vorkommen*: gediegen, als Cu<sub>2</sub>S (Kupferglanz), Cu<sub>2</sub>O (Cuprit, Rotkupfererz), CuCO<sub>3</sub> · Cu(OH)<sub>2</sub> (Malachit), CuFeS<sub>2</sub> (≡ Cu<sub>2</sub>S · Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) (Kupferkies).

*Herstellung*: (1) Röstreaktionsverfahren:



Geht man von  $\text{CuFeS}_2$  aus, muss das Eisen zuerst durch kieselsäurehaltige Zuschläge verschlackt werden (Schmelzarbeit).

(2) Kupfererze werden unter Luftzutritt mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als  $\text{CuSO}_4$  gelöst. Durch Eintragen von elementarem Eisen in die Lösung wird das edlere Kupfer metallisch abgeschieden (**Zementation**, Zementkupfer):



Die Reinigung von Rohkupfer („Schwarzkupfer“) erfolgt durch **Elektrorefinierung**, s. S. 184.

*Eigenschaften:* Reines Kupfer ist gelbbrot. Unter Bildung von  $\text{Cu}_2\text{O}$  erhält es an der Luft die typische kupferrote Farbe. Bei Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  bildet sich mit der Zeit basisches Carbonat (**Patina**):  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . **Grünspan ist basisches Kupferacetat**. Kupfer ist weich und zäh und kristallisiert in einem kubisch flächenzentrierten Gitter. Es besitzt hervorragende thermische und elektrische Leitfähigkeit.

*Verwendung:* Wegen seiner besonderen Eigenschaften findet Kupfer als Metall vielfache Verwendung. Es ist auch ein wichtiger Legierungsbestandteil, z.B. mit Sn in der *Bronze*, mit Zn im *Messing* und mit Zn und Ni im *Neusilber*. Das hervorragende elektrische Leitvermögen wird in der Elektrotechnik genutzt. Kupfer ist wohl das älteste Werkmetall.

## Kupferverbindungen

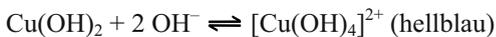
**Kupfer(II)-Verbindungen:** Elektronenkonfiguration  $3d^9$ ; paramagnetisch; meist gefärbt.

***CuO*** (schwarz) bildet sich beim Verbrennen von Kupfer an der Luft. Es gibt leicht seinen Sauerstoff ab. Bei stärkerem Erhitzen entsteht  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

***Cu(OH)<sub>2</sub>*** bildet sich als hellblauer schleimiger Niederschlag:



Beim Erhitzen entsteht  $\text{CuO}$ .  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ist amphoter;



Komplex gebundenes  $\text{Cu}^{2+}$  wird in alkalischer Lösung leicht zu  $\text{Cu}_2\text{O}$  reduziert (s. hierzu Fehlingsche Lösung, (s. Bd. II).

***CuS*** (schwarz), Gestein;  $L_{\text{pCuS}} = 10^{-40} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$

***CuF<sub>2</sub>*** (weiß) ist vorwiegend ionisch gebaut (verzerrtes Rutilgitter).

***CuCl<sub>2</sub>*** ist gelbbraun. Die Substanz ist über Chlorbrücken vernetzt:  $(\text{CuCl}_2)_x$ . Es enthält planar-quadratische  $\text{CuCl}_4$ -Einheiten.  $\text{CuCl}_2$  löst sich in Wasser unter Bildung eines grünen Dihydrats:  $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . Die Struktur ist planar. Die Cu–Cl-Bindung besitzt einen beträchtlichen kovalenten Bindungscharakter.

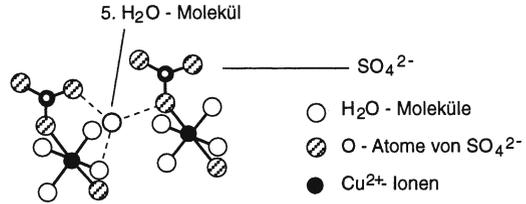


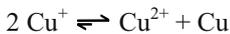
Abb. 175. Die Umgebung des fünften H<sub>2</sub>O-Moleküls in CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O

**CuSO<sub>4</sub>**, (wasserfrei) ist weiß und **CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O** (*Kupfervitriol*) blau. Im triklinen CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O gibt es zwei Arten von Wassermolekülen. Jedes der beiden Cu<sup>2+</sup>-Ionen in der Elementarzelle ist von vier H<sub>2</sub>O-Molekülen umgeben, die vier Ecken eines verzerrten Oktaeders besetzen. Außerdem hat jedes Cu<sup>2+</sup> zwei O-Atome aus den SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Tetraedern zu Nachbarn. Das **fünfte** H<sub>2</sub>O-Molekül ist nur von anderen Wassermolekülen und von O-Atomen der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen umgeben, Abb. 175.

**[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>** bildet sich in wässriger Lösung aus Cu<sup>2+</sup>-Ionen und NH<sub>3</sub>. Die tiefblaue Farbe des Komplex-Ions dient als qualitativer Kupfernachweis. Der „Cu(II)-tetrammin-Komplex“ hat eine quadratisch-planare Anordnung der Liganden, wenn man nur die nächsten Nachbarn des Cu<sup>2+</sup>-Ions berücksichtigt. **In wässriger Lösung liegt ein verzerrtes Oktaeder vor**; hier kommen zwei H<sub>2</sub>O-Moleküle als weitere Liganden (in größerem Abstand) hinzu. S. hierzu Kapitel 6. Die alkalische Lösung des Komplexes [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> (Schweizers Reagens) löst Cellulose. Durch Einspritzen der Cellulose-Lösungen in Säuren oder Basen bilden sich Cellulosefäden (**Kupferseide**).

**Kupfer(I)-Verbindungen:** 3d<sup>10</sup>; diamagnetisch, farblos. Sie enthalten große polarisierbare Anionen und kovalenten Bindungsanteil.

In Wasser sind Cu<sup>+</sup>-Ionen instabil:



Das Gleichgewicht liegt auf der rechten Seite. Nur Anionen und Komplexliganden, welche mit Cu<sup>+</sup> schwerlösliche oder stabile Verbindungen bilden, verhindern die Disproportionierung. Es bilden sich dann sogar Cu<sup>+</sup>-Ionen aus Cu<sup>2+</sup> Ionen.

*Beispiele:*



*Struktur von (CuCN)<sub>x</sub>:*  $\longrightarrow \text{Cu}-\text{C}\equiv\text{N}| \longrightarrow \text{Cu}-\text{C}\equiv\text{N}| \longrightarrow \text{Cu}-\text{C}\equiv\text{N}|$

$\text{CuCN}$  ist im Überschuss von  $\text{CN}^-$ -Ionen löslich und kann folgende Komplexe bilden:

$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  bildet im Gitter polymere, spiralförmige Anion-Ketten mit trigonal planarer Anordnung und KZ 3 am Kupfer.

$[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  bildet Ketten aus  $\text{Cu}(\text{CN})_4$ -Tetraedern.

$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ -Ionen liegen als isolierte Tetraeder vor.

$\text{Cu}_2\text{O}$  entsteht durch Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  als gelber Niederschlag. Rotes  $\text{Cu}_2\text{O}$  erhält man durch Erhitzen von  $\text{CuO}$  bzw. gelbem  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Kupfer(I)-Salze können CO binden:



## Silber

*Vorkommen:* gediegen, als  $\text{Ag}_2\text{S}$  (Silberglanz),  $\text{AgCl}$  (Hornsilber), in Blei- und Kupfererzen.

*Gewinnung:* Silber findet sich im Anodenschlamm bei der Elektroraffination von Kupfer. Angereichert erhält man es bei der Bleidarstellung. Die Abtrennung vom Blei gelingt z.B. durch „Ausschütteln“ mit flüssigem Zink (= **Parkesieren**). Zn und Pb sind unterhalb  $400^\circ\text{C}$  praktisch nicht mischbar. Ag und Zn bilden dagegen beim Erstarren Mischkristalle in Form eines Zinkschaums auf dem flüssigen Blei. Durch teilweises Abtrennen des Bleis wird das Ag im Zinkschaum angereichert. Nach Abdestillieren des Zn bleibt ein „Reichblei“ mit 8 - 12 % Ag zurück. Die Trennung Ag/Pb erfolgt jetzt durch Oxidation von Pb zu  $\text{PbO}$ , welches bei  $884^\circ\text{C}$  flüssig ist, auf dem Silber schwimmt und abgetrennt werden kann (**Treibarbeit**). Eine weitere Möglichkeit der Silbergewinnung bietet die **Cyanidlaugerei** (s. Goldgewinnung, S. 413). Die Reinigung des Rohsilbers erfolgt elektrolytisch.

*Eigenschaften:* Ag besitzt von allen Elementen das größte thermische und elektrische Leitvermögen. Weitere Eigenschaften s. S. 409.

*Verwendung:* elementar für Münzen, Schmuck, in der Elektronik etc. oder als Überzug (Versilbern). Zur Verwendung von  $\text{AgBr}$  in der Photographie s. S. 389.

## Silberverbindungen

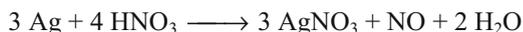
**Silber(I)-Verbindungen:** Elektronenkonfiguration  $4d^{10}$ ; meist farblos, stabilste Oxidationsstufe.

$\text{Ag}_2\text{O}$  (dunkelbraun) entsteht bei der Reaktion:



$\text{Ag}_2\text{S}$  (schwarz) hat ein Löslichkeitsprodukt von  $\approx 1,6 \cdot 10^{-49} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$ .

**AgNO<sub>3</sub>** ist das wichtigste Ausgangsmaterial für andere Ag-Verbindungen. Es ist leicht löslich in Wasser und entsteht nach folgender Gleichung:



**AgF** ist ionisch gebaut. Es ist leicht löslich in Wasser!

**AgCl** bildet sich als käsiger weißer Niederschlag aus  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Cl}^-$   $L_{\text{pAgCl}} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ . In konz. HCl ist AgCl löslich:

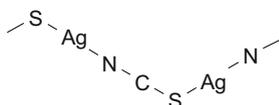


Mit wässriger verd. NH<sub>3</sub>-Lösung entsteht das lineare Silberdiamminkomplex-Kation:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

**AgBr** s. S. 269, 389.

AgF, AgCl, AgBr besitzen NaCl-Struktur.

**AgSCN** entsteht aus  $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^-$ ,  $L_{\text{p}} = 0,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ . Es ist polymer gebaut:



**AgCN** zeigt eine lineare Kettenstruktur mit kovalenten Bindungsanteilen:  $-\text{Ag}-\text{CN}-\text{Ag}-\text{CN}-$ . Es ist im CN<sup>-</sup>-Überschuss löslich.

**Silber(II)-Verbindungen** sind mit Ausnahme von AgF<sub>2</sub> nur in komplexgebundenem Zustand stabil. Sie werden mit sehr kräftigen Oxidationsmitteln erhalten wie Ozon, Peroxodisulfat S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> oder durch anodische Oxidation.

**AgF<sub>2</sub>, Silberdifluorid**, wird aus den Elementen hergestellt. Es ist ein kräftiges Oxidations- und Fluorierungsmittel.

### Silber(III)-Verbindungen

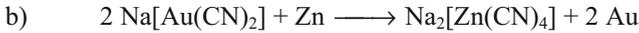
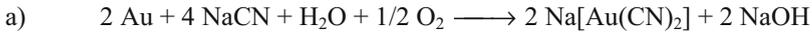
Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht durch anodische Oxidation einer alkalischen Lösung von Ag(I)-Verbindungen.

## Gold

*Vorkommen:* hauptsächlich gediegen.

*Gewinnung:* (1) Aus dem Anodenschlamm der **Kupfer-Raffination**. (2) **Mit dem Amalgamverfahren:** Au wird durch Zugabe von Hg als Amalgam (Au/Hg) aus dem Gestein herausgelöst. Hg wird anschließend abdestilliert. (3) Aus goldhaltigem Gestein durch **Cyanidlaugerei:** Goldhaltiges Gestein wird unter Luftzu-

tritt mit verdünnter NaCN-Lösung behandelt. Gold geht dabei als Komplex in Lösung. Mit Zn-Staub wird  $\text{Au}^+$  dann zu Au reduziert:

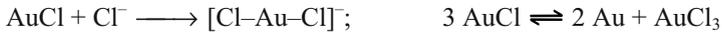


Die Reinigung erfolgt elektrolytisch.

**Eigenschaften:** Gold ist sehr weich und reaktionsträge. Löslich ist es z.B. in Königswasser und Chlorwasser.

**Verwendung:** zur Herstellung von Münzen und Schmuck und als Legierungsbestandteil mit Cu oder Palladium, in der Dentaltechnik, Optik, Glas-, Keramikindustrie, Elektrotechnik, Elektronik

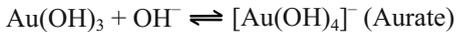
**Gold(I)-Verbindungen** sind in wässriger Lösung nur beständig, wenn sie schwerlöslich ( $\text{AuI}$ ,  $\text{AuCN}$ ) oder komplex gebunden sind. Sie disproportionieren leicht in  $\text{Au}(0)$  und  $\text{Au}(III)$ . *Beispiele:*



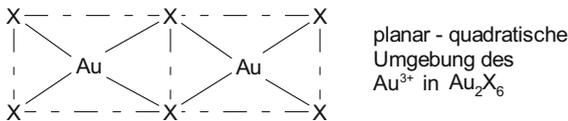
**Gold(III)-Verbindungen:** Das  $\text{Au}^{3+}$ -Ion ist ein starkes Oxidationsmittel. Es ist fast immer in einen planar-quadratischen Komplex eingebaut. *Beispiele:*  $(\text{AuCl}_3)_2$ ,  $(\text{AuBr}_3)_2$  Die Herstellung dieser Substanzen gelingt aus den Elementen.  $(\text{AuCl}_3)_2$  bildet mit Salzsäure Tetrachlorogoldsäure (hellgelb):



$\text{Au(OH)}_3$  wird durch  $\text{OH}^-$ -Ionen gefällt. Im Überschuss löst es sich:



Beim Trocknen entsteht  $\text{AuO(OH)}$ , beim Erhitzen Au.



**Cassiusscher Goldpurpur** ist ein rotes Goldkolloid. Man erhält es aus  $\text{Au}(III)$ -Lösungen durch Reduktion mit  $\text{SnCl}_2$ . Es dient als analytischer Nachweis von Gold und vor allem zum Färben von Glas und Porzellan.

**„Flüssiges Gold“** sind Umsetzungsprodukte von Gold(III)-chloro-Komplexen mit schwefelhaltigen Terpenen oder Harzen. Sie werden zum Bemalen von Glas und Porzellan benutzt.

Der Reinheitsgrad von Gold wird in *Karat* angegeben. 24 Karat ist 100% Gold, 18 Karat ist 75% Gold.

## II. Nebengruppe

Eigenschaften der Elemente

	Zn	Cd	Hg
Ordnungszahl	30	48	80
Elektronenkonfiguration	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	5 d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Schmp. [°C]	419	321	-39
Sdp. [°C]	906	765	357
Ionenradius M <sup>2+</sup> [pm]	74	97	110
E <sup>0</sup> <sub>M/M<sup>2+</sup></sub> [V]	-0,76	-0,40	+0,85

### Übersicht

**Zn** und **Cd** haben in ihren Verbindungen — unter normalen Bedingungen — die Oxidationszahl +2. **Hg kann positiv ein- und zweiwertig sein.** Im Unterschied zu den Erdalkalimetallen sind die s-Elektronen fester an den Kern gebunden. Die Metalle der II. Nebengruppe sind daher *edler* als die Metalle der II. Hauptgruppe. Die Elemente bilden Verbindungen mit z.T. sehr starkem kovalenten Bindungscharakter, z.B. Alkylverbindungen wie Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Sie zeigen eine große Neigung zur Komplexbildung: Hg<sup>2+</sup> >> Cd<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup>. An feuchter Luft überziehen sich die Metalle mit einer dünnen Oxid-, Hydroxidschicht oder auch mit einer Haut von basischem Carbonat, die vor weiterem Angriff schützt (**Passivierung**). **Hg hat ein positives Normalpotential**, es lässt sich daher schwerer oxidieren und löst sich — im Gegensatz zu Zn und Cd — nur in oxidierenden Säuren. Hg bildet mit den meisten Metallen Legierungen, die sog. **Amalgame**. Einige dieser Legierungen sind weich, plastisch verformbar und erhärten mit der Zeit.

*Vorkommen der Elemente:* Zn und Cd kommen meist gemeinsam vor als Sulfide, z.B. ZnS (Zinkblende), Carbonate, Oxide oder Silicate. Die Cd-Konzentration ist dabei sehr gering. Hg kommt elementar vor und als HgS (Zinnober).

*Herstellung:* (1) Rösten der Sulfide bzw. Erhitzen der Carbonate und anschließende Reduktion der entstandenen Oxide mit Kohlenstoff:



(2) Elektrolyse von  $\text{ZnSO}_4$  (aus  $\text{ZnO}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) mit Pb-Anode und Al-Kathode.

Die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Destillation oder elektrolytisch. Cd fällt bei der Destillation an. HgS liefert beim Erhitzen direkt metallisches Hg.

### Verwendung:

**Zink:** als Eisenüberzug (Zinkblech, verzinktes Eisen). Hierzu taucht man gut gereinigtes Eisen in eine Zinkschmelze (feuerverzinktes Eisen). Als Legierungsbestandteil z.B. im Messing (CuZn), als Anodenmaterial für Trockenbatterien, mit Säuren als Reduktionsmittel.  $\text{ZnO}$ , Zinkweiß, ist eine Malerfarbe. Kristallisiertes  $\text{ZnS}$  findet als Material für Leuchtschirme Verwendung, denn es leuchtet nach Belichten nach (*Phosphoreszenz*).  $\text{ZnCl}_2$  wird als Flussmittel beim Löten verwendet.

*Beachte:* Zink wird von Säuren unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von giftigen  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen angegriffen. Im verzinkten Gefäßen darf man daher keine Speisen aufbewahren oder kochen. Unterschied zu Zinn!

**Cadmium:** als Rostschutz, als Elektrodenmaterial in Batterien, in Form seiner Verbindungen als farbige Pigmente, Legierungsbestandteil (Woodsches Metall, Schnellot) und in Form von Steuerstäben zur Absorption von Neutronen in Kernreaktoren.

**Quecksilber:** Verwendung zur Füllung von Thermometern, Barometern, Manometern, als Elektrodenmaterial, Quecksilberdampflampen für UV-reiches Licht usw. Quecksilber-Verbindungen sind wie das Metall sehr giftig und oft Bestandteil von Schädlingsbekämpfungsmitteln; sie finden aber auch bei Hautkrankheiten Verwendung. Silberamalgame sind beliebt als Zahnfüllmaterial. Alkalimetall-Amalgame sind starke Reduktionsmittel.

### Zink-Verbindungen

$\text{Zn}(\text{OH})_2$  ist amphoter. Mit  $\text{OH}^-$ -Ionen bilden sich Zinkate:  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  (Tetrahydroxokomplex). Diese Reaktion ist der Grund dafür, dass Zn in alkalischer Lösung stärker reduziert als in saurer Lösung ( $E^0 = -1,22\text{V}$ )

$\text{ZnO}$  ist eine Malerfarbe (*Zinkweiß*):  $\text{Zn} + 1/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{ZnO}$ .

$\text{ZnS}$  (weiß) kommt in zwei Modifikationen vor: *Zinkblende* (kubisch), s. S. 71, 339 und *Wurtzit* (hexagonal).

$\text{ZnSO}_4$  bildet mit BaS Lithopone (weißes Farbstoffpigment):



$\text{ZnR}_2$ , *Zinkorganyle*, sind die ältesten metallorganischen Verbindungen.  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  wurde 1849 von E. Frankland entdeckt. Es sind unpolare, flüssige oder tiefschmelzende Substanzen. Sie sind linear gebaut. *Herstellung:*  $\text{Zn} + \text{Alkylhalogenid}$  im Autoklaven oder Umsetzung von  $\text{ZnCl}_2$  mit entsprechenden Lithiumorganyle oder Grignard-Verbindungen (s. Bd. II).

## Cadmium-Verbindungen

$\text{Cd}(\text{OH})_2$  ist in Laugen unlöslich, aber in Säuren löslich (Unterschied zu  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ).

$\text{CdS}$  ist schwerlöslich in Säuren.



Cadmiumgelb ist eine Malerfarbe.  $L_{\text{pCdS}} = 10^{-29} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$

$\text{CdF}_2$  kristallisiert im  $\text{CaF}_2$ -Gitter, s. S. 64.

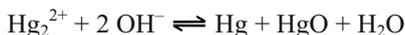
$\text{CdCl}_2$  und  $\text{CdI}_2$  bilden typische Schichtengitter, s. S. 67.

## Quecksilber-Verbindungen

**Hg(I)-Verbindungen** sind diamagnetisch. Sie enthalten die Einheit  $[\text{Hg}-\text{Hg}]^{2+}$  mit einer kovalenten Hg–Hg-Bindung.  $\text{Hg}_2^{2+}$ -Ionen disproportionieren sehr leicht:



Beispiele:



Hg(I)-halogenide, X–Hg–Hg–X, sind linear gebaut und besitzen vorwiegend kovalenten Bindungscharakter. Mit Ausnahme von  $\text{Hg}_2\text{F}_2$  sind sie in Wasser schwerlöslich.  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  ist gelb gefärbt, die anderen Halogenide sind farblos.

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (*Kalomel*) bildet sich in der Kälte nach der Gleichung:



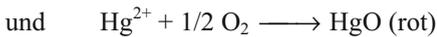
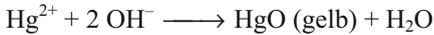
Es entsteht auch aus  $\text{HgCl}_2$  und Hg. Mit  $\text{NH}_3$  bildet sich ein schwarzer Niederschlag:



Die schwarze Farbe rührt von dem feinverteilten, elementaren Quecksilber her.

**Hg(II)-Verbindungen**

**HgO** kommt in zwei Modifikationen vor (verschiedene Korngröße bedingt Farbunterschied!):



Bei Temperaturen  $> 400^\circ\text{C}$  zerfällt HgO in die Elemente. Kristallines HgO besteht aus  $[\text{Hg}-\text{O}-\text{Hg}-\text{O}]$ -Ketten.

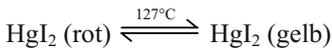
$\text{Hg}(\text{OH})_2$  ist nicht isolierbar!

**HgS** kommt in der Natur als *Zinnober (rot)* vor. Diese Modifikation besitzt Kettenstruktur wie HgO. Aus  $\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$  bildet sich HgS (*schwarz*) mit Zinkblende-Struktur,  $L_{\text{pHgS}} = 1,67 \cdot 10^{-54} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ . Durch Erwärmen von schwarzem HgS, z.B. in  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung, entsteht rotes HgS.

**HgF<sub>2</sub>** ist ionisch gebaut und besitzt  $\text{CaF}_2$ -Struktur.



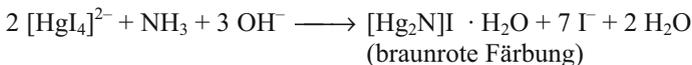
**HgI<sub>2</sub>** ist enantiotrop und ein schönes Beispiel für das Phänomen der **Thermochromie**:



Entsprechend der **Ostwaldschen Stufenregel** entsteht bei der Herstellung aus  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{I}^-$  zuerst die gelbe Modifikation, die sich in die rote umwandelt. Mit überschüssigen  $\text{I}^-$ -Ionen bildet sich ein Tetraiodokomplex:

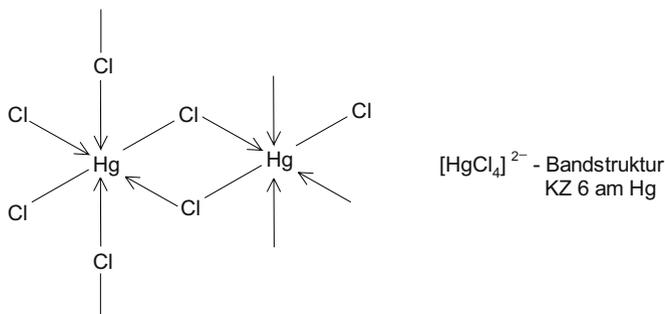


Eine alkalische Lösung von  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  dient als **Nesslers-Reagens** zum Ammoniak-Nachweis:



Mit viel  $\text{NH}_3$  bildet sich ein rotbrauner Niederschlag von  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH}$  (**Millonsche Base**).

**HgCl<sub>2</sub> (Sublimat)** bildet sich beim Erhitzen von  $\text{HgSO}_4$  mit  $\text{NaCl}$ . Schmp.  $280^\circ\text{C}$ , Sdp.  $303^\circ\text{C}$ . Es ist sublimierbar, leichtlöslich in Wasser und bildet Chlorokomplexe  $[\text{HgCl}_3]^-$  und  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ , in denen im festen Zustand sechsfachkoordiniertes Hg vorliegt.



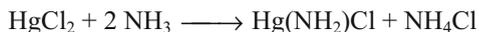
$\text{HgCl}_2$  ist ein linear gebautes Molekül. In wässriger Lösung ist es nur sehr wenig dissoziiert.  $\text{HgCl}_2$  ist sehr giftig!

*Reaktion mit gasförmigem  $\text{NH}_3$ :* Es entsteht weißes **schmelzbares Präzipitat** (= Niederschlag), Schmp.  $300^\circ\text{C}$ :

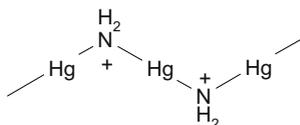


*Bau:* In einem kubischen Gitter aus  $\text{Cl}^-$ -Ionen sind die Flächenmitten von  $[\text{H}_3\text{N}-\text{Hg}-\text{NH}_3]^{2+}$ -Ionen besetzt.

*Reaktion mit wässriger  $\text{NH}_3$ -Lösung:* Es entsteht  $\text{Hg}(\text{II})$ -amid-chlorid = weißes **unschmelzbares Präzipitat**:



$\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$  bildet gewinkelte Ketten:



Beim Kochen einer wässrigen Lösung von  $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$  bildet sich das Chlorid der **Millonschen Base**  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{OH}$ . Die  $[\text{Hg}_2\text{N}]^+$ -Kationen bilden eine cristobalitähnliche Raumnetzstruktur (s. S. 71), während die  $\text{Cl}^-$ -Ionen in kanalförmigen Hohlräumen sitzen und für den Ladungsausgleich sorgen. Die  $\text{Cl}^-$ -Ionen können gegen andere Anionen ausgetauscht werden.

### III. Nebengruppe

Eigenschaften der Elemente

	Sc	Y	La	Ac
Ordnungszahl	21	39	57	89
Elektronenkonfiguration	3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	6d <sup>1</sup> 7 s <sup>2</sup>
Schmp. [°C]	1540	1500	920	1050
Ionenradius M <sup>3+</sup> [pm]	81	92	114	118
Dichte [g · cm <sup>-3</sup> ]	2,99	4,472	6,162	

#### Übersicht

Die **d<sup>1</sup>-Elemente** sind typische Metalle, ziemlich weich, silbrig-glänzend und sehr reaktionsfähig. Sie haben in allen Verbindungen die Oxidationsstufe +3. Ihre Verbindungen zeigen große Ähnlichkeit mit denen der Lanthanoiden. Sc, Y und La werden daher häufig zusammen mit den Lanthanoiden als Metalle der „Seltene Erden“ bezeichnet. Die Abtrennung von Sc und Y von Lanthan und den Lanthanoiden gelingt mit Ionenaustauschern. Y, La finden Verwendung z.B. in der Elektronik und Reaktortechnik.

Verschiedene keramische Supraleiter bestehen aus Ba–La–Cu-Oxiden. Für die Verbindung YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> wurde eine Sprungtemperatur von 92 K angegeben.

#### Scandium

**Vorkommen:** als Oxid (bis 0,2 %) in Erzen von Zn, Zr, W; in dem seltenen Mineral Thortveitit (Y,Sc)<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

**Herstellung:** durch Schmelzelektrolyse eines Gemisches aus ScCl<sub>3</sub> (wasserfrei) und KCl oder LiCl an einer Zn-Kathode. Es entsteht eine Zn–Sc-Legierung. Zn wird bei höherer Temperatur im Vakuum abdestilliert.

Das Fluorid lässt sich auch mit Calcium oder Magnesium reduzieren.

Herstellung von ScCl<sub>3</sub>:



*Eigenschaften:* Sc ist relativ unedel und daher leicht in Säuren löslich. Es bildet Komplexe, z.B.  $K_3[ScF_6]$ .

## Yttrium

*Vorkommen:* als Oxid in den *Yttererden*. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung dient meist das Mineral Xenotim  $YPO_4$ . *Herstellung* s. Sc. Bei den Leuchtstoffen von Fernsehrohren besteht die Rotkomponente aus  $Y_2O_2S$ , Eu oder  $YVO_4$ .

## Lanthan

kommt als Begleiter von Cer im Monazitsand vor. *Herstellung* s. Sc.

## Actinium

*Vorkommen:* als radioaktives Zerfallsprodukt in Form der Isotope  $^{227}_{89}Ac$  (Halbwertszeit 28 a) und  $^{228}_{89}Ac$  (Halbwertszeit 6 h) in sehr geringen Mengen.

*Herstellung* von  $^{227}_{89}Ac$  aus Radium ( $RaCO_3$ ) im Reaktor durch Bestrahlen mit Neutronen.  $^{228}_{89}Ac$  ist ein Tochterprodukt von  $^{232}_{90}Th$ .

## IV. Nebengruppe

Eigenschaften der Elemente

	Ti	Zr	Hf
Ordnungszahl	22	40	72
Elektronenkonfiguration	3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
Schmp. [°C]	1670	1850	2000
Sdp. [°C]	3260	3580	5400
Ionenradius [pm] M <sup>4+</sup>	68	79	78

### Übersicht

Titan ist mit etwa 0,5 % Massenanteil an der Lithosphäre beteiligt. Die Elemente überziehen sich an der Luft mit einer schützenden Oxidschicht. Die Lanthanoidenkontraktion ist dafür verantwortlich, dass Zirkon und Hafnium praktisch gleiche Atom- und Ionenradien haben und sich somit in ihren chemischen Eigenschaften kaum unterscheiden. Hf kommt immer zusammen mit Zr vor. Bei allen Elementen ist die Oxidationsstufe +4 die beständigste.

### Titan

*Vorkommen:* in Eisenerzen vor allem als FeTiO<sub>3</sub> (Ilmenit), als CaTiO<sub>3</sub> (Perowskit), TiO<sub>2</sub> (Rutil) und in Silicaten. Titan ist in geringer Konzentration sehr verbreitet.

*Herstellung:* Ausgangsmaterial ist FeTiO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>.



TiCl<sub>4</sub> (Sdp. 136°C) wird durch Destillation gereinigt. Anschließend erfolgt die Reduktion mit Natrium oder Magnesium unter Schutzgas (Argon):



Das schwarze, schwammige Titan wird mit HNO<sub>3</sub> gereinigt und unter Luftabschluss im elektrischen Lichtbogen zu duktilem metallischem Titan geschmolzen.

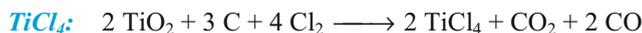
**Ferrotitan** wird als Ausgangsstoff für legierte Stähle durch Reduktion von  $\text{FeTiO}_3$  mit Kohlenstoff hergestellt.

Sehr reines Titan erhält man durch thermische Zersetzung von  $\text{TiI}_4$  an einem heißen Wolframdraht. Bei diesem **Verfahren von van Arkel und de Boer (Aufwachsverfahren)** erhitzt man pulverförmiges Ti und Iod in einem evakuierten Gefäß, das an eine Glühbirne erinnert, auf ca.  $500^\circ\text{C}$ . Hierbei bildet sich flüchtiges  $\text{TiI}_4$ . Dieses diffundiert an den ca.  $1200^\circ\text{C}$  heißen Wolframdraht und wird zersetzt. Während sich das Titan metallisch an dem Wolframdraht niederschlägt, steht das Iod für eine neue „**Transportreaktion**“ zur Verfügung.

**Eigenschaften:** Das silberweiße Metall ist gegen  $\text{HNO}_3$  und Alkalien resistent, weil sich eine zusammenhängende Oxidschicht bildet (Passivierung). Es hat die — im Vergleich zu Eisen — geringe Dichte von  $4,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . In einer Sauerstoffatmosphäre von 25 bar verbrennt Titan mit gereinigter Oberfläche bei  $25^\circ\text{C}$  vollständig zu  $\text{TiO}_2$ . Das gebildete  $\text{TiO}_2$  löst sich dabei in geschmolzenem Metall.

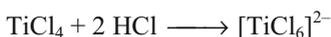
**Verwendung:** im Apparatebau, für Überschallflugzeuge, Raketen, Rennräder, Brillenfassungen usw., weil es ähnliche Eigenschaften hat wie Stahl, jedoch leichter und korrosionsbeständiger ist.

**Titan(IV)-Verbindungen:** Alle Verbindungen sind kovalent gebaut. Es gibt keine  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen!



Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

Es hydrolysiert zu  $\text{TiO}_2$ . Mit  $\text{HCl}$  bildet es einen oktaedrischen Komplex.



**TiF<sub>4</sub>** entsteht aus  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{HF}$  (wasserfrei).  $\text{TiF}_4$  ist farblos, fest und sublimiert bei  $284^\circ\text{C}$ . Es besteht aus Makromolekülen mit F-Brücken. Ti hat darin die KZ. 6.



**TiBr<sub>4</sub>** (gelb) und **TiI<sub>4</sub>** (rotbraun) sind direkt aus den Elementen zugänglich.  $\text{TiBr}_4$ : Schmp.  $38,25^\circ\text{C}$ , Sdp.  $233^\circ\text{C}$ ;  $\text{TiI}_4$ : Schmp.  $155^\circ\text{C}$ , Sdp.  $377^\circ\text{C}$ .

*Beachte:*  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiBr}_4$  und  $\text{TiI}_4$  sind starke Lewis-Säuren. Sie bilden mit zahlreichen Lewis-Basen sehr stabile Addukte, so z.B. mit Ethern und Aminen. Titan erreicht damit die KZ. 6.

**TiO<sub>2</sub>** kommt in drei Modifikationen vor: **Rutil** (tetragonal), **Anatas** (tetragonal) und **Brookit** (rhombisch). Oberhalb  $800^\circ\text{C}$  wandeln sich die beiden letzten *monotrop* in Rutil um. Rutilgitter s. S. 71.  $\text{TiO}_2 + \text{BaSO}_4$  ergibt **Titanweiß** (Anstrichfarbe). Es besitzt ein hohes Lichtbrechungsvermögen und eine hohe Dispersion.  $\text{TiO}_2$  wird als weißes Pigment vielfach verwendet.

**TiOSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O Titanoxidsulfat** (Titanylsulfat), ist farblos. Bildung:



Im Titanylsulfat liegen endlose –Ti–O–Ti–O–Zickzack-Ketten vor. Die SO<sub>4</sub><sup>2–</sup>-Ionen und H<sub>2</sub>O-Moleküle vervollständigen die KZ. 6 am Titan. Von Bedeutung ist seine Reaktion mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sie findet als qualitative Nachweisreaktion für H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bzw. Titan Verwendung:



Das TiO<sub>2</sub><sup>2+</sup> · x H<sub>2</sub>O ist orange-gelb.

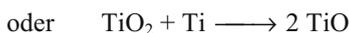
**Titan(III)-Verbindungen** entstehen durch Reduktion von Ti(IV)-Substanzen und wirken selbst reduzierend. Sie finden z.B. in der Maßanalyse bei der Reduktion von Fe<sup>3+</sup> zu Fe<sup>2+</sup> Verwendung (*Titanometrie*).

**TiCl<sub>3</sub>**, dunkelviolett, kristallisiert in einem Schichtengitter mit sechsfachkoordinierten Ti<sup>3+</sup>-Ionen. Es entsteht beim Durchleiten von TiCl<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> durch ein auf ca. 500°C erhitztes Rohr.

**[Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>**-Lösungen sind nur unter Ausschluss von Sauerstoff haltbar.

**Ti(OH)<sub>3</sub>** ist purpurrot und löst sich nur in Säuren.

**Titan(II)-Verbindungen** sind nur in festem Zustand stabil. Sie sind starke Reduktionsmittel und entstehen beim Erhitzen von Ti(IV)-Verbindungen mit Ti:



**Titan-organische** Verbindungen sind Bestandteile von Katalysatoren (z.B. Ziegler/Natta-Katalysator für Niederdruckpolymerisation von Ethylen.)

„Titanorganyle“ gibt es mit Ti(III) und Ti(IV).

Eine wichtige Ausgangsverbindung ist **Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>** (*Schmp.* 230°C). (Cp ≡ η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). Die rote, kristalline Substanz entsteht aus TiCl<sub>4</sub> und C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Na (Cyclopentadienyl-Natrium). Sie besitzt eine quasi-tetraedrische Struktur.

## Zirkon und Hafnium

Zr und Hf kommen in der Natur immer zusammen vor. Der Hafniumgehalt beträgt selten mehr als 1 %.

**Vorkommen:** als ZrSiO<sub>4</sub> (Zirkonit) und ZrO<sub>2</sub> (Baddeleyit).

**Herstellung:** s. Titan.

*Verwendung:* Metallisches Zr und Hf finden Verwendung in Kernreaktoren. Reines Zirkon eignet sich wegen seiner hohen Neutronendurchlässigkeit als Hüllmaterial für Brennelemente. Zr ist auch Bestandteil von Stahllegierungen.

$ZrO_2$  wird zur Herstellung feuerfester chemischer Geräte verwendet (Schmp.  $2700^\circ\text{C}$ ) und dient als Trübungsmittel für Email. Der Nernststift, der in der Spektroskopie als Lichtquelle benutzt wird, enthält 15 %  $Y_2O_3$  und 85 %  $ZrO_2$ .

$ZrOCl_2$  findet in der *Analytischen Chemie* Anwendung zum Abtrennen von  $PO_4^{3-}$  als säurebeständiges  $Zr_3(PO_4)_4$ .

$ZrF_4$  bildet (wie  $HfF_4$ ) mit  $F^-$ -Ionen  $[ZrF_7]^{3-}$ -Ionen. Die *Struktur* ist ein **ein**hütiges Oktaeder (mit einem F über einer Fläche).

$Zr(OH)_2Cl_2$  (basisches Chlorid) enthält im Kristallgitter  $[Zr_4(OH)_8]^{8+}$ -Ionen, wobei 4  $Zr^{4+}$ -Ionen in quadratischer Anordnung durch je zwei OH-Brücken verknüpft sind. Die Substanz findet z.B. beim Weißgerben, in der Keramik und als Textilhilfsmittel Verwendung.

*HfC*, *Hafniumcarbid*, hat den höchsten bekannten Schmelzpunkt einer chemischen Verbindung: Schmp. **4160 °C**.

*Hinweis:* Hafnium ist das erste mit Hilfe der Röntgenspektroskopie entdeckte Element (*Hevesy* u. *Coster*, 1923).

Die *Trennung* von Zirkon und Hafnium gelingt z.B. mit Ionenaustauschern, chromatographisch an Kieselgel über die  $MCl_4$ -Lösungen in HCl-haltigem Methanol oder durch mehrfache Extraktion der ammonrhodanidhaltigen, sauren Lösungen der Sulfate mit Ether.

## V. Nebengruppe

Eigenschaften der Elemente

	V	Nb	Ta
Ordnungszahl	23	41	73
Elektronenkonfiguration	$3d^3 4s^2$	$4d^4 5s^1$	$5d^3 6s^2$
Schmp. [°C]	1900	2420	3000
Ionenradius [pm] $M^{5+}$	59	69	68

### Übersicht

Die Elemente sind typische Metalle.  $V_2O_5$  ist amphoter,  $Ta_2O_5$  sauer. Die Tendenz, in niederen Oxidationsstufen aufzutreten, nimmt mit steigender Ordnungszahl ab. So sind Vanadin(V)-Verbindungen im Gegensatz zu Tantal(V)-Verbindungen leicht zu V(III)- und V(II)-Verbindungen reduzierbar.

Niedere Halogenide von Niob und Tantal werden durch Metall-Metall-Bindungen stabilisiert.  $Nb_6Cl_{14}$  und  $Ta_6Cl_{14}$  enthalten  $[M_6Cl_{12}]^{2+}$ -Einheiten.

Auf Grund der Lanthanoidenkontraktion sind sich Niob und Tantal sehr ähnlich und unterscheiden sich merklich vom Vanadin.

### Vanadin

**Vorkommen:** Eisenerze enthalten oft bis zu 1 %  $V_2O_5$ . Bei der Stahlherstellung sammelt sich  $V_2O_5$  in der Schlacke des Konverters. Weitere Vanadinvorkommen sind der Carnotit  $K(UO_2)VO_4 \cdot 1,5 H_2O$ , der Patronit  $VS_4$  (komplexes Sulfid) und der Vanadinit  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ .

**Herstellung:** (1) Durch Reduktion von  $V_2O_5$  mit Calcium oder Aluminium. (2) Nach dem Verfahren von *van Arkel* und *de Boer* durch thermische Zersetzung von  $VI_2$ .

**Eigenschaften:** Reines Vanadin ist stahlgrau, duktil und lässt sich kalt bearbeiten. Es wird durch eine dünne Oxidschicht passiviert. In oxidierenden Säuren sowie HF ist es löslich.

**Verwendung:** Vanadin ist ein wichtiger Legierungsbestandteil von Stählen. Vanadinstahl ist zäh, hart und schlagfest. *Ferrovandain* enthält bis zu 50 % Vanadin. Zur Herstellung der Legierung reduziert man ein Gemisch von  $V_2O_5$  und Eisenoxid mit Koks im elektrischen Ofen.  $V_2O_5$  dient als Katalysator bei der  $SO_3$ -Herstellung.

### Verbindungen des Vanadins

Vanadinverbindungen enthalten das Metall in sehr verschiedenen Oxidationsstufen. Wichtig und stabil sind die Oxidationsstufen +4 und +5.

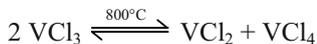
**Vanadin mit der Oxidationsstufe –1:**  $[V(CO)_6]^-$ . In dieser Verbindung erreicht Vanadin die Elektronenkonfiguration von Krypton. *Herstellung:* Reduktion von  $[V(CO)_6]$  mit Natrium.

**Vanadin mit der Oxidationsstufe 0** liegt vor im Carbonyl  $[V(CO)_6]$  oder  $[V(dipy)_3]$ . *Beachte:*  $[V(CO)_6]$  (dunkelgrün) ist einkernig, obwohl ihm ein Elektron zur Edelgaskonfiguration fehlt. Es ist paramagnetisch und lässt sich leicht reduzieren. V hat dann 36 Elektronen.



**Vanadin(II)-Verbindungen** sind sehr reaktiv. Sie sind starke Reduktionsmittel. Man erhält sie durch kathodische Reduktion oder Reduktion mit Zink aus V(III)-Verbindungen.

$VCl_2$  ist fest und stabil. KZ 6 für Vanadin.

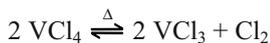


$VI_2$  (violett) aus  $VI_3$  durch Erhitzen.

$VO$ , schwarz, besitzt metallischen Glanz und elektrische Leitfähigkeit. Es ist nicht stöchiometrisch zusammengesetzt und enthält Metall-Metall-Bindungen.

$[V(H_2O)_6]^{2+}$  ist ebenso wie  $VSO_4$  violett.

**Vanadin(III)-Verbindungen** sind sehr unbeständig. Die wässrigen Lösungen sind grün. *Beispiel:*  $[(V(H_2O)_6)_2(SO_4)_3]$ ,  $VCl_3$  (violett).

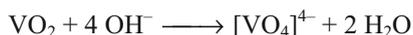


V hat darin die KZ 6.

$VI_3$  (braun) aus den Elementen.

**Vanadin(IV)-Verbindungen** sind unter normalen Bedingungen sehr beständig. Sie entstehen aus V(II)- und V(III)-Verbindungen durch Oxidation z.B. mit Sauerstoff oder durch Reduktion von V(V)-Verbindungen.

$\text{VO}_2$ , dunkelblau bis schwarz, ist amphoter (Rutilstruktur).



**Die Vanadate(IV) sind farblos.** In schwach alkalischer Lösung bilden sich **Isopolyvanadate(IV)**.

Mit Säuren bildet  $\text{VO}_2$  **Oxovanadin**-Verbindungen. Sie enthalten die Gruppierung  $\text{V}=\text{O}$  und Koordinationszahl 6 am Vanadin-Kation (Oxovanadium(IV)-Ion:  $\text{VO}^{2+}$ ).

$\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : in Lösung **blau** durch  $[\text{OV}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ -Ionen.

$\text{VO}(\text{OH})_2$  (gelbes Vanadylhydroxid) entsteht aus  $\text{VOSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  mit Laugen.

$\text{VOCl}_2$  (grün) erhält man mit  $\text{H}_2$  aus  $\text{VOCl}_3$ .

$\text{VCl}_4$  (rotbraune, ölige Flüssigkeit), Sdp.  $154^\circ\text{C}$ . Herstellung aus V oder  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit  $\text{CCl}_4$  bei  $500^\circ\text{C}$  oder aus den Elementen. Es ist tetraedrisch gebaut und nicht assoziiert.

### Vanadin(V)-Verbindungen

$\text{VF}_5$  (weiß), Schmp.  $19,5^\circ\text{C}$ , enthält im Kristall Ketten von F-verbrückten  $\text{VF}_6$ -Oktaedern. Im Gaszustand liegt ein trigonal-bipyramidal gebautes Molekül vor. *Herstellung* aus den Elementen.

$\text{V}_2\text{O}_5$  (orange), Vanadinpentoxid, ist das stabilste Vanadinoxid. Es bildet sich beim Verbrennen von Vanadinpulver im Sauerstoffüberschuss oder beim Glühen anderer Vanadinverbindungen an der Luft. Das amphotere Oxid hat einen ähnlichen Bau wie  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ , s. S. 322. Seine Lösungen in Säuren sind stark oxidierend. Sie enthalten das  $\text{VO}_2^+$  in solvatisiertem Zustand (Dioxovanadium(V)-Ion).

### Vanadate(V) (Orthovanadate)

Die Reaktion von  $\text{V}_2\text{O}_5$  mit Alkalihydroxiden gibt farblose Vanadate(V),  $\text{M}_3\text{VO}_4$ . Diese Vanadate sind nur in stark alkalischem Milieu stabil. Mit sinkendem pH-Wert kondensieren sie unter Farbvertiefung zu **Isopolyvanadaten(V)**. Das Ende der Kondensation, die unter Protonenverbrauch abläuft, bildet wasserhaltiges  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

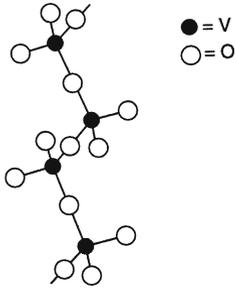


Abb. 176. Ausschnitt aus der Struktur von  $(VO_3^-)_n$  (Metavanadat)

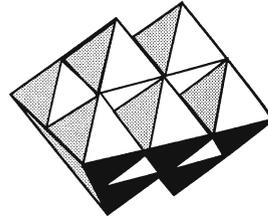


Abb. 177. Struktur von  $[V_{10}O_{28}]^{6-}$

**Existenzbereich und Kondensationsgrad von Isopolyvanadaten(V):**

pH 13 - 8	$HVO_4^{2-}$	<i>Monovanadat</i>	} farblos
	$HV_2O_7^{3-}$	<i>Divanadate</i>	
	$(VO_3^-)_n$	<i>Metavanadate</i>	
pH 7 - 1,3	$[V_{10}O_{28}]^{6-}$	<i>Decavanadat</i>	} orange-braun
	$([HV_{10}O_{28}]^{5-}, [H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ usw. )		
pH ~ 2	$V_2O_5 \cdot aq$		
pH 0,5 - 1,3	$VO_2^+$ als $[VO_2(H_2O)_5]^{2+}$ (Dioxovanadium(V)-Ion)		farblos

Vorstehend sind nur die stabilsten Kondensationsprodukte aufgeführt.

Die Isopolyvanadate sind über O-Brücken verknüpft. Im Decavanadat(V) liegen zehn miteinander verknüpfte  $[VO_6]$ -Oktaeder vor.

**Niob und Tantal**

*Vorkommen:* im Niobit (Columbit, Tantalit)  $(Fe,Mn)(Nb,TaO_3)_2$ .

*Herstellung:* Zusammenschmelzen von Niobit mit  $KHSO_4$  und Auswaschen mit heißem Wasser liefert als Rückstand ein Gemisch der Nb- und Ta-Oxide. Zur Aufarbeitung des Rückstandes stellt man die Kaliumfluorokomplexe her:  $K_2[TaF_7]$ ,  $K_2[NbF_7]$  oder  $K_2[NbOF_5] \cdot H_2O$ . Diese Substanzen unterscheiden sich in ihrer Löslichkeit und können durch **fraktionierte Kristallisation** getrennt werden. Die einzelnen Fluoro-Komplexe werden nun z.B. mit  $H_2SO_4$  in die Oxide übergeführt und mit Aluminium zum Metall reduziert. Kompaktes Metall erhält man durch Schmelzen im elektrischen Lichtbogen.

**Eigenschaften:** Eine dünne Metalloxidschicht macht die Metalle gegen Säuren, selbst gegen Königswasser resistent.

**Verwendung:** als Legierungsbestandteil, z.B. für „warmfeste“ Stähle, besonders für Gasturbinen und Brennkammern von Raketen. Tantalfreies Niob dient als Hüllenmaterial für Brennelemente in Kernreaktoren. Metallisches Tantal verwendet man gelegentlich als Ersatz für Platin.

**Die Chemie dieser Elemente ist dadurch gekennzeichnet, dass Verbindungen mit positiv fünfwertigen Metallen besonders beständig sind.**

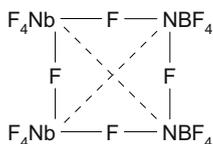
Von Interesse sind die Halogenverbindungen. Sie bilden sich aus den Elementen.

$NbF_5$  und  $TaF_5$  sind im Gaszustand monomer und trigonal-bipyramidal gebaut. Im festen Zustand liegen sie tetramer vor und besitzen eine Ringstruktur, bei der vier Metallatome ein Quadrat bilden.

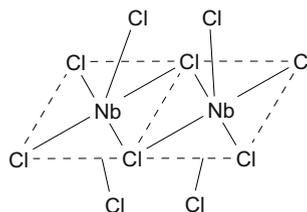
Die Fluoride bilden **Fluoro-Komplexe:**  $[NbF_6]^-$ ,  $[NbF_7]^{2-}$ ,  $[TaF_6]^-$ ,  $[TaF_7]^{2-}$ ,  $[TaF_8]^{3-}$  ( $Na_3[TaF_8]$ , quadratisches Antiprisma).

$NbCl_5$  und  $TaCl_5$  sind im flüssigen und festen Zustand dimer.

*Beachte:* Ein entsprechendes  $VCl_5$  ist unbekannt.



**Abb. 178.** Struktur von  $NbF_5$  im festen Zustand



**Abb. 179.** Struktur von  $NbCl_5$

## VI. Nebengruppe

Eigenschaften der Elemente

	Cr	Mo	W
Ordnungszahl	24	42	74
Elektronenkonfiguration	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$5d^4 6s^2$
Schmp. [°C]	1900	2610	3410
Ionenradius [pm]			
$M^{6+}$	52	62	62
$M^{3+}$	63		

### Übersicht

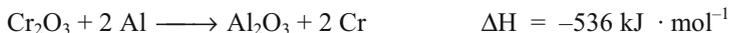
Die Elemente dieser Gruppe sind hochschmelzende Schwermetalle. Chrom weicht etwas stärker von den beiden anderen Elementen ab. Die Stabilität der höchsten Oxidationsstufe nimmt innerhalb der Gruppe von oben nach unten zu. Die bevorzugte Oxidationsstufe ist bei Chrom +3, bei Molybdän und Wolfram +6.

*Beachte:* Cr(VI)-Verbindungen sind starke Oxidationsmittel.

### Chrom

*Vorkommen:* als  $FeCr_2O_4 \equiv FeO \cdot Cr_2O_3$ , Chromeisenstein (Chromit). Die Substanz ist ein *Spinell*. Die  $O^{2-}$ -Ionen bauen eine dichteste Kugelpackung auf, die  $Cr^{3+}$ -Ionen besetzen die oktaedrischen und die  $Fe^{2+}$ -Ionen die tetraedrischen Lücken.

*Herstellung:* **Reines Chrom gewinnt man mit dem Thermitverfahren:**



*Eigenschaften:* Chrom ist silberweiß, weich und relativ unedel. Es löst sich in nichtoxidierenden Säuren unter  $H_2$ -Entwicklung. Gegenüber starken Oxidationsmitteln wie konz.  $HNO_3$  ist es beständig (Passivierung).

*Verwendung:* Beim **Verchromen** eines Werkstückes wird elementares Chrom kathodisch auf einer Zwischenschicht von Cadmium, Nickel oder Kupfer abge-

schieden und das Werkstück auf diese Weise vor Korrosion geschützt. Chrom ist ein wichtiger Legierungsbestandteil für Stähle. **“Ferrochrom“** ist eine Cr-Fe-Legierung mit bis zu 60 % Cr. Man erhält sie durch Reduktion von  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  (Chromit) mit Koks im elektrischen Ofen.

### Chromverbindungen

In seinen Verbindungen besitzt das Element Chrom formal die Oxidationszahlen  $-2$  bis  $+6$ . Am stabilsten ist Chrom in der Oxidationsstufe  $+3$ .

*Beispiele* für Chromverbindungen mit Chrom verschiedener Oxidationszahl:

Oxidationszahl	Verbindung
$-2$	$\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]: \text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{OH}^- \longrightarrow [\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2+}$
$0$	$[\text{Cr}(\text{CO})_6], [\text{Cr}(\text{dipy})_3], [\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$

**Chrom(II)-Verbindungen** sind starke Reduktionsmittel. Sie entstehen entweder aus den Elementen (wie z.B.  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{CrS}$ ) oder durch Reduktion von  $\text{Cr}^{3+}$ -Verbindungen mit  $\text{H}_2$  bei höherer Temperatur.

**Chrom(III)-Verbindungen** sind besonders stabil. Sie enthalten drei ungepaarte Elektronen.

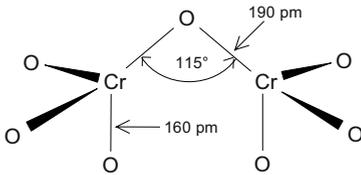
$\text{CrCl}_3$  ist die wichtigste Chromverbindung. Sie ist rot und schuppig. Ihr Gitter besteht aus einer kubisch-dichtesten Packung von Chlorid-Ionen. Zwischen jeder zweiten  $\text{Cl}^-$ -Doppelschicht sind zwei Drittel der oktaedrischen Lücken von  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen besetzt. Das schuppenartige Aussehen rührt davon her, dass die anderen Schichten aus  $\text{Cl}^-$ -Ionen durch Van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Reinstes  $\text{CrCl}_3$  ist unlöslich in Wasser. Bei Anwesenheit von  $\text{Cr}^{2+}$ -Ionen geht es aber leicht in Lösung. Die Herstellung gelingt aus Chrom oder  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  mit Koks im Chlorstrom bei Temperaturen oberhalb  $1200^\circ\text{C}$ .

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  (grün) besitzt *Korundstruktur*. Es entsteht wasserfrei beim Verbrennen von Chrom an der Luft. Wasserhaltig erhält man es beim Versetzen wässriger Lösungen von Cr(III)-Verbindungen mit  $\text{OH}^-$ -Ionen. Wasserhaltiges  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ist amphoter. Mit Säuren bildet es  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ionen und mit Laugen  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ -Ionen (*Chromite*). Beim Zusammenschmelzen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit Metalloxiden  $\text{M(II)O}$  bilden sich *Spinelle*  $\text{M(II)O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

In **Spinellen** bauen  $\text{O}^{2-}$ -Ionen eine kubisch-dichteste Packung auf, und die  $\text{M}^{3+}$ - bzw.  $\text{M}^{2+}$ -Ionen besetzen die oktaedrischen bzw. tetraedrischen Lücken in dieser Packung. *Beachte:* Die  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen sitzen in oktaedrischen Lücken.

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  entsteht aus  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Es bildet violette Kristalle mit 12 Molekülen Wasser:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3$ .



Abb. 180. Struktur von  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 

Bei der Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  werden zwei  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Tetraeder unter Wasserabspaltung über eine Ecke miteinander verknüpft. Diese **Kondensationsreaktion** läuft schon bei Zimmertemperatur ab. Dichromate sind nur bei pH-Werten  $< 7$  stabil. In konzentrierten, stark sauren Lösungen bilden sich unter Farbvertiefung höhere **Polychromate** der allgemeinen Formel:  $[\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ .

**Chromate und Dichromate sind starke Oxidationsmittel.** Besonders stark oxidierend wirken **saure** Lösungen. So werden schwefelsaure Dichromat-Lösungen z.B. bei der Farbstoffherstellung verwendet. Einige Chromate sind schwerlösliche Substanzen:  $\text{BaCrO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$  und  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  sind gelb,  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$  ist rot.  $\text{PbCrO}_4$  (Chromgelb) und  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  (Chromrot) finden als Farbpigmente kaum noch Verwendung wegen der krebserregenden Eigenschaften vieler Chrom(VI)-Verbindungen, wenn sie in atembarer Form (z.B. als Staub, Aerosol) auftreten.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dient zum Alkoholnachweis in der Atemluft. Bei Anwesenheit von Alkohol verfärbt es sich von gelb nach grün.

### **Peroxochromate $\text{M}(\text{I})\text{HCrO}_6$**

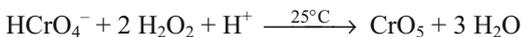
**Blauviolette** Peroxochromate der Zusammensetzung  $\text{M}(\text{I})\text{HCrO}_6$  bilden sich aus **sauren** Chromatlösungen mit 30 %igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Eiskühlung:

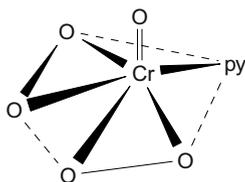
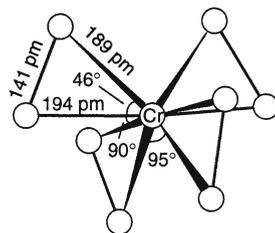


Sie leiten sich vom Chromat dadurch ab, dass zwei O-Atome durch je eine  $-\text{O}-\text{O}-$ -Gruppe (Peroxo-Gruppe) ersetzt sind. Die wässrigen Lösungen der Peroxochromate zersetzen sich leicht unter  $\text{O}_2$ -Entwicklung.

**Peroxochromate  $\text{M}(\text{I})_3\text{CrO}_8$**  entstehen als **rote** Substanzen beim Versetzen von **alkalischen** Chromat-Lösungen mit 30 %igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Eiskühlung. In diesen Substanzen sind alle O-Atome des Chromats durch  $-\text{O}-\text{O}-$ -Gruppen ersetzt.

**$\text{CrO}_5 \equiv \text{CrO}(\text{O}_2)_2$ , Chromperoxid**, ist eine tiefblau gefärbte instabile Verbindung. Mit Ether, Pyridin usw. lässt sie sich stabilisieren. Sie zerfällt in  $\text{Cr}^{3+}$  und Sauerstoff. *Herstellung:*



Abb. 181. Struktur von  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{py}$ Abb. 182. Struktur von  $\text{CrO}_8^{3-}$ 

## Molybdän

*Vorkommen:*  $\text{MoS}_2$  (Molybdänglanz, Molybdänit),  $\text{PbMoO}_4$  (Gelbbleierz).

*Gewinnung:* Durch Rösten von  $\text{MoS}_2$  entsteht  $\text{MoO}_3$ . Dieses wird mit Wasserstoff zu Molybdän reduziert. Das anfallende Metallpulver wird anschließend zu kompakten Metallstücken zusammenschmolzen.

*Eigenschaften:* Molybdän ist ein hartes, sprödes, dehnbares Metall. Als Legierungsbestandteil in Stählen erhöht es deren Härte und Zähigkeit. **Ferromolybdän** enthält 50 - 85 % Mo. Man erhält es durch Reduktion von  $\text{MoO}_3$  und Eisenoxid mit Koks im elektrischen Ofen.

Molybdän ist relativ beständig gegen nichtoxidierende Säuren (Passivierung). Oxidierende Säuren und Alkalischmelzen führen zur Verbindungsbildung.

### Molybdän-Verbindungen

$\text{MoO}_3$  ist ein weißes, in Wasser kaum lösliches Pulver. Beim Erhitzen wird es gelb. In Alkalilauge löst es sich unter Bildung von **Molybdaten**.

Bei einem pH-Wert  $> 6,5$  entsteht **Monomolybdat**  $\text{M}(\text{I})_2\text{MoO}_4$ . Beim Ansäuern erfolgt Kondensation zu **Polymolybdaten**.

Bei  $\text{pH} \approx 6$  bildet sich vornehmlich  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ , **Heptamolybdat** (Paramolybdat), und bei pH-Werten  $\approx 3$   $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ , **Oktamolybdat** (Metamolybdat). Die Polysäuren stehen miteinander im Gleichgewicht. Sie kommen auch in hydratisierter Form vor. Bei einem pH-Wert  $< 1$  fällt gelbes  $(\text{MoO}_3)_x \cdot \text{aq}$  aus, welches sich bei weiterem Säurezusatz als  $(\text{MoO}_2)\text{X}_2$  auflöst.

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , **Ammoniummolybdat**, findet in der analytischen Chemie Verwendung zum Nachweis von Phosphat. In salpetersaurer Lösung bildet sich ein gelber Niederschlag von  $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})]$  = Ammonium-12-molybdatophosphat.

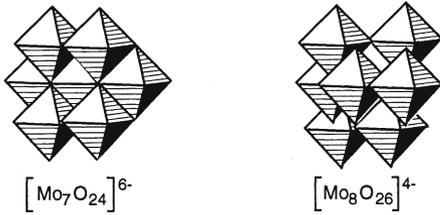


Abb. 183. Struktur von  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  und  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$

Im  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  sind sechs  $\text{MoO}_6$ -Oktaeder zu einem hexagonalen Ring verknüpft, wobei sie das siebte Mo-Atom oktaedrisch umgeben.

**Molybdänblau** ist eine blaugefärbte, kolloidale Lösung von Oxiden mit *vier- und sechswertigem* Molybdän. Es entsteht beim Reduzieren einer angesäuerten Molybdatlösung z.B. mit  $\text{SnCl}_2$  und dient als analytische Vorprobe.

**$\text{MoS}_2$**  bildet sich beim Erhitzen von Molybdänverbindungen, wie  $\text{MoO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Es besitzt ein Schichtengitter und wird als temperaturbeständiger Schmierstoff verwendet.

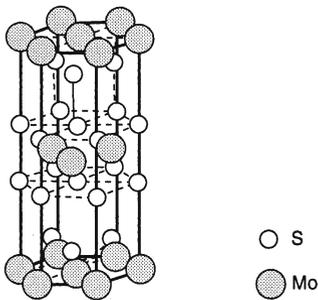


Abb. 184.  $\text{MoS}_2$ -Gitter. (Nach Hiller)

## Wolfram

*Vorkommen:* Wolframit  $(\text{Mn,Fe(II)})\text{WO}_4$ , Scheelit  $\text{CaWO}_4$ , Wolframocker  $\text{WO}_3 \cdot \text{aq}$ .

*Herstellung:* Durch Reduktion von  $\text{WO}_3$  mit Wasserstoff bei ca.  $1200^\circ\text{C}$  erhält man Wolfram in Pulverform. Dieses wird zusammengepresst und in einer Wasserstoffatmosphäre elektrisch gesintert.

*Eigenschaften:* Das weißglänzende Metall zeichnet sich durch einen hohen Schmelzpunkt und große mechanische Festigkeit aus. Es lässt sich zu langen dünnen Drähten ausziehen. An seiner Oberfläche bildet sich eine dünne, zusammenhängende Oxidschicht, wodurch es gegen viele Säuren resistent ist. Wolfram verbrennt bei Rotglut zu  $\text{WO}_3$ . In Alkalihydroxidschmelzen löst es sich unter Bildung von Wolframaten.

*Verwendung:* Wolfram findet vielfache technische Verwendung, so z.B. als Glühfaden in Glühlampen und als Legierungsbestandteil in „Wolframstahl“. **Ferrowolfram** enthält 60 - 80 % W. Man gewinnt es durch Reduktion von Wolframerz und Eisenerz mit Koks im elektrischen Ofen. **Wolframcarbid WC** wird mit ca. 10 % Kobalt gesintert und ist unter der Bezeichnung **Widiametall** als besonders harter Werkstoff, z.B. für Bohrerköpfe, im Handel.

**Halogenglühlampen** enthalten eine Glühwendel aus Wolfram sowie Halogen (Iod, Brom oder Dibrommethan). Beim Erhitzen der Glühwendel verdampft Wolframmetall. Unterhalb von  $1400^\circ\text{C}$  reagiert der Metaldampf mit dem Halogen, z.B. Iod zu  $\text{WI}_2$  ( $\text{W} + 2\text{I} \rightleftharpoons \text{WI}_2$ ), das bei ca.  $250^\circ\text{C}$  gasförmig vorliegt und an die ca.  $1400^\circ\text{C}$  heiße Wendel diffundiert. Hier wird es wieder in die Elemente gespalten. Wolfram scheidet sich an der Wendel ab, das Halogen steht für eine neue „**Transportreaktion**“ zur Verfügung.

### Transportreaktionen

Als chemische Transportreaktionen bezeichnet man reversible Reaktionen, bei denen sich ein fester oder flüssiger Stoff mit einem gasförmigen Stoff zu gasförmigen Reaktionsprodukten umsetzt. Der Stofftransport erfolgt unter Bildung flüchtiger Verbindungen (= über die Gasphase), die bei Temperaturänderung an anderer Stelle wieder in die Reaktanden zerlegt werden.

*Beispiele für transportierbare Stoffe:* Elemente, Halogenide, Oxidhalogenide, Oxide, Sulfide, Selenide, Telluride, Nitride, Phosphide, Arsenide, Antimonide.

*Beispiele für Transportmittel:*  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{NbCl}_5$ .

*Wichtige Verfahren* „Mond-Verfahren“ s. S. 398, 455.

*Verfahren von van Arkel und de Boer* s. S. 424, 427.

## Wolfram-Verbindungen

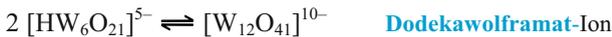
**WO<sub>3</sub>, Wolfram(VI)-oxid** (Wolframocker), entsteht als gelbes Pulver beim Glühen vieler Wolfram-Verbindungen an der Luft. Es ist unlöslich in Wasser und Säuren, löst sich aber in starken Alkalihydroxidlösungen unter Bildung von Wolframat-En.

### Wolframate, Polysäuren

**Monowolframate, M(I)<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>**, sind nur in stark alkalischem Medium stabil. Beim Ansäuern tritt Kondensation ein zu Anionen von **Polywolframsäuren**, die auch hydratisiert sein können:



bzw.  $[\text{H}_7\text{W}_6\text{O}_{24}]^{5-}$  (hydratisiertes Ion).



(bzw. hydratisiert).

Bei pH-Werten < 5 erhält man



bzw.  $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$  (= hydratisiert).

Sinkt der pH-Wert unter 1,5, bildet sich  $(\text{WO}_3)_x \cdot \text{aq}$  (Wolframoxidhydrat).

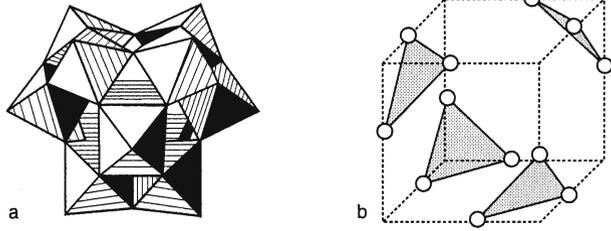
Die Säuren, welche diesen Anionen zugrunde liegen, heißen **Isopolysäuren**, weil sie die gleiche Ausgangssäure besitzen.

**Heteropolysäuren** nennt man im Gegensatz dazu Polysäuren, welche entstehen, wenn man mehrbasige schwache Metallsäuren wie Wolframsäure, Molybdänsäure, Vanadinsäure mit mehrbasigen, mittelstarken Nichtmetallsäuren (= Stammsäuren) wie Borsäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Periodsäure kombiniert. Man erhält gemischte Polysäureanionen bzw. ihre Salze.

Heteropolysäuren des Typs  $[\text{X}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})]^{(n-8)-}$  mit  $n$  = Wertigkeit des Heteroatoms erhält man mit den Heteroatomen  $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Si}$ .

Heteropolysäuren des Typs  $[\text{X}(\text{W}_6\text{O}_{24})]^{(n-12)-}$  kennt man mit  $\text{X} = \text{I}, \text{Te}, \text{Fe}$  usw.

**Wolframblau** entsteht als Mischoxid mit  $\text{W}^{4+}$  und  $\text{W}^{5+}$  bei der Reduktion von Wolframat-En mit  $\text{SnCl}_2$  u.a.



**Abb. 185 a,b.** Struktur von  $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$  bzw.  $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$ . **a** Anordnung der zwölf  $\text{MO}_6$ -Oktaeder. **b** Anordnung der zwölf Metallatome

**Wolframbronzen** sind halbmimetallische Mischverbindungen der Zusammensetzung  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ( $x = 0$  bis 1). Die blauviolett-goldgelb gefärbten Substanzen haben metallisches Aussehen und leiten den elektrischen Strom. Sie enthalten vermutlich gleichzeitig W(V) und W(VI). Sie entstehen durch Reduktion von geschmolzenen Natriumwolframat mit Wasserstoff oder elektrolytisch.

**$\text{WCl}_6$**  entsteht bei Rotglut aus den Elementen. Es ist eine dunkelviolette Kristallmasse. Im Dampf liegen monomere Moleküle vor.

## VII. Nebengruppe

### Eigenschaften

	Mn	Tc	Re
Ordnungszahl	25	43	75
Elektronenkonfiguration	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$5d^5 6s^2$
Schmp. [°C]	1250	2140	3180
Ionenradius $M^{2+}$ [pm]	80		
Ionenradius $M^{7+}$ [pm]	46		56

### Übersicht

Von den Elementen der VII. Nebengruppe besitzt nur Mangan Bedeutung. Rhenium ist sehr selten und Technetium wird künstlich hergestellt. Die Elemente können in ihren Verbindungen verschiedene Oxidationszahlen annehmen. Während Mn in der Oxidationsstufe +2 am stabilsten ist, sind  $Re^{2+}$ - und  $Tc^{2+}$ -Ionen nahezu unbekannt. Mn(VII)-Verbindungen sind starke Oxidationsmittel. Re(VII)- und Tc(VII)-Verbindungen sind dagegen sehr stabil.

## Mangan

*Vorkommen:* in Form von Oxiden:  $MnO_2$  (Braunstein),  $MnO(OH) \equiv Mn_2O_3 \cdot H_2O$  (Manganit),  $Mn_3O_4 \equiv MnO \cdot Mn_2O_3$  (Hausmannit),  $Mn_2O_3$  (Braunit); ferner als Carbonat (Manganspat) und Silicat sowie in den sog. Manganknollen auf dem Meeresboden der Tiefsee.

*Herstellung:* durch Reduktion der Oxide mit Aluminium:



*Eigenschaften:* Mangan ist ein silbergraues, hartes, sprödes und relativ unedles Metall. Es löst sich leicht in Säuren unter  $H_2$ -Entwicklung und Bildung von  $Mn^{2+}$ -Ionen. Mn reagiert mit den meisten Nichtmetallen. An der Luft verbrennt es zu  $Mn_3O_4$ .

**Verwendung:** Mangan ist ein wichtiger Legierungsbestandteil. **“Manganstahl”** entsteht bei der Reduktion von Mangan-Eisenerzen mit Koks im Hochofen oder elektrischen Ofen. Mn dient dabei u.a. als Desoxidationsmittel für Eisen:

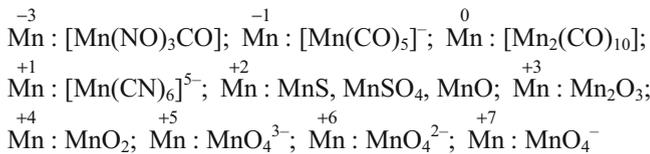


**“Ferromangan”** ist eine Stahllegierung mit einem Mn-Gehalt von 30 - 90 %. Von den Mangan-Verbindungen findet vor allem  $\text{KMnO}_4$ , Kaliumpermanganat, als Oxidations- und Desinfektionsmittel Verwendung.

### Mangan-Verbindungen

Mangan kann in seinen Verbindungen die Oxidationszahlen -3 bis +7 annehmen. Von Bedeutung sind jedoch nur die Oxidationsstufen +2 in  $\text{Mn}^{2+}$ -Kationen, +4 im  $\text{MnO}_2$  und +7 in  $\text{KMnO}_4$ .

*Beispiele für verschiedene Oxidationsstufen:*



**Mn(II)-Verbindungen** haben die energetisch günstige Elektronenkonfiguration  $3d^5$ . Mn(II)-Verbindungen sind in Substanz und saurem Medium stabil. In alkalischer Lösung wird  $\text{Mn}^{2+}$  durch Luftsauerstoff leicht zu  $\text{Mn}^{4+}$  oxidiert:

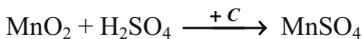


**MnO** ist ein Basenanhydrid. Es kristallisiert wie NaCl. Beim Erhitzen geht es in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  über.

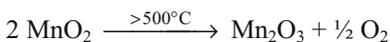
**MnS** fällt im Trennungsgang der qualitativen Analyse als fleischfarbener Niederschlag an. Man kennt auch eine orangefarbene und eine grüne Modifikation.

### Mn (IV)-Verbindungen

**MnO<sub>2</sub>, Braunstein**, ist ein schwarzes kristallines Pulver. Wegen seiner außerordentlich geringen Wasserlöslichkeit ist es sehr stabil. Das amphotere  $\text{MnO}_2$  ist Ausgangsstoff für andere Mn-Verbindungen, z.B.



**MnO<sub>2</sub> ist ein Oxidationsmittel:**



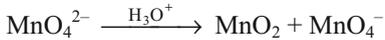
Zusammen mit Graphit bildet es die positive Elektrode (Anode) in Trockenbatterien (Leclanché-Element, s. S. 204).

Als ‘‘Glasmacherseife’’ dient es zum Aufhellen von Glasschmelzen. *Herstellung*: z.B. durch anodische Oxidation von Mn(II)-Substanzen.

**Mn(VI)-Verbindungen:** Das tiefgrüne *Manganat(VI)*  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  entsteht z.B. bei der Oxidationsschmelze von  $\text{Mn}^{2+}$  mit  $\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  oder



Beim Ansäuern beobachtet man eine Disproportionierungsreaktion:



### Mn (VII)-Verbindungen

*Beispiel: KMnO<sub>4</sub>, Kaliumpermanganat.* Es ist ein starkes Oxidationsmittel. In alkalischem Milieu wird es zu  $\text{MnO}_2$  reduziert ( $E^0 = +0,59 \text{ V}$ ). In saurer Lösung geht die Reduktion bis zum Mn(II) ( $E^0 = +1,51 \text{ V}$ ).

*Herstellung:* technisch durch anodische Oxidation; im Labor durch Oxidationsschmelze und Ansäuern des grünen Manganat (VI) oder durch Oxidation von Mn(II) bzw. Mn(IV) mit  $\text{PbO}_2$  in konz.  $\text{HNO}_3$ -Lösung.

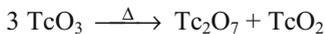
**Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:** Dieses Säureanhydrid entsteht als **explosives** grünes Öl aus  $\text{KMnO}_4$  und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## Technetium

Technetium (‘‘Eka-Mangan’’) wurde erstmals 1937 hergestellt durch Bestrahlen von Molybdän mit Deuteronen. Sein Name (τεχνητός = künstlich) soll zeigen, dass es in der Natur nicht vorkommt.

Industriell gewinnt man  $^{99}_{43}\text{Tc}$  ( $\beta$ ,  $t_{1/2} = 2 \cdot 10^5 \text{ a}$ ) als Spaltprodukt von Uran im Kernreaktor.

**Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>** ist hellgelb und beständiger als  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Es entsteht z.B. durch Disproportionierung aus  $\text{TcO}_3$ :



**TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Pertechnetat,** ist farblos; es bildet sich aus  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  mit  $\text{KOH}$ .

## Rhenium

Rhenium kommt in sehr geringen Konzentrationen vor, vergesellschaftet mit Molybdän in molybdänhaltigen Erzen. Isoliert wird es in Form des schwerlöslichen  $\text{KReO}_4$ .

Metallisches Rhenium erhält man durch Reduktion von  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ,  $\text{Re}_2\text{S}_7$  oder  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$  mit  $\text{H}_2$ .

Das Pt-ähnliche Metall zeigt eine hohe chemische Resistenz. Es löst sich in  $\text{HNO}_3$ ; in Salzsäure ist es unlöslich. Verwendet wird es als Katalysator, in Thermoelementen (bis  $900^\circ\text{C}$ ), in elektrischen Lampen.

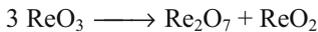
## Verbindungen

Die Verbindungen ähneln denen des Mangan. Die niedrigen Oxidationsstufen sind jedoch unbeständiger und die höheren Oxidationsstufen beständiger als beim Mangan.

$\text{Re}_2\text{O}_7$  ist das beständigste Oxid. Die gelbe, hygroskopische Verbindung entsteht z.B. beim Erhitzen von metallischem Rhenium an der Luft.

$\text{MReO}_4$ , *Perrhenate*, sind farblos; sie entstehen z.B. durch Lösen von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  in KOH.

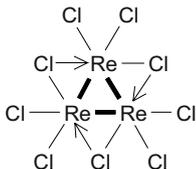
$\text{ReO}_3$  entsteht als rote Substanz durch Reduktion von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mit metallischem Re bei  $250^\circ\text{C}$ . Bei stärkerem Erhitzen disproportioniert es:



Es besitzt eine unendliche Gitterstruktur ("ReO<sub>3</sub>-Struktur") mit oktaedrischer Koordination des Rheniums.

## Halogenide

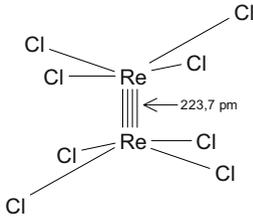
$\text{ReCl}_3$  (dunkelrot),  $\text{ReBr}_3$  (rotbraun),  $\text{ReI}_3$  (schwarz) entstehen durch thermische Zersetzung aus den höheren Halogeniden. Sie sind trimer ( $\text{ReX}_3$ )<sub>3</sub> und besitzen eine "Inselstruktur" (*Dreiecks-Metall-Cluster* = dreikerniger Cluster) mit Re–Re-Bindungen. Der kurze Bindungsabstand Re–Re von 248 pm zeigt, dass es sich hier um Doppelbindungen handeln muss. Jedes Re-Atom erhält die Elektronenkonfiguration von Radon (86 Elektronen).



Die KZ. 6 von Rhenium in  $\text{Re}_3\text{X}_9$  wird auf 7 erhöht, wenn jedes Re-Atom ein zusätzliches Halogenid aufnimmt. Es entstehen die Chlorokomplexe  $[\text{Re}_3\text{X}_{12}]^{3-}$ .

$[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$ -Ionen enthalten einen so kurzen Re–Re-Abstand, dass man eine Vierfach-Bindung annimmt. Die Edelgaskonfiguration des Radons erreichen die Ionen durch Anlagerung von zwei Molekülen Wasser:  $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{X}_8] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

$[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  erhält man durch Reduktion von  $\text{ReO}_4$  mit  $\text{H}_2$  in HCl-saurer Lösung. Die vier Cl-Atome zeigen eine quadratische Anordnung um das Re-Atom. Die Anordnung ist symmetrisch (*quadratisches Prisma*).



$\text{ReF}_7$ ,  $\text{ReCl}_6$ ,  $\text{ReBr}_5$ ,  $\text{ReI}_4$  sind die höchsten stabilen Halogenide. Sie sind aus den Elementen zugänglich.

$\text{ReF}_7$  (Schmp.  $48^\circ\text{C}$ , Sdp.  $73,7^\circ\text{C}$ ), Bau: pentagonale Bipyramide. Durch Anlagerung von einem  $\text{F}^-$ -Ion bildet sich  $\text{ReF}_8^-$  (quadratisches Antiprisma).

$\text{ReH}_9^{2-}$  ist ein komplexes Hydrid. Es entsteht aus  $\text{ReO}_4^-$  mit Natrium in Ethanol. Das Molekül ist stereochemisch nicht starr. Seine Struktur entspricht einem trigonalen Prisma mit drei zusätzlichen Positionen über den Zentren der Rechteckflächen.

#### Anmerkung zu Clustern:

*Metall–Metall-Bindungen* findet man häufig bei **niedrigen** Oxidationszahlen von Metallen wie Nb, Ta, Mo, W, Re insbesondere bei *Halogeniden* und *niederen Oxiden* (Suboxiden). Für die Bindung werden nämlich “große” d-AO benötigt.

Außer Clustern mit Inselstruktur kennt man solche mit ein- und mehrdimensionalen Metall–Metall-Bauelementen.

Aber auch Elemente **ohne** d-AO wie Rb und Cs bilden in sog. Suboxiden (Oxide mit formal niedrigen Oxidationszahlen) *oktaedrische Cluster* aus sechs Metallatomen mit sehr kurzem Metall–Metall-Abstand, z.B. in  $\text{Rb}_9\text{O}_3$  und  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ .

Über Metall–Metall-Bindungen bei Komplexen s. S. 125,

vgl. auch Cl–Hg–Hg–Cl auf S. 417.

## VIII. Nebengruppe

Diese Nebengruppe enthält **neun** Elemente mit unterschiedlicher Elektronenzahl im d-Niveau. Die sog. **Eisenmetalle** Fe, Co, Ni sind untereinander chemisch sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich in ihren Eigenschaften recht erheblich von den sog. **Platinmetallen**, welche ihrerseits wieder in Paare aufgetrennt werden können.

Eigenschaften

Element	Ordnungszahl	Elektronenkonfiguration	Schmp.[°C]	Ionenradius [pm]			Dichte [g · cm <sup>-3</sup> ]
				M <sup>2+</sup>	M <sup>3+</sup>	M <sup>4+</sup>	
Fe	26	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	1540	76	64		7,9
Co	27	3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	1490	74	63		8,9
Ni	28	3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	1450	72	62		8,9
Ru	44	4d <sup>7</sup> 5s <sup>2</sup>	2300			67	12,2
Rh	45	4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	1970	86	68		12,4
Pd	46	4d <sup>10</sup>	1550	80		65	12,0
Os	76	4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	3000			69	22,4
Ir	77	4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	2454			68	22,5
Pt	78	4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	1770	80		65	21,4

## Eisenmetalle

### Eisen

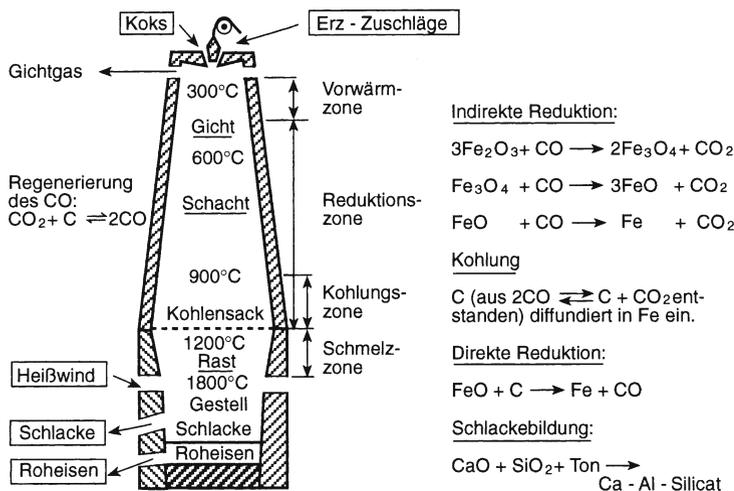
**Vorkommen:** Die wichtigsten Eisenerze sind: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ≡ FeO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Magnetkies (Magnetit); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Roteisenstein (Hämatit); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · aq, Brauneisenstein; FeCO<sub>3</sub>, Spateisenstein (Siderit); FeS<sub>2</sub>, Eisenkies (Pyrit); Fe<sub>1-x</sub>S, Magnetkies (Pyrrhotin).

**Herstellung:** Die oxidischen Erze werden meist mit Koks im **Hochofen** reduziert (Abb. 186). Ein Hochofen ist ein 25 - 30 m hoher schachtförmiger Ofen von ca. 10 m Durchmesser. Die eigenartige Form (aufeinander gestellte Kegel) ist nötig, weil mit zunehmender Temperatur das Volumen der "Beschickung" stark zunimmt und dies ein "Hängen" des Ofens bewirken würde. Daher ist der "**Kohlensack**" die breiteste Stelle im Ofen. Unterhalb des Kohlensacks schmilzt die Beschickung, was zu einer Volumenverminderung führt. Die Beschickung des Ofens erfolgt so, dass man schichtweise Koks und Eisenerz mit **Zuschlag** einfüllt.

Im unteren Teil des Ofens wird heiße Luft ("**Heißwind**") eingeblasen. Hiermit verbrennt der Koks vorwiegend zu CO (Temperatur bis 1800°C). Die aufsteigenden Gase reduzieren das Erz in der mittleren Zone zu schwammigem Metall. Ein Teil des CO disproportioniert bei 400 - 900°C in CO<sub>2</sub> und C (Boudouard-Gleichgewicht s. S. 317).

In der "**Kohlungszone**" wird Eisen mit dem Kohlenstoff legiert. Dadurch sinkt der Schmelzpunkt des Eisens von 1539°C auf ca. 1150 - 1300°C ab. Das "**Roheisen**" tropft nach unten und wird durch das "**Stichloch**" abgelassen. Die ebenfalls flüssige **Schlacke** sammelt sich auf dem Roheisen und schützt es vor der Oxidation durch den Heißwind. Die Schlacke wird ebenfalls durch eine Öffnung "abgestochen".

Im oberen Teil des Hochofens wird das Gemisch aus Erz, Koks und Zuschlägen durch die aufsteigenden heißen Gase vorgewärmt. Das 100 - 300°C heiße **Gichtgas** (60 % N<sub>2</sub>; 30 % CO; CO<sub>2</sub>) dient in Wärmetauschern zum Aufwärmen der Luft (Heißwind).



**Abb. 186.** Schematische Darstellung des Hochofenprozesses

Die **Zuschläge** dienen dazu, die Beimengungen (“*Gangart*”) der Erze in die **Schlacke** überzuführen. Die Zuschläge richten sich demnach nach der Zusammensetzung des Erzes. Enthält das Erz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , nimmt man als *basische* Zuschläge z.B. Dolomit, Kalkstein etc. Enthält es  $\text{CaO}$ , gibt man umgekehrt Feldspat,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etc. als *sauren* Zuschlag zu. In beiden Fällen will man leichtschmelzbare Calcium-Aluminium-Silicate = “Schlacke” erhalten.

Das **Roheisen** enthält ca. 4 % C, ferner geringe Mengen an Mn, Si, S, P u.a. Es wird als **Gusseisen** verwendet.

**Schmiedbares Eisen** bzw. **Stahl** erhält man durch Verringerung des C-Gehalts im Roheisen **unter 1,7 %**.

Reines, C-freies Eisen (**Weicheisen**) ist nicht härtbar. Zum Eisen-Kohlenstoff-Zustandsdiagramm s. S. 112.

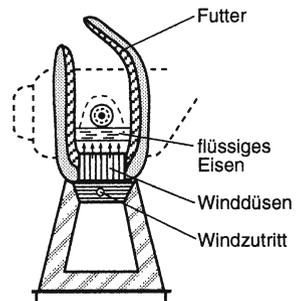
Zur Stahlerzeugung dienen das Siemens-Martin-Verfahren und das Windfrisch-Verfahren im Konverter (Abb. 187).

Beim **Siemens-Martin-Verfahren** (Herdfrischverfahren) wird ein Gemisch aus Roheisen und Schrott geschmolzen und der Kohlenstoff des Roheisens durch den Sauerstoffgehalt des Schrotts oxidiert. Der Prozess verläuft relativ langsam und kann jederzeit unterbrochen werden. Man kann so Stahl mit einem bestimmten C-Gehalt herstellen.

Beim **Konverterverfahren** (Windfrischverfahren) wird der gesamte Kohlenstoff im Roheisen durch Einblasen von Luft oder Aufblasen von Sauerstoff verbrannt. Man erhält eine Oxidschlacke und reines Eisen. Anschließend wird das entkohlte Eisen mit der gewünschten Menge Kohlenstoff dotiert, z.B. durch Zugabe von kohlenstoffhaltigem Eisen.

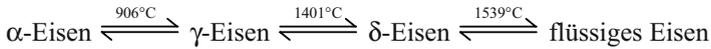
Der nach beiden Verfahren erzeugte Stahl wird je nach Verwendungszweck mit anderen Metallen **legiert**, z.B. Ti, V, Mo, W, Ni, Cr.

Über Legierungen s. S. 102. Über das Boudouard-Gleichgewicht s. S. 317.



**Abb. 187.** Schematische Darstellung eines Konverters zur Stahlerzeugung

*Eigenschaften:* Reines Eisen kommt in drei enantiotropen Modifikationen vor:  **$\alpha$ -Fe** (kubisch-innenzentriert),  **$\gamma$ -Fe** (kubisch-dicht),  **$\delta$ -Fe** (kubisch-innenzentriert):



**$\alpha$ -Fe** ist wie Cobalt und Nickel *ferromagnetisch*. Bei **768 °C (Curie-Temperatur)** wird es paramagnetisch. Eisen wird von feuchter, CO<sub>2</sub>-haltiger Luft angegriffen. Es bilden sich Oxidhydrate, FeO(OH) · aq (= *Rostbildung*). Die Rostbildung ist ein sehr komplexer Vorgang.

### Eisenverbindungen

In seinen Verbindungen ist Eisen hauptsächlich *zwei-* und *dreiwertig*, wobei der Übergang zwischen beiden Oxidationsstufen relativ leicht erfolgt:



### Eisen(II)-Verbindungen

***Fe(OH)<sub>2</sub>*** entsteht unter Luftausschluss als weiße Verbindung bei der Reaktion:



Es wird an der Luft leicht zu Fe(OH)<sub>3</sub> · aq oxidiert.

***FeO*** ist nicht in reinem Zustand bekannt und nur oberhalb 560°C stabil. Es entsteht z.B. aus FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durch Erhitzen.

***FeCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O*** bildet sich beim Auflösen von Eisen in Salzsäure.

***FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O*** entsteht aus Eisen und verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Beachte:* Wegen der Bildung einer Oxidschicht (Passivierung) wird Eisen von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht angegriffen.

***(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · FeSO<sub>4</sub> · 6 H<sub>2</sub>O (Mohrsches Salz)*** ist ein Doppelsalz. In Lösung zeigt es die Eigenschaften der Komponenten. Im Gegensatz zu anderen Fe(II)-Verbindungen wird es durch Luftsauerstoff nur langsam oxidiert.

***FeS<sub>2</sub>*** (Pyrit, Schwefelkies), glänzend-gelb, enthält S<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Ionen.

**Fe(II)-Komplexverbindungen** sind ebenfalls mehr oder weniger leicht zu Fe(III)-Komplexen zu oxidieren. Relativ stabil ist z.B. K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] · 3 H<sub>2</sub>O, Kaliumhexacyanoferrat(II) (*gelbes Blutlaugensalz*). Es wurde ursprünglich durch Erhitzen von Blut mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und anschließendem Auslaugen mit Wasser gewonnen.

*Herstellung:*



Bilder von Häm Bd. II S. 474.

Biologisch wichtig ist der Eisenkomplex, welcher im **Hämoglobin**, dem Farbstoff der roten Blutkörperchen (Erythrocyten), vorkommt; s. hierzu Bd. II.

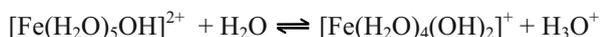
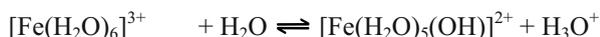
### Eisen(III)-Verbindungen

**$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ :** In der kubisch-dichten Packung aus  $\text{O}^{2-}$ -Ionen sind die tetraedrischen und oktaedrischen Lücken willkürlich mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen besetzt. Bei  $300^\circ\text{C}$  erhält man aus der  $\gamma$ -Modifikation  **$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$**  mit einer hexagonal-dichten Kugelpackung aus  $\text{O}^{2-}$ -Ionen, wobei zwei Drittel der Lücken mit Fe(III) besetzt sind.

**$\text{Fe}_3\text{O}_4$**  besitzt eine **inverse Spinell-Struktur**,  $\text{Fe}^{3+}[\overset{\text{II}}{\text{Fe}}\overset{\text{III}}{\text{Fe}}\text{O}_4]$ . In einer kubisch-dichten Kugelpackung aus  $\text{O}^{2-}$ -Ionen sitzen die  **$\text{Fe}^{2+}$** -Ionen in oktaedrischen Lücken, die  **$\text{Fe}^{3+}$** -Ionen in tetraedrischen **und** oktaedrischen Lücken.

**$\text{FeCl}_3$**  entsteht aus den Elementen. Es bildet wie  $\text{CrCl}_3$  ein Schichtengitter aus. Im Dampf liegen bei  $400^\circ\text{C}$  dimere  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ -Moleküle vor. Die Umgebung der Fe-Atome ist tetraedrisch; s.  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ .

**$\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in Wasser:** Beim Auflösen von Fe (III)-Salzen in Wasser bilden sich  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ionen. Diese reagieren sauer:



$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ist eine sog. **Kationsäure** und  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  eine **Kationbase**.

Bei dieser "Hydrolyse" laufen dann Kondensationsreaktionen ab (besonders beim Verdünnen oder Basenzusatz); es entstehen unter Braunfärbung kolloide Kondensate der Zusammensetzung  $(\text{FeOOH})_x \cdot \text{aq}$ . Mit zunehmender Kondensation flockt  $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{aq}$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  aus. Die Kondensate bezeichnet man auch als "**Isopolybasen**".

$\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  verhalten sich analog.

Um die "Hydrolyse" zu vermeiden, säuert man z.B. wässrige  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen mit Salzsäure an. Es bilden sich gelbe Chlorokomplexe:  $[\text{FeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ .

**$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$**  entsteht nach der Gleichung:



Mit Alkalisulfaten bildet es Alaune (Doppelsalze) vom Typ  $\text{M}(\text{I})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , s. S. 306.

$\text{Fe}(\text{SCN})_3$  ist blutrot gefärbt. Seine Bildung ist ein empfindlicher Nachweis für  $\text{Fe}^{3+}$ :



Mit überschüssigem  $\text{SCN}^-$  entsteht u.a.  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  bzw.  $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ . (Die Umlagerung ist IR-spektroskopisch nachgewiesen.)

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , Kaliumhexacyanoferrat(III) (rotes Blutlaugensalz), ist **thermodynamisch instabiler** als das gelbe  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (hat Edelgaskonfiguration) und gibt langsam Blausäure (HCN) ab. *Herstellung*: Aus  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  durch Oxidation, z.B. mit  $\text{Cl}_2$ .

$\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  ist „**unlösliches Berlinerblau**“ oder „**unlösliches Turnbulls-Blau**“. Es entsteht entweder aus  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und überschüssigen  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen oder aus  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  mit überschüssigen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen und wird als blauer Farbstoff, zur Herstellung von Blauer Tinte und als Farbstoff für Lichtpausen verwendet. Lösliches Berlinerblau ist  $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ .

**Eisen(0)-verbindungen**: *Beispiele* sind die Carbonyle, die auf S. 122 besprochen wurden.

**Eisen(IV)-, Eisen(V)- und Eisen(VI)-Verbindungen** sind ebenfalls bekannt. Es sind Oxidationsmittel.

**Ferrate (VI)**:  $\text{FeO}_4^{2-}$ , entstehen bei der Oxidation von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in konzentrierter Alkalilauge mit Chlor oder durch anodische Oxidation von metallischem Eisen als purpurrote Salze. Das Anion ist tetraedrisch gebaut. Das Fe-Kation enthält zwei ungepaarte Elektronen (paramagnetisch).  $\text{FeO}_4^{2-}$  ist ein sehr starkes Oxidationsmittel.

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ , **Ferrocen**, s. S. 121.

**Eisenoxide sind wichtige Bestandteile anorganischer Pigmente.**

**Pigmente** sind feinteilige Farbmittel, die in Löse- oder Bindemitteln praktisch unlöslich sind. Sie bestehen mit Ausnahme der “Metallischen Pigmente” (Al, Cu,  $\alpha$ -Messing), der “Magnetpigmente” (z.B.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) und “Farbruße” im Wesentlichen aus Oxiden, Oxidhydraten, Sulfiden, Sulfaten, Carbonaten und Silicaten der Übergangsmetalle.

*Beispiele*

**Natürliche anorg. Pigmente** erhält man durch mechanische Behandlung von Mineralien und farbigen “Erden” wie *Kreide* ( $\text{CaCO}_3$ ); *Ocker* (Limonit, Brauneisenerz/ $\alpha\text{-FeOOH}$ ); *Terra die Siena* (Montmorillonit/Halloysit, 50 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); *Umbrä* (45 - 70 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5 - 20 %  $\text{MnO}_2$ ).

**Künstliche Pigmente: Weißpigmente:** TiO<sub>2</sub>; Lithopone: ZnS/BaSO<sub>4</sub>; Zinkblende: ZnS; Baryt: BaSO<sub>4</sub> (Permanentweiß).

**Buntpigmente:** Verantwortlich für die Farben sind: α-FeOOH (gelb); α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rot); Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (schwarz).

**Eisen-Blaupigmente:** M<sup>+</sup>[Fe<sup>II</sup>Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> · x H<sub>2</sub>O; M<sup>+</sup> = Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (= “lösliches Berliner Blau”), Fe<sup>III</sup>[Fe<sup>III</sup>Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> (= “unlösliches Berliner Blau”).

**Cadmium-Pigmente:** CdS (gelb), CdSe (rot).

**Chrom(III)-oxid-Pigmente**

**Korrosionsschutzpigmente:** z.B. Mennige (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

## Cobalt und Nickel

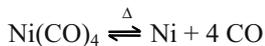
### Vorkommen und Herstellung

**Cobalterze:** CoAsS, Cobaltglanz; CoAs<sub>2</sub>, Speiscobalt; Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, Cobaltkies u.a.

**Nickelerze:** NiS, Gelbnickelkies (Millerit); NiAs, Rotnickelkies; NiAsS, Arsennickelkies; Magnesiumnickelsilicat (Garnierit) u.a.

Da die Mineralien relativ selten sind, werden Cobalt und Nickel bei der Aufarbeitung von **Kupfererzen** und **Magnetkies** (FeS) gewonnen. Nach ihrer Anreicherung werden die Oxide mit **Kohlenstoff** zu den Rohmetallen reduziert. Diese werden elektrolytisch gereinigt.

**Reines Nickel** erhält man z.B. auch nach dem *Mond-Verfahren* durch Zersetzung von Nickeltriacarbonyl:



**Verwendung:** Cobalt und Nickel sind wichtige Legierungsbestandteile von Stählen. Cobalt wird auch zum Färben von Gläsern (Cobaltblau) benutzt. Nickel findet Verwendung als Oberflächenschutz (Vernickeln), als Münzmetall, zum Plattieren von Stahl und als Katalysator bei katalytischen Hydrierungen.

### Cobalt-Verbindungen

In seinen Verbindungen hat Cobalt meist die Oxidationszahlen +2 und +3. In einfachen Verbindungen ist die zweiwertige und in Komplexen die dreiwertige Oxidationsstufe stabiler.

**Cobalt(II)-Verbindungen:** In einfachen Verbindungen ist die zweiwertige Oxidationsstufe sehr stabil. Es gibt zahlreiche wasserfreie Substanzen wie **CoO**, das zum Färben von Glas benutzt wird, oder **CoCl<sub>2</sub>** (blau), das mit Wasser einen rosa gefärbten Hexaqua-Komplex bildet. Es kann daher als Feuchtigkeitsindikator

dienen, z.B. im "Blaugel", s. S. 324.  $\text{Co}^{2+}$  bildet oktaedrische (z.B.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ), tetraedrische (z.B.  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ) und mit bestimmten Chelatliganden planar-quadratische Komplexe.

**Cobalt(III) -Verbindungen:** Einfache Co(III)-Verbindungen sind instabil. So wird z.B.  $\text{Co}^{3+}$  in  $\text{CoF}_3$  von Wasser sofort zu  $\text{Co}^{2+}$  reduziert.  $\text{CoF}_3$  ist deshalb ein gutes **Fluorierungsmittel**.

Besonders stabil ist die dreiwertige Oxidationsstufe in Komplexverbindungen.  $\text{Co}^{3+}$  bildet oktaedrische Komplexe, z.B.  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , von denen die Ammin-, Acido- und Aqua-Komplexe schon lange bekannt sind und bei der Erarbeitung der Theorie der Komplexverbindungen eine bedeutende Rolle gespielt haben. Ein wichtiger biologischer Co(III)-Komplex ist das **Vitamin B<sub>12</sub>, Cyanocobalamin**. Es ähnelt im Aufbau dem Häm. Das makrocyclische Grundgerüst heißt **Corrin**. Vier Koordinationsstellen am Cobalt sind durch die Stickstoffatome des Corrins besetzt, als weitere Liganden treten die CN<sup>-</sup>-Gruppe und 5,6-Dimethylbenzimidazol auf, das über eine Seitenkette mit einem Ring des Corrins verknüpft ist.

Die Vitamin-B<sub>12</sub>-Wirkung bleibt auch erhalten, wenn CN<sup>-</sup> durch andere Anionen ersetzt wird, z.B. OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, OCN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> u.a. Vgl. Bd. II.

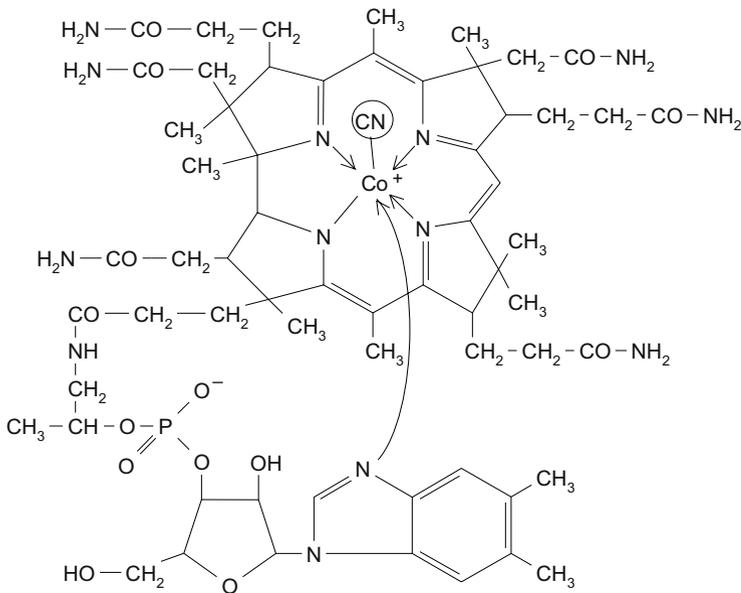
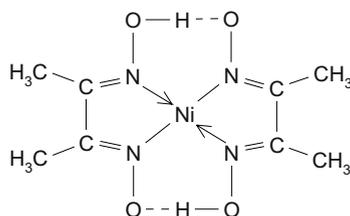


Abb. 188. Vitamin B<sub>12</sub>

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ , **Cobaltocen**, s. Ferrocen, S. 121.



**Abb. 189.** Bis(dimethylglyoximato)-nickel(II), Ni-Diacetyldioxim (Grenzstruktur)

## Nickel-Verbindungen

Nickel tritt in seinen Verbindungen fast nur *zweiwertig* auf. Da sich Nickel in verdünnten Säuren löst, sind viele Salze bekannt, die meist gut wasserlöslich sind. Das schwerlösliche  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  geht mit  $\text{CN}^-$  als  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  komplex in Lösung.

Nickel bildet **paramagnetische oktaedrische Komplexe** wie z.B.  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  und  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , **paramagnetische tetraedrische Komplexe** wie  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  und **diamagnetische planar-quadratische Komplexe** wie  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  und Bis(dimethylglyoximato)-nickel(II), bekannt auch als **Nickeldiacetyldioxim**. Dieser rote Komplex entsteht aus einer ammoniakalischen Lösung von Ni-Salzen und einer Lösung von Diacetyldioxim (= Dimethylglyoxim) in Ethanol. Er dient zum qualitativen Nickelnachweis sowie zur quantitativen Nickelbestimmung. Im Kristall sind die quadratischen Komplexe parallel übereinander **gestapelt**, wobei eine Metall-Metall-Wechselwirkung zu beobachten ist.

### Nickel (0) -Verbindungen:

$\overset{0}{\text{Ni}}(\text{CO})_4$ , (tetraedrisch), s. S. 119, 122.

$\overset{0}{[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}}$  entsteht durch Reduktion von  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  mit Alkalimetall in flüsigem Ammoniak.

$(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}$ , *Nickelocen*, s. Ferrocen, S. 121.

## Platinmetalle

### Vorkommen und Herstellung

Die Elemente kommen meist gediegen (z.T. als Legierung) oder als Sulfide vor. Daher finden sie sich oft bei der Aufbereitung von z.B. Nickelerzen oder der Goldraffination. Nach ihrer Anreicherung werden die Elemente in einem langwierigen Prozess voneinander getrennt. Er beruht auf Unterschieden in der Oxidierbarkeit der Metalle und der Löslichkeit ihrer Komplexsalze.

### *Eigenschaften und Verwendung*

Die Elemente sind hochschmelzende, schwere Metalle, von denen **Ruthenium** und **Osmium** kaum verwendet werden. **Rhodium** wird Platin zulegiert (1 - 10 %), um dessen Haltbarkeit und katalytische Eigenschaften zu verbessern. **Iridium** ist widerstandsfähiger als Platin; es ist unlöslich in Königswasser. Zur Herstellung von Laborgeräten und Schreibfedern findet eine Pt-Ir-Legierung Verwendung. **Platin** und **Palladium** sind wichtige Katalysatoren in Technik und Labor, s. z.B. NO-Herstellung S. 338 und Hydrierungsreaktionen (Bd. II). Platin wird darüber hinaus in der Schmuckindustrie benutzt und dient zur Herstellung von technischen Geräten sowie der Abgasreinigung von Ottomotoren. Heißes Palladiumblech ist so durchlässig für Wasserstoff, dass man es zur Reinigung von Wasserstoff benutzen kann. Die Elemente gehören zu den edelsten Metallen.

**Palladium** löst sich in Cl<sub>2</sub>-haltiger Salzsäure oder in konz. HNO<sub>3</sub>.

**Platin** geht in Königswasser in Lösung, es bildet sich  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , Hexachloroplatin(IV)-Säure.

*Beachte:* Platingeräte werden angegriffen von schmelzenden Cyaniden, Hydroxiden, Sulfiden, Phosphat, Silicat, Blei, Kohlenstoff, Silicium, LiCl, HgCl<sub>2</sub> u.a.

### **Verbindungen der Platinmetalle**

Wichtige Verbindungen der Platinmetalle sind die **Oxide**, **Halogenide** und die Vielzahl von **Komplexverbindungen**, s. Kap. 6, S. 117.

#### *Ruthenium* und *Osmium*

bilden Verbindungen mit den Oxidationszahlen von -2 bis +8 (z.B. in RuO<sub>4</sub> und OsO<sub>4</sub>). Das farblose, giftige **OsO<sub>4</sub>** (Schmp. ~ 40°C, Sdp. 130°C) ist bei Zimmertemperatur flüchtig. Es eignet sich als selektives Oxidationsmittel in der organischen Chemie. Bekannt sind ferner **Halogenide** wie **OsOF<sub>5</sub>**; **RuF<sub>6</sub>**, **OsF<sub>6</sub>**; **RuF<sub>5</sub>**, **OsF<sub>5</sub>**; **RuF<sub>4</sub>**, **OsF<sub>4</sub>**; **RuCl<sub>3</sub>**, **OsCl<sub>3</sub>**; **RuCl<sub>2</sub>**, **OsCl<sub>2</sub>**. Komplexverbindungen mit Ru<sup>2+</sup> bzw. Os<sup>2+</sup> sind oft diamagnetisch und oktaedrisch gebaut. Über Carbonyle s. S. 122.

#### *Rhodium* und *Iridium*

Die beständigste Oxidationszahl ist +3. Man kennt eine Vielzahl von Komplexen: Bei Koordinationszahl 4 sind sie planar-quadratisch und bei Koordinationszahl 6 oktaedrisch gebaut. Rh(III)-Komplexe sind diamagnetisch.

#### *Palladium* und *Platin*

Viele ihrer Verbindungen waren Forschungsobjekte der klassischen Komplexchemie (s. Kapitel 6, S. 117). Komplexverbindungen mit **Pd<sup>2+</sup>** und **Pt<sup>2+</sup>** sind **planar-quadratisch** gebaut. Verbindungen mit **Pd<sup>4+</sup>** und **Pt<sup>4+</sup>** haben Koordinationszahl 6 und somit **oktaedrischen** Bau.

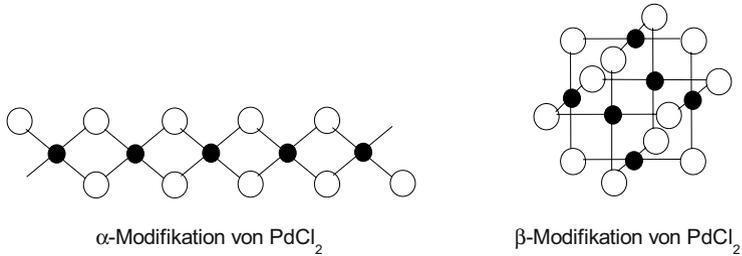


Abb. 190

$\text{PdCl}_2$  entsteht aus den Elementen. Die **stabile  $\beta$ -Modifikation**, welche bei Temperaturen unterhalb  $550^\circ\text{C}$  entsteht, enthält  $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ -Einheiten mit planar-quadratischer Umgebung am Palladiumatom und Metall-Metall-Bindungen (= Metall-Cluster). Bei Temperaturen oberhalb  $550^\circ\text{C}$  erhält man eine **instabile  $\alpha$ -Modifikation**. Sie besteht aus Ketten mit planar-quadratischer Umgebung am Palladium.

Von besonderer praktischer Bedeutung ist die Fähigkeit von metallischem Palladium, Wasserstoffgas in sein Gitter aufzunehmen. Unter beträchtlicher Gitteraufweitung entsteht hierbei eine **Palladium-Wasserstoff-Legierung** (maximale Formel:  $\text{PdH}_{0,85}$ ). Bei Hydrierungen kann der Wasserstoff in sehr reaktiver Form wieder abgegeben werden. Ähnlich, jedoch weniger ausgeprägt, ist diese Erscheinung beim Platin. Da Platin auch Sauerstoffgas absorbieren kann, wird es häufig als Katalysator bei Oxidationsprozessen eingesetzt.

*cis-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>* (quadratisch) zeigt Anti-Tumor-Wirkung.

$\text{Pd}(\text{PF}_3)_4$  bzw.  $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$  enthalten  $\overset{0}{\text{Pd}}$  bzw.  $\overset{0}{\text{Pt}}$ . Sie sind tetraedrisch gebaut.

$\text{PtF}_6$  mit Pt (VI) ist ein sehr starkes Oxidationsmittel. Es reagiert mit  $\text{O}_2$  bzw. Xenon zu  $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$  bzw.  $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ .

# Lanthanoide, Ln

## Eigenschaften

Element	Ordnungs- zahl	Elektronenkonfiguration	Schmp. [°C]	Ionenradius [pm] der M <sup>3+</sup> -Ionen	Farben
Ce	58	4f <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	795	107	<b>fast farblos</b>
Pr	59	4f <sup>3</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	935	106	gelbgrün
Nd	60	4f <sup>4</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1020	104	violett
Pm	61	4f <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1030	106	violettrosa
Sm	62	4f <sup>6</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1070	100	tiefgelb
Eu	63	4f <sup>7</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	826	98	fast farblos
<b>Gd</b>	<b>64</b>	<b>4f<sup>7</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup> 5d<sup>1</sup> 6s<sup>2</sup></b>	1310	97	<b>farblos</b>
Tb	65	4f <sup>9</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1360	93	fast farblos
Dy	66	4f <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1410	92	gelbgrün
Ho	67	4f <sup>11</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1460	91	gelb
Er	68	4f <sup>12</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1500	89	tiefrosa
Tm	69	4f <sup>13</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	1550	87	blassgrün
Yb	70	4f <sup>14</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup>	824	86	fast farblos
Lu	71	4f <sup>14</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	1650	85	<b>farblos</b>

## Übersicht

Die Chemie der 14 auf das La folgenden Elemente ist der des La sehr ähnlich, daher auch die Bezeichnung **Lanthanoide** (früher Lanthanide). Der ältere Name "Seltene Erden" ist irreführend, da die Elemente weit verbreitet sind. Sie kommen meist jedoch nur in geringer Konzentration vor. Alle Lanthanoide bilden stabile M(III)-Verbindungen, deren Metall-Ionenradien mit zunehmender Ordnungszahl infolge der Lanthanoidenkontraktion abnehmen (s. S. 406).

## Vorkommen und Herstellung

Meist als **Phosphate** oder **Silicate** im Monazitsand CePO<sub>4</sub>, Thorit ThSiO<sub>4</sub>, Orthit (Cer-Silicat), Gadolinit Y<sub>2</sub>Fe(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Xenotim YPO<sub>4</sub> u.a. Die Mineralien wer-

den z.B. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgeschlossen und die Salze aus ihren Lösungen über Ionenaustauscher abgetrennt. Die Metalle gewinnt man durch Reduktion der Chloride von Ce – Eu mit Natrium oder der Fluoride von Gd – Lu mit Magnesium. Die Isotope des kurzlebigen, radioaktiven Pm werden durch Kernreaktionen hergestellt.

### *Eigenschaften und Verwendung*

Die freien Metalle reagieren mit Wasser unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung und relativ leicht mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  oder  $\text{N}_2$  zu **Hydriden**, **Oxiden** oder **Nitriden**. Auch die Carbide besitzen Ionencharakter. Bei den Salzen ist die Schwerlöslichkeit der Fluoride ( $\text{LnF}_3$ ) und Oxalate in Wasser erwähnenswert.

**Ln(II)-Verbindungen:** Die Stabilität nimmt in der Reihe  $\text{Eu}^{2+} > \text{Yb}^{2+} > \text{Sm}^{2+} > \text{Tm}^{2+}$  ab. Die Verbindungen zeigen ein ähnliches Verhalten wie die der Erdalkalimetalle.

**Ln(IV)-Verbindungen:** Ce, Tb, Pr, Dy und Nd treten auch vierwertig auf, jedoch sind nur Ce(IV)-Verbindungen in Wasser beständig. Da beim Redoxprozess  $\text{Ce}^{3+}$  (farblos)  $\rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$  (gelb) +  $e^-$  die Farbe umschlägt, wird Ce(IV)-sulfat als Oxidationsmittel in der Maßanalyse verwendet (“**Cerimetrie**”). Die Fluoride und Oxide dieser Elemente sind besonders gut untersucht.

**Ln(III)-Verbindungen:** Alle Lanthanoide bilden stabile Ln(III)-Verbindungen, wobei (La), **Gd** und **Lu** praktisch **nur dreiwertig** auftreten, während von den anderen je nach Elektronenkonfiguration auch stabile Ln(II)- bzw. Ln(IV)-Verbindungen existieren. Bekannt sind Salze wie die Halogenide, Sulfate, Nitrate, Phosphate und Oxalate, die früher teilweise zur Trennung der Elemente durch fraktionierte Kristallisation benutzt wurden. Heute erfolgt die Trennung mit Ionenaustauschern mit z.B. Citronensäure als Elutionsmittel.

Die Aquakationen  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$  zeigen von Ce – Lu die unter “Eigenschaften” genannten Farben. Auffällig ist die Abhängigkeit der Farbe von der Elektronenkonfiguration.

*Verwendung* findet Ce im Cer-Eisen (70 % Ce, 30 % Fe), als Zündstein in Feuerzeugen und als Oxid in den Gasglühstrümpfen (1 %  $\text{CeO}_2$  + 99 %  $\text{ThO}_2$ ). Oxide von Nd und Pr dienen zum Färben von Brillengläsern. Einige Lanthanoiden-Verbindungen werden als Zusatz in den Leuchtschichten von Farbfernsehgeräten verwendet.

# Actinoide, An

## Eigenschaften

Element	Ordnungs- zahl	vermutliche Elektronen- konfiguration	Schmp.[°C]	Ionenradius[pm]	
				M <sup>3+</sup>	M <sup>4+</sup>
<b>Th</b>	<b>90</b>	<b>5f<sup>0</sup></b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	1700		102
Pa	91	5f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	1230	113	98
U	92	5f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	1130		97
Np	93	5f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	640	110	95
Pu	94	5f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	640	108	93
Am	95	5f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	940	107	92
<b>Cm</b>	<b>96</b>	<b>5f<sup>7</sup></b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	1350	98	89
Bk	97	5f <sup>8</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	980	94	87
Cf	98	5f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	900	98	86
Es	99	5f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>		93	
Fm	100	5f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>			
Md	101	5f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>			
No	102	5f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>			
<b>Lr</b>	<b>103</b>	<b>5f<sup>14</sup></b> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>			

## Übersicht

**Th, Pa und U kommen natürlich vor**, alle anderen Elemente werden durch Kernreaktionen gewonnen. Im Gegensatz zu den Lanthanoiden treten sie in mehreren Oxidationsstufen auf und bilden zahlreiche Komplexverbindungen, zum Teil mit KZ 8.

## Vorkommen und Herstellung

Die künstlich durch Kernumwandlung hergestellten Elemente werden durch Ionenaustauscher getrennt und gereinigt. **Th** wird aus dem Monazitsand gewonnen, **Pa** aus Uranmineralien und **U** aus Uranpecherz UO<sub>2</sub> und anderen uranhaltigen Mineralien wie U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ≡ UO<sub>2</sub> · 2 UO<sub>3</sub> (Uraninit). U wird in Form von UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aus den Erzen herausgelöst und über UO<sub>2</sub> in UF<sub>4</sub> übergeführt. Aus diesem wird mit Ca oder Mg metallisches Uran erhalten.

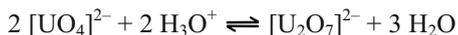
*Eigenschaften und Verwendung*

Alle Actinoide sind unedle Metalle, die in ihren Verbindungen in mehreren Oxidationsstufen auftreten. Meist sind die Halogenide und Oxide besser als die anderen Verbindungen bekannt und untersucht.

**Oxidationszahl VII:** nur bei Np und Pu bekannt als  $\text{Li}_5\text{NpO}_6$  und  $\text{Li}_5\text{PuO}_6$ .

**Oxidationszahl VI:** Die Beständigkeit nimmt in der Reihe  $\text{U} > \text{Np} > \text{Pu} > \text{Am}$  ab.

Besonders wichtig ist das flüchtige **Hexafluorid des Urans**  $\text{UF}_6$ , das zur Isotopentrennung mittels Gasdiffusion verwendet wird. Daneben sind viele Salze (Nitrate, Sulfate etc.) bekannt, welche das **Uranylion**  $\text{UO}_2^{2+}$  enthalten. Uranat(VI) bildet in saurer Lösung **keine** Polyanionen wie Mo oder W, sondern nur ein **Diuranat(VI)**:



**Oxidationszahl V:** Die Beständigkeit nimmt ab in der Reihe  $\text{Pa} > \text{Np} > \text{U} > \text{Pu} > \text{Am}$ .  $\text{UF}_5$  disproportioniert:



**Oxidationszahl IV:** Wichtige Verbindungen sind die stabilen Dioxide  $\text{AnO}_2$  mit Fluoritstruktur und zahlreiche Komplexverbindungen (z.B. Fluorokomplexe).

**Oxidationszahl III:** Alle Actinoide bilden  $\text{An}^{3+}$ -Ionen, die meist leicht oxidierbar und in ihrem chemischen Verhalten den Ln(III)-Ionen ähnlich sind.

**Oxidationszahl II:** Bekannt sind Oxide wie  $\text{PnO}$ ,  $\text{NpO}$ ,  $\text{AmO}$  etc. und Halogenide wie  $\text{ThX}_2$ ,  $\text{AmX}_2$  u.a. Diese Oxidationsstufe ist charakteristisch für Am.

Technische Verwendung finden die Elemente u.a. in Kernreaktoren und als Energiequelle, z. B. in Weltraumsatelliten.

# Anhang

## Edelsteine

Unter **Edelsteinen** versteht man Stoffe, die wegen der Schönheit ihrer Farben oder ihres besonderen Farbenspiels (“Feuer”, “Glanz”), ihrer Seltenheit sowie einer gewissen Härte zu Schmuckzwecken verwendet werden. Die meisten Edelsteine sind Minerale. Kleinere Steine sowie viele industriell verwendete Edelsteine werden auch synthetisch hergestellt.

*Beispiele:*

**Smaragd**,  $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , Mohshärte 7,5 - 8, hellblau, blau, blaugrün, farbgebende Substanz: Chrom, Vanadin.

**Aquamarin**,  $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ , Mohshärte 7,5 - 8, hellblau, blau, blaugrün, farbgebende Substanz: Eisen.

**Granat** (Gruppe verschiedenfarbiger Mineralien mit ähnlicher Zusammensetzung). *Beispiel:*  $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$  rot.

**Turmalin** (Aluminium-Borat-Silicat), farbenreich

**Bergkristall**,  $\text{SiO}_2$ , farblos

**Amethyst**,  $\text{SiO}_2$ , violett – rotviolett

**Citrin**,  $\text{SiO}_2$ , hellgelb – goldbraun

**Achat**,  $\text{SiO}_2$ , verschiedenfarbig

**Opal**,  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ , weiß, grau, blau, grün, orange, schwarz

**Lapislazuli**,  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_2$ , lasurblau

Andere Edelsteine:

**Diamant**, Mohshärte 10; **Rubin**,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Mohshärte 9, farbgebende Substanz: Chrom, bei bräunlichen Tönen auch Eisen, **Saphir**,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Mohshärte 9, farbenreich, farbgebende Substanz: blau: Eisen, Titan; violett: Vanadin; rosa: Chrom; gelb/grün: wenig Eisen.

## Düngemittel

**Düngemittel** sind Substanzen oder Stoffgemische, welche die von der Pflanze benötigten Nährstoffe in einer für die Pflanze geeigneten Form zur Verfügung stellen.

Pflanzen benötigen zu ihrem Aufbau verschiedene Elemente, die unentbehrlich sind, deren Auswahl jedoch bei den einzelnen Pflanzenarten verschieden ist. Dazu gehören die Nichtmetalle H, B, C, N, O, S, P, Cl und die Metalle Mg, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo. C, H und O werden als CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O bei der Photosynthese verarbeitet, die anderen Elemente werden in unterschiedlichen Mengen, z.T. nur als Spurenelemente benötigt. Die sechs wichtigen Hauptnährelemente sind fett geschrieben; N, P, K sind dabei von besonderer Bedeutung.

Allgemein wird unterschieden zwischen *Handelsdüngern* mit definiertem Nährstoffgehalt und *wirtschaftseigenen Düngern*. Letztere sind Neben- und Abfallprodukte, wie z.B. tierischer Dung, Getreidestroh, Gründüngung (Leguminosen), Kompost, Trockenschlamm (kompostiert aus Kläranlagen).

### Handelsdünger aus natürlichen Vorkommen

*Organische Dünger* sind z.B. Guano, Torf, Horn-, Knochen-, Fischmehl.

Organische Handelsdünger

Düngemittel	% N	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% K <sub>2</sub> O	% Ca	% org. Masse
Blutmehl	10-14	1,3	0,7	0,8	60
Erdkompost	0,02	0,15	0,15	0,7	8
Fischguano	8	13	0,4	15	40
Holzasche	–	3	6-10	30	–
Horngrieß	12-14	6-8	–	7	80
Horn-Knochen-Mehl	6-7	6-12	–	7	40-50
Horn-Knochen-Blutmehl	7-9	12	0,3	13	50
Hornmehl	10-13	5	–	7	80
Hornspäne	9-14	6-8	–	7	80
Knochenmehl, entleimt	1	30	0,2	30	–
Knochenmehl, gedämpft	4-5	20-22	0,2	30	–
Klärschlamm	0,4	0,15	0,16	2	20
Kompost	0,3	0,2	0,25	10	20-40
Peruguano	6	12	2	20	40
Rinderdung, getrocknet	1,6	1,5	4,2	4,2	45
Ricinusschrot	5	–	–	–	40
Ruß	3,5	0,5	1,2	5-8	80
Stadtkompost	0,3	0,3	0,8	8-10	20-40
Stallmist, Rind, frisch	0,35	1,6	4	3,1	20-40

**Anorganische Dünger (Mineraldünger) aus natürlichen Vorkommen** sind z.B.  $\text{NaNO}_3$  (Chilesalpeter (seit 1830)),  $\text{CaCO}_3$  (Muschelkalk),  $\text{KCl}$  (Sylvin). Sie werden bergmännisch abgebaut und kommen gereinigt und zerkleinert in den Handel.

### *Kunstdünger*

**Organische Dünger:** Harnstoff,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ , wird mit Aldehyden kondensiert als Depotdüngemittel verwendet; es wird weniger leicht ausgewaschen. Ammonnitrat-Harnstoff-Lösungen sind Flüssigdünger mit schneller Düngewirkung.

Harnstoff wirkt relativ langsam ( $-\text{NH}_2 \rightarrow -\text{NO}_3^-$ ). Dies gilt auch für  $\text{CaCN}_2$  s. u.

### *Mineraldünger*

#### **Stickstoffdünger**

Sie sind von besonderer Bedeutung, weil bisher der Luftstickstoff nur von den Leguminosen unmittelbar verwertet werden kann. Die anderen Pflanzen nehmen Stickstoff als  $\text{NO}_3^-$  oder  $\text{NH}_4^+$  je nach pH-Wert des Bodens auf. Bekannte Düngemittel, die i.a. als Granulate ausgebracht werden, sind:

**Ammoniumnitrat, "Ammonsalpeter",**  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (seit 1913)

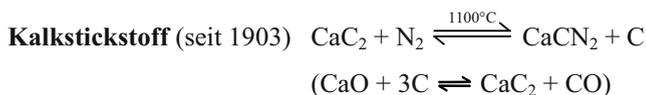


wird mit Zuschlägen gelagert und verwendet. Zuschläge sind z.B.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , Phosphate,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$ .

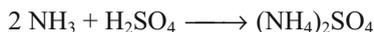
**Kalkammonsalpeter,**  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{CaCO}_3$ .

**Natronsalpeter,**  $\text{NaNO}_3$ , **Salpeter,**  $\text{KNO}_3$ .

**Kalksalpeter,**  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$



**Ammoniumsulfat,**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,



oder  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{CaSO}_4 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3$

**$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$**  s. Phosphatdünger

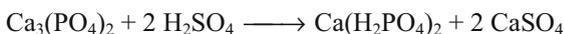
Vergleichsbasis der Dünger ist % N.

## Phosphatdünger

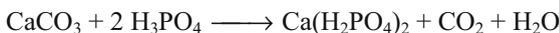
P wird von der Pflanze als Orthophosphat-Ion aufgenommen. Vergleichsbasis der Dünger ist %  $P_2O_5$ . Der Wert der phosphathaltigen Düngemittel richtet sich auch nach ihrer Wasser- und Citratlöslichkeit (Citronensäure, Ammoniumcitrat) und damit nach der vergleichbaren Löslichkeit im Boden.

### Beispiele

„**Superphosphat**“, (seit 1850) ist ein Gemisch aus  $Ca(H_2PO_4)_2$  und  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  (Gips).



„**Doppelsuperphosphat**“ entsteht aus carbonatreichen Phosphaten:



„**Rhenaniaphosphat**“ (seit 1916)  $3 CaNaPO_4 \cdot Ca_2SiO_4$  entsteht aus einem Gemisch von  $Ca_3(PO_4)_2$  mit  $Na_2CO_3$ ,  $CaCO_3$  und Alkalisilicaten bei 1100 - 1200°C in Drehrohröfen (“Trockener Aufschluss”). Es wird durch organische Säuren im Boden zersetzt.

„**Ammonphosphat**“  $(NH_4)_2HPO_4$



„**Thomasmehl**“ (seit 1878) ist feingemahlene “Thomasschlacke”. Hauptbestandteil ist: Silico-carnotit  $Ca_5(PO_4)_2[SiO_4]$

## Kaliumdünger

K reguliert den Wasserhaushalt der Pflanzen. Es liegt im Boden nur in geringer Menge vor und wird daher ergänzend als wasserlösliches Kalisalz aufgebracht. Vergleichsbasis der Dünger ist %  $K_2O$ .

### Beispiele

„**Kalidüngesalz**“ KCl (Gehalt ca. 40 %) (seit 1860).

„**Kornkali**“ mit Magnesiumoxid: 37 % KCl + 5 % MgO

**Kalimagnesia**  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6 H_2O$

**Kaliumsulfat**  $K_2SO_4$  (Gehalt ca. 50 %).

**Carnallit**  $KMgCl_3 \cdot 6 H_2O$

**Kainit**  $KMgClSO_4 \cdot 3 H_2O$

## Mehrstoffdünger

Dünger, die mehrere Nährelemente gemeinsam enthalten, aber je nach den Bodenverhältnissen in unterschiedlichen Mengen, werden **Mischdünger** genannt. Man kennt **Zweinährstoff-** und **Mehrnährstoffdünger** mit verschiedenen N–P–K–Mg-Gehalten. So bedeutet z.B. die Formulierung 20–10–5–1 einen Gehalt von 20 % N – 10 %  $P_2O_5$  – 5 %  $K_2O$  – 1 %  $MgO$ .

Häufig werden diese Dünger mit Spurenelementen angereichert, um auch bei einem einmaligen Streuvorgang möglichst viele Nährstoffe den Pflanzen anbieten zu können.

### *Beispiele*

„**Kaliumsalpeter**“:  $KNO_3/NH_4Cl$

„**Nitrophoska**“:  $(NH_4)_2HPO_4/NH_4Cl$  bzw.  $(NH_4)_2SO_4$  und  $KNO_3$

„**Hakaphos**“:  $KNO_3$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ , Harnstoff

# Literaturauswahl und Quellennachweis

## 1. Große Lehrbücher

Cotton, F.A., Wilkinson, G.: Advanced Inorganic Chemistry. New York: Interscience Publishers.

Emeléus, H.J., Sharpe, A.G.: Modern Aspects of Inorganic Chemistry. London: Routledge & Kegan Paul.

Greenwood N.N., Earnshaw A.: Chemistry of the Elements. Pergamon Press.

Heslop, R.B., Jones, K.: Inorganic Chemistry. Elsevier.

Holleman, A.F., Wiberg, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin: Walter de Gruyter.

Huheey, I.E., Keiter, E.A. u.a.: Anorganische Chemie. Berlin: Walter de Gruyter.

Lagowski, J.J.: Modern Inorganic Chemistry. New York: Marcel Dekker.

Purcell, K.F., Kotz, J.C.: Inorganic Chemistry. Philadelphia: W.B. Saunders.

Riedel, E.: Anorganische Chemie. Berlin: Walter de Gruyter.

Riedel, E. Hrsg.: Moderne Anorganische Chemie, Berlin: Walter de Gruyter.

## 2. Kleine Lehrbücher

Cotton, F.A., Wilkinson, G.: Basic inorganic chemistry. New York: John Wiley & Sons.

Gutmann/Hengge: Allgemeine und anorganische Chemie. Weinheim: Verlag Chemie.

Jander, G., Spandau, H.: Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie. Berlin – Heidelberg – New York: Springer.

Kaufmann, H.: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. Basel: Birkhäuser.

Mortimer, Ch.E., Müller, U.: Chemie. Stuttgart: Thieme.

Riedel, E.: Allgemeine und Anorganische Chemie. Berlin: Walter de Gruyter.

### 3. Darstellungen der allgemeinen Chemie

- Becker, R.S., Wentworth, W.E.: Allgemeine Chemie. Stuttgart: Thieme.
- Blaschette, A.: Allgemeine Chemie. Frankfurt: Akademische Verlagsgesellschaft.
- Christen, H.R.: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. Aarau und Frankfurt: Sauerländer-Salle.
- Dickerson/Gray/Haight: Prinzipien der Chemie. Berlin: Walter de Gruyter.
- Fachstudium Chemie, Lehrbuch 1 - 7. Weinheim: Verlag Chemie.
- Gründler, W., et al.: Struktur und Bindung. Weinheim: Verlag Chemie.
- Heyke, H.E.: Grundlagen der Allgemeinen Chemie und Technischen Chemie. Heidelberg: Hüthig.
- Sieler, J., et al.: Struktur und Bindung – Aggregierte Systeme und Stoffsystematik. Weinheim: Verlag Chemie.

### 4. Physikalische Chemie

- Barrow, G.M.: Physikalische Chemie. Braunschweig: Vieweg.
- Brdička, R.: Grundlagen der Physikalischen Chemie. Weinheim: Wiley-VCH.
- Ebert, H.: Elektrochemie. Würzburg: Vogel.
- Hamann/Vielstich: Elektrochemie. Weinheim: Wiley-VCH.
- Moore, W.J., Hummel, D.O.: Physikalische Chemie. Berlin: Walter de Gruyter.
- Näser, K.-H.: Physikalische Chemie. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- Wagner, W.: Chemische Thermodynamik. Berlin: Akademie-Verlag.
- Wiberg, E.: Die chemische Affinität. Berlin: Walter de Gruyter.

### 5. Monographien über Teilgebiete

- Bailar, J.C.: The chemistry of coordination compounds. New York: Reinhold Publishing Corp.
- Bell, R.P.: Säuren und Basen. Weinheim: Verlag Chemie.
- Chemische Kinetik. Fachstudium Chemie. Bd.6. Weinheim: Verlag Chemie.
- Büchner, Schliebs, Winter, Büchel: Industrielle Anorganische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim.
- Emsley, J.: Die Elemente. Berlin: Walter de Gruyter.
- Evans, R.C.: Einführung in die Kristallchemie. Berlin: Walter de Gruyter.

- Gillespie, R.J.: Molekülgeometrie. Weinheim: Verlag Chemie.
- Gray, H.B.: Elektronen und chemische Bindung. Berlin: Walter de Gruyter.
- Greenwood, N.N.: Ionenkristalle, Gitterdefekte und nichtstöchiometrische Verbindungen. Weinheim: Verlag Chemie.
- Grinberg, A.A.: The Chemistry of Complex Compounds. London: Pergamon Press.
- Hard, H.-D.: Die periodischen Eigenschaften der chemischen Elemente. Stuttgart: Thieme.
- Hiller, J.-E.: Grundriss der Kristallchemie. Berlin: Walter de Gruyter.
- Homann, K.H.: Reaktionskinetik. Darmstadt: Steinkopff.
- Kehlen, H., Kuschel, Fr., Sackmann, H.: Grundlagen der chemischen Kinetik. Braunschweig: Vieweg.
- Kettler, S.F.A.: Koordinationsverbindungen. Weinheim: Verlag Chemie.
- Klapötke, T.M., Tornieporth-Oetting, I.C.: Nichtmetallchemie. Weinheim: Verlag Chemie
- Kleber, W.: Einführung in die Kristallographie. Berlin: VEB Verlag Technik.
- Kober, F.: Grundlagen der Komplexchemie. Frankfurt: Salle + Sauerländer.
- Krebs, H.: Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie. Stuttgart: Enke.
- Kunze, U.R.: Grundlagen der quantitativen Analyse. Stuttgart: Thieme.
- Latscha, H.P., Klein, H.A.: Analytische Chemie. Berlin – Heidelberg – New York: Springer.
- Latscha, H.P., Schilling, G., Klein, H.A.: Chemie-Datensammlung. Berlin – Heidelberg – New York: Springer.
- Lieser, K.H.: Einführung in die Kernchemie. Weinheim: Verlag Chemie.
- Powell, P., Timms, P.: The Chemistry of the Non-Metals. London: Chapman and Hall.
- Schmidt, A.: Angewandte Elektrochemie. Weinheim: Verlag Chemie.
- Stedel, R.: Chemie der Nichtmetalle. Berlin: Walter de Gruyter.
- Tobe, M.L.: Reaktionsmechanismen der anorganischen Chemie. Weinheim: Verlag Chemie.
- Verkade, John G.: A Pictorial Approach to Molecular Bonding. Berlin – Heidelberg – New York: Springer.
- Weiss, A., Witte, H.: Kristallstruktur und chemische Bindung. Weinheim: Verlag Chemie.
- Wells, A.F.: Structural Inorganic Chemistry. Oxford: University Press.
- West, A.R.: Grundlagen der Festkörperchemie. Weinheim: Verlag Chemie.
- Winkler, H.G.F.: Struktur und Eigenschaften der Kristalle. Berlin Heidelberg New York: Springer.

## 6. Stöchiometrie

Kullbach, W.: Mengenerrechnungen in der Chemie. Weinheim: Verlag Chemie.

Nylen, P., Wigren, N.: Einführung in die Stöchiometrie. Darmstadt: Steinkopff.

Wittenberger, W.: Rechnen in der Chemie. Wien: Springer.

## 7. Nachschlagewerke und Übersichtsartikel

Adv. Inorg. Chem. Radiochemistry. New York: Academic Press.

Aylward, G.H., Findlay, T.J.V.: Datensammlung Chemie. Weinheim: Verlag Chemie.

Chemie in unserer Zeit. Weinheim: Verlag Chemie.

Comprehensive inorganic chemistry. New York: Pergamon Press.

Fachlexikon ABC Chemie. Frankfurt: Harri Deutsch.

Gmelin Handbuch-Bände der Anorganischen Chemie. Berlin Heidelberg New York: Springer.

Halogen Chemistry (Gutmann, V., Ed.). New York: Academic Press.

Harrison, R.D.: Datenbuch Chemie Physik. Braunschweig: Vieweg.

Kolditz, L., Hrsg.: Anorganikum. Weinheim: Wiley-VCH.

Progress in Inorganic Chemistry. New York: John Wiley & Sons.

Römpps Chemie-Lexikon. Stuttgart: Franckh'sche Verlagshandlung.

Außer diesen Büchern wurden für spezielle Probleme weitere Monographien benutzt. Sie können bei Bedarf im Literaturverzeichnis der größeren Lehrbücher gefunden werden.

# Abbildungsnachweis

Die in der rechten Spalte aufgeführten Abbildungen in diesem Buch wurden, zum Teil mit Änderungen, den nachstehenden Werken entnommen:

Brdička, R.: Grundlagen der Physikalischen Chemie. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1968.	96
Chemiekompendium. Kaiserlei Verlagsgesellschaft 1972.	186, Tab.1
Christen, H.R.: Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. Aarau – Frankfurt a.M.: Sauerländer-Salle 1968.	9, 17, 20, 24, 26, 35, 41, 42, 57, 62, 106
Christen, H.R.: Grundlagen der organischen Chemie. Aarau – Frankfurt a.M.: Sauerländer-Diesterweg-Salle 1970.	86
Fluck, E., Brasted, R.C.: Allgemeine und Anorganische Chemie. In: Uni-Taschenbücher, Bd.53. Heidelberg: Quelle & Meyer 1973.	4, 29, 100
Gillespie, R.J.: Molekülgeometrie. Weinheim: Verlag Chemie 1975.	Tab. 3
Gray, H.B.: Elektronen und Chemische Bindung. Berlin – New York: de Gruyter 1973.	46, 47, 51, 89
Hiller, J.-E.: Grundriß der Kristallchemie. Berlin: de Gruyter 1952.	38, 39, 90, 92
Hofmann-Rüdorff: Anorganische Chemie. Braunschweig: Vieweg.	69, 70
Holleman, A.F., Wiberg, E.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 81.-90. Aufl. Berlin; de Gruyter 1976.	18, 21, 116, 177, 183, 185
Jander, G., Jahr, K.F., Knoll, H.: Maßanalyse. In: Sammlung Göschen, Bd.221/221a. Berlin: de Gruyter 1966.	120, 124
Jander, G., Spandau, H.: Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie. Berlin – Heidelberg – New York: Springer 1977	105
Krebs, H.: Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie. Stuttgart: F. Enke.	66

Lieser, K.H.: Einführung in die Kernchemie. Weinheim: Verlag Chemie 1969.	Tab. 3, 4
Mortimer, C.-E.: Chemie. Das Basiswissen der Chemie in Schwerpunkten. Übersetzt von P. Jacobi und J. Schweizer. Stuttgart: Thieme 1973.	1, 5, 25, 28, 32, 33, 34, 36, 44, 48, 52, 53, 55, 56, 58, 94, 95
Schmidt, M.: Anorganische Chemie. Mannheim: Bibliographisches Institut.	Tab. 5
Steudel, R.: Chemie der Nichtmetalle. Berlin – New York: de Gruyter 1974.	12b, 60
Sutton, L.E.: Chemische Bindung und Molekülstruktur. Übertragen von E. Fluck. Berlin – Göttingen – Heidelberg: Springer 1961.	8, 9
Winkler, H.G.F.: Struktur und Eigenschaften der Kristalle. Berlin – Göttingen – Heidelberg: Springer 1955.	27, 31, 37, 40, 63, 64, 65, Tab. 9

Weitere Abbildungen stammen aus Vorlesungsskripten von H.P. Latscha. Einige davon wurden — mit zum Teil erheblichen Veränderungen — den im Literaturverzeichnis aufgeführten Büchern und Zeitschriften entnommen.

# Sachverzeichnis

- Absolute Atommasse 10
- absolute Temperatur 156
- absoluter Nullpunkt 1456
- Absorptionsspektrum 22,140
- $\pi$ -Acceptor-Bindung 144
- Acetatpuffer 228
- Acetylen 88
- Achat 465
- Actinium 421,422
- Actinoide 45,465
  - Kontraktion 407
- Aerosol 189
- Aggregatzustände 149
- Akkumulator 204
- Aktinium 17
  - reihe 17,18
- aktivierter Komplex 258
- Aktivierungs-
  - analyse 19
  - energie 257,259
  - enthalpie 258,259
- Aktivität 266
  - radioaktive 14
- Aktivitätskoeffizient 266
- Aktivkohle 311
- Alaune 306
- Alkali-Mangan-Zelle 204
- Alkalimetalle 44,277,306
  - alkalisch 215
- allgemeine Gasgleichung 157
- allgemeine Gaskonstante 157
- Allotropie 311
- Altersbestimmung 18
- Aluminium 303
  - $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  305
- Aluminothermisches Verfahren 304
- Amalgam 415
- Amalgamverfahren 183,413
- Amethyst 465
- Amide 335
- Amine 335
- Ammoniak 54,84,267,333,335
- amorph 149
- Ampholyt 212
- amphotere Substanzen 212
- Analyse 53
- Anatas 424
- angeregter Zustand 22,82
- Anion 45
  - Basen 221
  - Säuren 221
- anisotrop 151
- Anode 204
- Anolyt 196
- antibindende MO 77,142
- Antifluorid-Gitter 71,417
- Antimon 354
- Antipoden 129
- Apatit 343,377
- Aquamarin 465
- Äquivalent-
  - konzentration 57
  - stoffmenge 57
  - zahl 57
- Äquivalenzpunkt 223
- Aragonit 291
- Argon 393
- Arrhenius-Gleichung 256
- Arsen 352
  - kies 352
  - oxid 354
  - spiegel 353
- Arsenik 352
- Asbest 324
- Assoziation 112
- Astat 377
- Aston-Regel 9
- Atom, 6
  - % 59
  - -Art 8

- aufbau 7
- bindung 76
- gitter 153
- hülle 7
- hypothese 6
- kern 7
- masse 8,9,10
- modell 21
- orbital 25,26
- radien 46,406
- spektren 22
- atomare Masseneinheit 9,55
- Ätzkali 283
- Ätznatron 282
- Aufbauprinzip 37
- Aufenthaltswahrscheinlichkeit 24
- Aufwachsverfahren 399,424,427
- Auripigment 352
- Ausbeuteberechnung 65
- Austenit 111
- Autokatalyse 257
- Autoprotolyse 212
- Avogadro-Zahl 55
- azeotropes Gemisch 187
- Azide 337
  
- Baddeleyit** 425
- Barium 293
  - $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{BaO}_2$  293
- Baryt 293
- Basen 211
  - anhydride 365
  - konstante 215
  - , schwache 217
  - , sehr verdünnte schwache 217
  - , starke 214
- Basenexponent 216
- Basenstärke 214
- basisch 204
- Batterie 204
- Bauxit 304
- Berliner-Blau 454
- Berry-Mechanismus 350
- Beryll 285
- Beryllium 285
- Beton 292
- Bezugselektrode 209
- Bicarbonatpuffer 227
- bimolekular 255
- bindende MO 77,142
  
- Bindigkeit 90
- Bindung
  - ,  $\sigma$ - 83
  - ,  $\pi$ - 87
- Bindungsarten 67
  - , ionische 67
  - , Komplex 132
  - , kovalente 76
  - , metallische 97
  - van der Waals 114
- Bindungsenergien 92
- Bindungsgrad 90
- Bindungsisomerie 131
- Bindungslängen 92
- Bindungsordnung 90
- Bismut 356
- Blaugel 324
- Blausäure 391
  - , Cyanwasserstoff 391
- Blei 327
  - glanz 327
  - kammerverfahren 371
- Bleiakku 206
- Blutlaugensalz 454
- Bohr-Modell 21
- Bor 295
  - Natriumboratanat 299
  - $\text{BF}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{HBF}_4$ ,  
Natriumperborat 300
  - $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  303
  - gruppe 295
- Borane 297
- Borate 300
- Borax 395
- Boride 102,397
- Borstickstoff 302
- Boudouard-Gleichgewicht 267,317
- Boyle-Mariotte-Gesetz 155
- Boyle-Temperatur 159
- Brauneisenstein 449
- Braunit 443
- Braunkohle 311
- Braunstein 443
- Bravais-Gitter 150
- Brennstoffzelle 205
- Britanniametall 326
- Brom 384
- Bromcarnallit 384
- Bromide 385
- Bromite 385

- Brønsted-Base 211  
 Brønsted-Säure 211  
 Bronze 326  
 Brookit 424  
 Brown Molekularbewegung 154,164  
 Bruttoformel 53  
  
**Cadmium** 417  
 Calcit-Struktur 73  
 Calcit 291  
 Calcium 289  
 – Ca(OH)<sub>2</sub>, Chlorkalk, CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> 290  
 – CaF<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaHCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> 291  
 Calciumfluorid 71  
 Carbide 102,318  
 Carbonyl 122  
 Carborane 299  
 Carborundum 325  
 Carnallit 282,283,389  
 Carnotit 427  
 Carosche Säure 373  
 Cäsium 284  
 Cäsiumchlorid 71  
 Cassius Goldpurpur 414  
 Castner-Zelle 183,280  
 Cer 431  
 Chalkogene 359  
 Charge-transfer-Komplexe 122  
 Chatelier-Braun-Prinzip 267  
 Chelat 119  
 – effekt 119  
 – komplex 119  
 – ligand 119  
 chemische Bindung 67  
 chemische Elemente 3  
 chemische Grundgesetze 4  
 chemisches Gleichgewicht 245,263  
 chemisches Volumengesetz 5  
 Chilesalpeter 280  
 Chinhydronelektrode 210  
 chiral 129  
 Chlor 381  
 – HCl 381  
 – HClO<sub>3</sub> 382  
 – HClO<sub>4</sub> 383  
 – alkaliolyse 182,381  
 – knallgasreaktion 261  
 Chloride 381  
 Chlorite 382  
  
 Chlorophyll 289  
 Chrom 433  
 – CrCl<sub>3</sub> 434  
 – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 434  
 Chromate 435  
 Chromit 433  
 Chromleder 435  
 cis-trans-Isomerie 128  
 Clathrate 397  
 Claus-Prozess 210  
 closo 299  
 Cluster 126,447  
 Cobalt 455  
 – isotope 14  
 Coulomb-Gesetz 68  
 Cristobalit 54  
 Cuprit 409  
 Curie-Temperatur 452  
 Cyanat 392  
 Cyanide 391  
 Cyanidlaugerei 412,414  
 Cyanocobalamin 456  
  
**Dalton'sches Gesetz** 158  
 Dampfdruck 163  
 - erniedrigung 175,176  
 Daniell-Element 199  
 Deuterium 11,13,276  
 Dialyse 178  
 diamagnetisch 138  
 Diamant 312  
 Diaphragma 196  
 – -Verfahren 182  
 Diastereomere 129,130  
 Dibenzolchrom 121  
 Dicyan 391  
 Dielektrizitätskonstante 171  
 Diffusion 161,176  
 Dipol 170  
 - moment 170  
 Dipol-Dipol-Wechselwirkung 112,113  
 Dirhodan 391  
 Dispersionskräfte 114  
 Dispersionsmittel 188  
 Disproportionierung 210,382,383  
 Dissoziation 180  
 – grad 181  
 – konstante 181  
 –, mehrstufige 219

- divariant 169
- Dolomit 289
- Doppelbindung 87
- Doppelbindungsregel 91,357
- Doppelsalze 306
- Dosimetrie 14
- Downs-Zelle 183,280
- Dreifachbindung 88,331,337
- Dreizentrenbindung 287,298,303
- Düngemittel 466
- Duraluminium 288,305
- dynamisches Gleichgewicht 263
- dystektischer Punkt 107
  
- edel 200
- Edelgase 44,393
- Edelgaskonfiguration 44,67,393
- Edelgasregel 132
- Edelsteine 465
- Effusion 161
- Eigenfunktion 25
- Eigenleitung 98
- Eigenwerte 25
- einkernig 122
- Einlagerungs-Mischkristalle 102
  - , Strukturen 102
- einsame, freie Elektronenpaare 82,117
- Einschlussverbindungen 397
- einzählig 118,119
- Eisen-Kohlenstoff-System 111
- Eisen 449
- Eisenmetalle 449
- elektrochem. Korrosion 207
- elektrochem. Spannungsreihe 198
- Elektroden 182,195,209
  - prozesse 182
- Elektrolyse 182
- Elektrolyt 172,180
  - , echter 181
  - lösungen 180
  - , potentieller 181
  - , schwacher 181
  - , starker 181
- elektrolytische
  - , Dissoziation 180
  - , Raffination 184
- elektromotorische Kraft 197
- Elektronegativität 49
- Elektronen 7
  - abgabe 193
  - affinität 47
  - aufnahme 193
  - dichteverteilung 24
  - gas 97
  - hülle 7,19
  - konfiguration 34
  - mangelverbindungen 287,298
  - spin 26
- Elektronenpaar
  - Abstoßungsmodell 93
  - acceptor 132
  - bindung 81
  - donator 132
  - freies 81
- Elektronmetall 288
- Elektrophil 232
- Elektrophorese 182
- Elektrorefination 410
- Element 3,9
  - symbol 9
  - verbreitung 4
- Elementarteilchen 7
- Elementarzelle 149
- Eloxal 304
- Emissionsspektrum 22
- empirische Formel 66
- Emulsion 189
- Enantiomere 129
- enantiotrop 311,365
- endergonisch 245
- endotherm 239
- Energie
  - band 98
  - barriere 256
  - dosis 14
  - niveau 22
  - profil 258
- entartet 26
- Enthalpie 236
  - , freie 240
- Entropie 242 ff
- Enzyme 258
- Erdalkalimetalle 44,285
- Erdmetalle 44
- Erstarrungspunkt 152
  - enthalpie 153
- Ethan 85,86
- Ethin 88
- Eutektikum 106
- eutektische Legierung 105

- eutektischer Punkt 106  
exergonisch 245  
exotherm 239  
Explosion 262
- Faraday-Tyndall-Effekt** 188  
Farbindikator 229  
Fe-C-System 110  
Feldspat 282  
Feldstärkeparameter 136  
Ferrit 111  
Ferrocen 121  
Ferrochrom 434  
ferromagnetisch 452  
Ferromangan 444  
Ferromolybdän 437  
Ferrotitan 424  
Ferrovanadin 428  
Ferrowolfram 439  
fester Zustand 149  
Festpunkt 152  
Fixiersalz 389  
Fließgleichgewicht 270  
Fluor 377  
– HF 379  
Fluorit 377  
flüssiger Ammoniak 334  
flüssiger Zustand 162  
Flussspat 291  
Formel, chemische 53  
Formelschreibweise  
von Komplexen 146  
Formelumsatz 238  
Francium 284  
Frasch-Verfahren 365  
fraktionierte Destillation 186  
Freie Enthalpie 240  
freies Elektronenpaar 82,117  
Freiheitsgrade 167  
Fullerene 314  
Fulminsäure 392
- Gallium** 307  
Galvanisches Element 195  
Gas, permanentes 274  
Gase 154  
Gasgesetze 155  
Gasgleichung 157  
Gaskonstante 157  
Gasmischungen 158
- Gay-Lussac-Gesetz 156  
Gefrierpunkt 164  
– erniedrigung 176  
Geiger-Müller-Zählrohr 14  
gekoppelte Reaktionen 265  
Gel 189  
Gelbbleierz 437  
Generatorgas 316  
geometrische Isomerie 128  
Germanium 309  
Geschwindigkeits-Gleichung 250  
Geschwindigkeitsverteilung 166  
Gesetz  
– der konstanten Proportionen 5  
– der multiplen Proportionen 5  
– von Avogadro 5  
– von Boyle und Mariotte 155  
– von der Erhaltung der Masse 5  
– von Gay-Lussac 5,155  
– von Graham 162  
– von Henry Dalton 158  
Gewichtsprozent 58  
Gibbs-Helmholtz-Gleichung 244  
Gibbs-Phasenregel 168  
Gips 290  
Gitterenergie 69  
Gittertypen 153  
Glas 324  
– elektrode 208  
– macherseife 445  
Glaubersalz 280  
Gleichgewicht 245,263  
– konstante 264  
– lage 267  
Glimmer 282  
Gold 413  
–, flüssiges 414  
– purpur 414  
Gramm  
– atom 55  
– molekül 55  
Granat 465  
Graphit 311  
– verbindungen 312  
– salze 312  
Grauspießglanz 354  
Grenzstruktur 93  
Grignard-Verbindungen 289  
Grundgesetze, chemische 4  
Grundzustand 22,82

- Grünspan 210  
Gruppen (PSE) 42
- Haber-Bosch-Verfahren** 334  
Hafnium 425  
– carbid 426  
Halbkette 195  
Halbleiter 99  
Halbmetalle 3,50  
Halbmetallische Phasen 110  
Halbneutralisationspunkt 225  
Halbwertszeit 252  
Halbzelle 195  
Halogene 377  
Halogenide 53  
Hämatit 449  
Hämoglobin 453  
harte Base 232  
harte Säure 232  
Härteskala 313  
Hauptgruppenelemente 44  
Hauptquantenzahl 21  
Hauptsatz  
–, I. 235,237  
–, II. 240,242  
–, III. 243  
Hausmannit 443  
Helium 393  
Henderson-Hasselbalch-  
Gleichung 225  
Henry-Dalton-Gesetz 158  
Hess'scher-Satz 239  
heterogene Stoffe 3,169  
heteropolare Bindung 67  
Heteropolysäure 440  
high spin 138  
Hochofen 450  
Holzkohle 311  
homogene Stoffe 3,169  
homöopolare Bindung 76  
Hornsilber 412  
HSAB-Konzept 142,232  
Hume-Rothery-Phasen 109  
Hundsche-Regel 33  
hybridisieren 82  
Hybridorbitale 82  
Hydrargillit 303  
Hydrationsenergie 172  
Hydrationsenthalpie 172  
Hydratisierung 172
- Hydratisomerie 131  
Hydride 102,275,276  
Hydrolyse 175  
Hydronium-Ion 212  
hydrophil 119,171,189  
hydrophob 172,189  
Hyperoxide 277
- Ideale Gase** 155  
ideale Lösung 185  
Ikosaeder 297  
Ilmenit 399  
Imide 335  
Indikator 229  
Indium 307  
inert-pair-Effekt 329  
Inhibition 257  
Inhibitor 261  
Initiator 261  
innere Energie 235  
– Übergangselemente 45  
Intercalationsverbindung 312  
Interhalogenverbindungen 390  
intermetallische Phasen 107  
– Verbindungen 107  
intermolekular 113  
intramolekular 113  
Inversion 335  
Iod 386  
– HI 387  
– I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 388  
– isotope 14  
Ionen 46  
– beziehung 67  
– bindung 67  
– -Dipol-Wechselwirkung 114  
– dosis 14  
– gitter 69,153  
– gleichung 194  
– produkt des Wassers 213  
– radien 46,407  
Ionisationsisomerie 132  
Ionisierungsenergie 47  
Ionisierungspotential 47  
Iridium 458  
irreversibel 241  
Iso-Form 392  
isobar 236  
Isobar 9  
isoelektrischer Punkt 190

- isoelektronisch 317  
 Isolator 99  
 Isomerie 127  
   – cis-trans- 128  
   –, optische 129  
   –, Stereo- 128  
 Isopolybase 453  
 Isopolysäure 440  
 isoster 317  
 Isotherme 160  
 isotonisch 178  
 Isotope 8,9,12,13  
   –, Anwendung 18  
   –, Trennung 11  
 Isotopieeffekte 10  
 isotrop 149
- Jahn-Teller-Effekt** 140
- Kainit** 381  
**Kalium** 282  
 – KCl, KOH, KClO<sub>3</sub> 283  
 – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 284  
**Kalk** 291  
 - stein 291  
**Kalomelektrode** 209  
**Karat** 313  
**Katalysator** 257  
**Katalyse** 257  
 –, homogene 257  
 –, heterogene 257  
**Kathode** 204  
**Katholyt** 196  
**Kation** 45  
 – Basen 221,453  
 – Säuren 221,453  
**Kernit** 295  
**Kernkräfte** 10  
**Kernladungszahl** 8,37  
**Kernregeln** 9  
**Kettenreaktion** 261  
**Kieselgel** 324  
**Kieserit** 288  
**Kinetik** 249  
 kinetisch  
 – gehemmt 261  
 – instabil 145  
 – kontrolliert 261  
 – stabil 145  
**Knallgas** 275  
**Knallsäure** 392  
**Knotenebene** 28,87  
**Knotenfläche** 80,87  
**Koagulation** 189  
**Kochpunkt** 164  
**Kochsalz** 280,68  
**Kohäsionskräfte** 162  
**Kohlensäure-Hydrogencarbonat-Puffer** 227  
**Kohlenstoff** 309  
 – CO 316  
 – CO<sub>2</sub> 314  
 – CS<sub>2</sub> 318  
 – M(I)HCO<sub>3</sub>, M(I)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Carbonate 315  
 – gruppe 309  
 – isotope 13  
**Kohlevergasung** 272  
**Kolloide** 188  
**Komplex** 117  
 –  $\pi$  121  
 –, aktivierter 259  
 – bildung 145  
 – bindung 107  
 –, Nomenklatur 146  
 – stabilitätskonstante 145  
 – zerfallskonstante 145  
**Komplexbildungsreaktionen** 145  
**Komproportionierung** 210  
**Kondensations-**  
 – enthalpie 163  
 – kurve 185  
 – reaktion 322  
**Konfiguration** 117  
**Königswasser** 341  
**konjugiertes Redoxpaar** 193  
 – Säure-Base-Paar 212  
**Konstitutionsformel** 53  
**Kontaktgifte** 258  
**Kontaktverfahren** 371  
**Konverterverfahren** 451  
**Konvertierung** 316  
**Konzentration** 56  
 – maße 56  
 – kette 204  
**Koordinations-**  
 – isomerie 131  
 – stelle 117  
 – zahl 117,126  
**koordinative Bindung** 132

- korrespondierende
  - Base 212
  - Säure 212
- Korrosion 207
- Korund 304
- kovalente Bindung 76
- Kreide 417
- Kristall-
  - gitter 151,152
  - klassen 151
  - strukturen 69
  - systeme 150
- Kristallfeld-
  - Stabilisierungs-Energie 136
- Kristallfeld-Ligandenfeld-Theorie 135
- Kristalline Stoffe 149
- kritischer Punkt 160,161
- Kronenether 121
- Kryohydrat 106
- Kryolith 377
- Krypton 393
- kubisch 151
- Kugelpackung
  - , hexagonal dichte 100
  - , kubisch dichte 100
  - , -, innenzentrierte 100,152
  - , -, raumzentrierte 100
- Kupfer 409
  - glanz 409
  - kies 409
  - raffination 184
  - seide 411
  - vitriol 411
- L**achgas 338
- Ladungszahl 9
- Langmuir-Fackel 275
- Lanthan 409
- Lanthanoiden 45,461
  - kontraktion 406
- Laves-Phasen 109
- LCAO-Methode 77
- Ledeburit 111
- Legierungen 102
- Leitfähigkeit, metallische 99
- Leitungsband 99
- Lewis-Säure-Theorie 132,231
- Ligand 117
- Ligandenfeld-
  - Stabilisierungs-Energie 136
- Linearkombination 77
- Linienpektrum 19
- lipophil 119,172
- Liquiduskurve 103
- Lithium 277
  - -Ionenakku 206
  - hydrid 280
  - organyle 280
  - oxid 279
  - phosphat 280
- Lithopone 293
- Lokalelement 207
- Lösemittel 169,170
  - gleichgewichte 179
- Löslichkeit 174
  - koeffizient 180
  - produkt 269
- Lösungen 167,170
  - , alkalische 214
  - , echte 170
  - , isotonische 178
  - , kolloide 170
  - , neutrale 214
  - , saure 214
- Lösungsmittel 169,170
- Lösungsvorgänge 174
- low spin 138
- Luft 333
  - mörtel 292
- lyophil 189
- lyophob 189
- M**agnesia 288
- Magnesit 288
- Magnesium 288
- magnetische Quantenzahl 24
- Magnetit 449
- Malachit 409
- Mangan 443
  - MnO<sub>2</sub> 444
  - KMnO<sub>4</sub> 445
- Manganit 443
- Manganstahl 444
- Markierung, radioaktive 19
- Marmor 289
- Marsh-Probe 353
- Martensit 111
- Masse, Erhaltung 5
- Massenanteil 58
- Massenbruch 58

- Massendefekt 10  
 Massenprozent 58  
 Massenwirkungsgesetz 164  
 Massenzahl 8  
 Masslösung 224  
 Mattauach-Regel 9  
 mehrbasige Säure 219  
 Mehrfachbindung 87  
 mehrkernig 119  
 mehrkernige Carbonyle 123,125  
 Mehrstoffsysteme 167,169  
 mehrwertige Basen 220  
 mehrwertige Säure 219  
 mehrzählig 118,119  
 Mennige 329  
 Mesomerie 93  
 Messing 108  
 Messung, radioaktive 14  
 Metallatomrumpf 97  
 Metalle 3,99  
 –, Charakterisierung 50  
 –, Darstellungsmethoden 398  
 Metallgitter 100,153  
 metallische Bindung 97  
 metallische Phasen 108  
 metallischer Charakter 50  
 Metasäure 446  
 metastabil 261  
 Methan 54,81,82  
 Millon-Base 428  
 Mineraldünger 467  
 Mischbarkeit, Legierung 105  
 Mischelement 8  
 Mischkristall 104  
 Mischungslücke 106,187  
 MO-  
 – Bindungstheorie 76,141  
 – Theorie 76,141  
 Modifikation 311  
 Mohr-Salz 452  
 Mol 55  
 – % 59  
 – masse 55  
 – volumen 56  
 – zahl 57  
 Molalität 57  
 Molarität 57  
 Molekül 53  
 – gitter 153  
 – masse 55  
 – orbital (MO) 76,298  
 Molekularität 254  
 Molenbruch 59  
 Molybdän 437  
 – blau 438  
 – MoS<sub>2</sub> 438  
 Molybdänit 437  
 Mond-Verfahren 399,455  
 Monelmetall 377  
 monoklin 152  
 monomolekular 254  
 monotrop 311  
 Mörtel 292  
 Moseley-Gesetz 37  
 Müller-Rochow-Verfahren 320  
 Münzmetalle 409  
 Musivgold 327  
 MWG 264  
  
 Natrium 280  
 – NaCl, NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>,  
 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  
 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 282  
 Natriumchlorid 54  
 I-Nebengruppe 409  
 II--Nebengruppe 415  
 III-Nebengruppe 421  
 IV-Nebengruppe 423  
 V-Nebengruppe 427  
 VI-Nebengruppe 433  
 VII-Nebengruppe 443  
 VIII--Nebengruppe 449  
 Nebengruppenelemente 44,401  
 Nebenquantenzahl 23  
 Neon 393  
 Neptuniumreihe 16  
 Nernst-  
 – Gleichung 201  
 – Verteilungssatz 179  
 – Wärmesatz 243  
 Nessler-Reagens 418  
 neutral 214  
 Neutralisationsreaktion 222  
 Neutralpunkt 224  
 Neutralsäure 212  
 Neutron 7  
 Neutronen  
 – quelle 13  
 – strahlen 13  
 Neutronenzahl 8

- Ni-As-Gitter 76  
Ni-As-Phasen 110  
nichtbindendes MO 79,81,142,298  
nichtideale Lösung 186  
Nichtleiter 99  
Nichtmetalle 3,50  
nichtmetallischer Charakter 50  
nichtwässrige Systeme 230  
Nickel 455  
– -Cadmium-Batterie 205  
Nickeldiacetyldioxim 457  
Nickeltetracarbonyl 133  
nido 299  
Niederschlagsarbeit 354,399  
Niob 430  
Nitrat 342  
Nitride 102,333,335  
Nitrite 340  
Nitrosylhalogenide 338  
Nitrylverbindungen 339  
Niveau 26  
Nomenklatur v. Komplexen 146  
nonvariant 169  
Normal-  
– potential 195,197  
– reaktionsenthalpie 239  
– volumen 56  
– wasserstoffelektrode 197  
Normalbedingungen 197  
Normalität 57  
Nucleonen 7  
– zahl 8  
Nucleophil 231  
Nuclide 8,9
- Oberflächenspannung** 162  
Oktaederlücken 102  
Oktetaufweitung 91  
Oktettregel 91,359  
Oleum 371  
Opal 465  
optische Isomerie 129  
Orbital 25  
–, s 28  
–, p 28  
–, d 28  
Ordnungszahl 8,37  
orthorhombisch 152  
Orthosäure 346  
Osmium 458
- Osmose 177  
osmotischer Druck 177  
Ostwald-  
– – Stufenregel 418  
– – Verdünnungsgesetz 181,223  
Oxidation 193  
Oxidationsmittel 195  
Oxidationsstufen 45,192  
Oxidationszahl 45,191  
Oxide 364  
–, amphotere 364  
–, basische 364  
–, saure 364  
Ozon 362
- $\pi$ -Acceptor-Bindung 143,144  
 $\pi$ -Bindung 87  
 $\pi$ -Komplex 121  
**Palladium** 458  
Parallelreaktion 260  
paramagnetisch 92,138  
parkesieren 412  
Partialladung 171  
Passivierung 200,415  
Patronit 487  
Pauli-Prinzip 33  
Peptisation 189  
Perborate 301  
Perioden 42  
– system 37  
Periodizität 46  
Perlit 111  
permanente Härte 290  
permanentes Gas 274  
Perowskit-Struktur 72  
Pfeffer-Zelle 177  
pH-Messung 208,229  
pH-Wert 214  
Phase 167,169  
Phasendiagramm 167  
Phasengesetz 168  
Phosphatpuffer 228  
Phosphorsäuren 346  
Phosphor 343  
–  $H_3PO_4$  347  
–  $H_4P_2O_7$  348  
–  $P_4O_{10}$  346  
– -Halogenverbindungen 350  
– (III)-oxid 54  
– -Stickstoffverbindungen 351

- isotope 13
- säuren 346
- sulfide 349
- photographischer Prozess 389
- physikalische Verbindungen 397
- physiologische Puffersysteme 227
- Pigmente 454
- Platin 449,458
  - , cis-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 459
- Platinmetalle 449,457,458
- Polardiagramm 28
- polare Lösemittel 170
  - Substanzen 172
- Polarisationsebene 130
- Polarisierbarkeit 73,114
- polarisierte Atombindung 171
- Polonium 360
- Polyhalogenid-Ionen 391
- Polymorphie 311
- Pottasche 383
- Präzipitat 419
- Primärelement 204
- Prinzip d. elektr. Neutralität 69
- Prinzip des kleinsten Zwangs 267
- Promotionsenergie 82
- Promovierungsenergie 82
- Proportionen, Gesetz der 5
- Protolyse 211
  - gleichgewicht 211
  - reaktion 220
- Protolysegrad 222
- Protonen 7
  - acceptoren 211
  - donatoren 211
  - zahl 8
- Pseudohalogene 391
- Pseudohalogenide 391
- pseudomolekular 256
- pseudomolekulare Ordnung 256
- Pseudorotation 250
- Puffer 227
  - bereich 227
  - gleichung 225
  - kapazität 227
- Puffersysteme 227
- Pyrit 449
- Pyrophosphorsäure 54
  
- Quantenzahl** 21
  - , Haupt- 21
  
- , Neben- 23
- , magnetische 24
- , Spin- 26
- Quantisierung 21
- Quarz 223
- Quecksilber 415,417
  - batterie 205
  
- Racemat** 129
- racemisches Gemisch 129
- Radikal 92,339,361,366
  - kette 261
  - reaktionen 262
- radioaktiv 12
  - Aktivität 14
  - Gleichgewicht 18
  - Strahlung 12
  - Verschiebungssätze 12,13
  - Zerfallsgeschwindigkeit 12
  - Zerfallsreihen 16
- Radium 294
- Radon 393
- Raffination 184
- Raoult-Gesetz 106,175,185,266
- rauchende H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 371
- Raumgitter 53,69
  - gruppen 150
- Reaktionen
  - , einfache 265
  - , gekoppelte 265
  - , Radikal 261
  - nullter Ordnung 251
  - erster Ordnung 251
  - zweiter Ordnung 252
- Reaktions-
  - enthalpie 238
  - geschwindigkeit 249
  - gleichung 54
  - kette 261
  - ordnung 250
  - richtung 199
  - schritt 254
  - wärme 238
- Reaktionsmechanismus 254
- reales Gas 155,159
- Realgar 354
- Redox-
  - elektroden 209
  - gleichung 193
  - paar 193

- potential 197
- reaktion 193
- reihe 198
- system 191,193
- vorgang 193
- Reduktion 193
- Reduktionsmittel 195
- Reindarstellung von Metallen 398
- Reinelement 8
- Reinheitskriterien 170
- Reinsubstanz 3,169
- relative Atommasse 10
- repräsentative Elemente 44
- Resonanz 93
  - energie 93
- reversibel 241
- RGT-Regel 257
- Rhenium 445
- Rhodium 458
- rhomboedrisch 152
- Rose-Metall 256
- Rost 452
- rösten 327
- Röstreaktionsverfahren 328,399,409
- Röstreduktionsverfahren 327,354
- rotationssymmetrisch 83
- Rotfeuer 293
- Rotnickelkies 75,352
  - Gitter 75
- Rubidium 284
- Rubin 305,465
- Ruthenium 458
- Rutil 71,424
- Rydberg-Konstante 37
  
- $\sigma$ -Bindung 83
- $\sigma$ -Donor-Bindung 143
- Salzbrücke 196
- Salze 75,211,222
- Salzisomerie 131
- Salzsäure 381
- Sandwich-Verbindung 121
- Saphir 465
- Sassolin 295
- Sättigungsdampfdruck 163
- sauer 214
- Sauerstoff 359
- Säure 211
  - -Base-Reaktionen in nichtwässrigen Systemen 230
  - anhydrid 51,340,369,370
  - katalyse 257
  - konstante 216
  - ,schwache 217
  - , sehr verdünnte schwache 217
  - ,starke 216
  - Säureexponent 216
  - Säurestärke 215,216
  - Scandium 421
  - Schale 26,34
  - Schaum 189
  - Scheelit 439
  - Scheidewasser 341
  - Scherbenkobalt 352
  - Schichtengitter 74
  - Schlacke 450,451
  - Schmelzdiagramm 103
  - Schmelzelektrolyse 183,289
  - Schmelzenthalpie 152
  - Schmelzpunkt 152
  - Schmelzwärme 152
  - Schmiedeeisen 111
  - Schrägbeziehungen des PSE 277
  - Schrödinger-Gleichung 24
  - Schrot-Metall 327
  - Schutzkolloid 190
  - Schwefel 365
    - SF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub> 367
    - S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SCl<sub>2</sub> 368
    - SOX<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 369
    - SO<sub>3</sub> 370
    - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 371
    - S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 373
    - , catena- 366
    - , cyclo- 366
    - kies 365
    - stickstoffverbindungen 373
  - Schweizers Reagens 411
  - Schwerspat 293
  - seigern 104
  - Sekundärelement 204
  - Selen 375
  - Serienspektrum 20
  - Siderit 449
  - Siede-
    - Diagramm 157,185
    - intervall 185
    - kurve 157,185
    - punkt 164
    - punkterhöhung 176

- Siemens-Martin-Verfahren 451  
Silanole 320  
Silber 412  
Silber-Silberchlorid-Elektrode 209  
Silicate 322  
Silicide 319  
Silicium 319  
– Kieselsäuren 321  
– SiC 325  
– SiO<sub>2</sub> 54,323  
Silicone 320  
Siloxane 320  
Smaragd 285, 465  
Soda 282  
Sol 189  
Soliduskurve 103  
Solvathülle 172  
Solvationsenergie 172  
Solvationsenthalpie 172  
Solvatisierung 172  
Solvay-Verfahren 282  
Spannungsreihe 198  
spektrochemische Reihe 136  
Spiegelbildisomerie 129  
Spinell 305,433,434,453  
– struktur 72  
Spinpaarungsenergie 139  
Spinquantenzahl 26  
Stabilitätskonstante 145  
Stahl 111,451  
Standard-  
– – Bedingungen 239  
– – Potential 195  
– reaktionsenthalpie 238  
stationärer Zustand 21,270  
Steinkohle 311  
Steinsalz 68,280  
Stereoisomerie 128  
Stickstoff 331  
– NH<sub>3</sub> 333  
– H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub> 336  
– HH<sub>2</sub>OH 337  
– HN<sub>3</sub> 337  
– HNO<sub>3</sub> 341  
– N<sub>2</sub>O 338  
– NO 338  
– NO<sub>2</sub> 339  
– – Gruppe 331  
Stöchiometrie 64  
Stoffmenge 56  
Stoffmengenanteil 59  
Stoffmengeneinheit 56  
Stoffmengenkonzentration 57  
Stoffportion 56  
Störstellenleitung 99  
Strahlungsarten 12  
–,  $\alpha$  12  
–,  $\beta$  12  
–,  $\gamma$  13  
Strahlungsquellen 12  
Stromschlüssel 196  
Strontium 292  
Strukturformel 53  
Strukturisomerie 131  
Sublimat 418  
Substitutionsmischkristalle 102  
Sulfide 367  
Sulfite 370  
Summenformel 53  
Supersäure 232  
supraflüssig 394  
Suspension 189  
Sylvin 282  
synergetisch 144  
Synproportionierung 210  
Synthese 53  
System 235  
–, abgeschlossenes 235  
–, geschlossenes 235  
–, metastabiles 260  
–, offenes 235  
Szintillationszähler 14  
  
Tammann-Regel 107  
Tantal 427,430  
Tautomerie 392  
Technetium 445  
Tellur 376  
temporn 104  
temporäre Härte 291  
Tetraederlücken 102,315  
tetragonal 152  
Thallium 295,307  
thermische Bewegung 154,166  
Thermitverfahren 439  
Thermochromie 418  
Thermodynamik 235  
thermodynamisch kontrolliert 261  
Thorium-Reihe 16,18  
Titan 399,423

- Titanweiß 422  
Titration 223  
Titrationsgrad 223  
Titrationskurven 223  
Tonerde, essigsäure 306  
trans-Effekt 129  
Transportreaktion 399,439  
Treibarbeit 412  
Triebkraft 240  
triklin 152  
Tripelpunkt 167  
Tritium 11,13,276  
Trockenbatterie 204  
Turnbulls-Blau 454  
Tyndall-Effekt 188
- Übergang**  
– ionische-kovalente Bindung 73  
– ionische-metallische Bindung 75  
Übergangs-Elemente 44,401  
Übergangs-Zustand 258  
Überspannung 182,200  
Überstrukturphase 104  
unedel 200  
ungepaarte Elektronen 82  
ungesättigte Verbindungen 86  
univariant 168  
Universalindikator 230  
unpolare Lösemittel 172  
Unschärfebeziehung 24  
Unterschale 26  
Uran 463  
– -Reihe 17,18
- Valenz-** 192  
– band 98  
– bindungstheorie  
(VB-Theorie) 81,132  
– elektronen 42,45  
– schale 93  
– strich 81  
– strichformel 81  
– struktur 81  
van't Hoff-Gleichung 177,268  
van Arkel – de Boer –  
Verfahren 399,424,427  
van der Waals-Bindung 114,315  
van der Waals-Gasgleichung 160  
Vanadin 427  
Vanadinit 427
- VB-Theorie 81,133  
Verbindung 53  
–, gesättigte 84  
–, ungesättigte 86  
verbotene Zone 99  
Verbreitung der Elemente 4  
Verdampfungsenthalpie 163  
Verdünnungsgesetz,  
Ostwaldsches 181,223  
Verteilungskoeffizient 179  
Vitamin B<sub>12</sub> 456  
Volta-Element 185  
Volumen  
– anteil 58  
– arbeit 236  
– bruch 58  
– gesetz 5  
– prozente 58  
VSEPR-Modell 93
- Wärmeleitfähigkeit** 99  
Wärmetönung 238  
Wasser 171,212,363  
– gas 316  
– glas 322  
– härte 290,291  
– molekül 84  
– mörtel 292  
Wasserstoff 273  
– brückenbindungen 112  
– elektrode 209  
– ionenkonzentration 213  
– isotope 13  
– peroxid 363  
– speicher 276  
– spektrum 20  
weiche Base 232  
weiche Säure 232  
Weicheisen 451  
Weichlot 326  
Weißbleierz 328  
Weißspießglanz 354  
Wellenmechanisches Atommodell 24  
Wertigkeit 192  
Widiametall 439  
Wilson-Nebelkammer 14  
Wismut 356  
Wolfram 439  
– blau 440  
– bronze 441

- 
- carbid (WC) 439
  - Woodsches Metall 356
  
  - Xenon 393
    - fluoride 395
    - oxide 395
    - oxidfluoride 395
  
  - Yttrium 421
  
  - Zelle, galvanische 195
  - Zement 292
  - Zementation 196
  - Zementit 111
  - Zentralteilchen 117
  - Zeolith 322
  - Zerfallsgeschwindigkeit 12
  - Zerfallsreihe 16
  - Zersetzungsspannung 182
  - Ziegler-Natta-Katalysatoren 121
  - Zink 416
    - blende 71,416
    - organyle 416
  - Zinn 325
  
  - kies 325
  - stein 325
  - Zinnober 415
  - Zintl-Phasen 110
  - Zirkon 425
  - Zusammenhang zwischen  $\Delta G$  und EMK 247
  - Zuschläge 540
  - Zustand
    - , angeregter 22,83
    - , fester 149
    - , flüssiger 162
    - , gasförmiger 154
    - , Grund- 22,83
    - , hybridisierter 83
    - , stationärer 270
  - Zustands-
    - diagramm 167
    - gleichung für Gase 160
    - größen 235
    - formen der Materie 149
    - variable 235
  - zwischenmolekulare Bindung 112
  - Zwischenstufe 259

	Gruppe Ia										Gruppe VIIIa																	
	IIa		Ordnungszahl										IIIa		IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa									
K	1	2											11	12											17	18		
L	3	4											13	14											15	16		
M	11	12											13	14											15	16	17	18
N	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36										
O	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54										
P	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86										
Q	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18										
	1,008 H Wasserstoff																	4,003 He Helium										
	6,939 Li Lithium	9,012 Be Beryllium											10,811 B Bor	12,011 C Kohlenstoff	14,007 N Stickstoff	15,999 O Sauerstoff	18,998 F Fluor	20,183 Ne Neon										
	22,990 Na Natrium	24,312 Mg Magnesium											26,982 Al Aluminium	28,086 Si Silicium	30,974 P Phosphor	32,064 S Schwefel	35,453 Cl Chlor	39,948 Ar Argon										
	39,10 K Kalium	40,08 Ca Calcium	44,96 Sc Scandium	47,90 Ti Titan	50,84 V Vanadium	52,00 Cr Chrom	54,96 Mn Mangan	55,84 Fe Eisen	58,93 Co Kobalt	58,71 Ni Nickel	63,54 Cu Kupfer	65,38 Zn Zink	69,72 Ga Gallium	72,59 Ge Germanium	74,92 As Arsen	78,96 Se Selen	79,91 Br Brom	83,80 Kr Krypton										
	85,47 Rb Rubidium	87,62 Sr Strontium	88,91 Y Yttrium	91,22 Zr Zirkonium	92,91 Nb Niob	95,94 Mo Molybdän	(98) Tc Technetium	101,07 Ru Ruthenium	102,91 Rh Rhodium	106,4 Pd Palladium	107,87 Ag Silber	112,40 Cd Cadmium	114,82 In Indium	118,82 Sn Zinn	121,75 Sb Antimon	127,60 Te Telur	126,90 I Iod	131,30 Xe Xenon										
	132,91 Cs Radon	137,34 Ba Barium	138,91 La Lanthan	178,49 Hf Hafnium	180,95 Ta Tantal	183,85 W Wolfram	186,2 Re Rhenium	190,2 Os Osmium	192,2 Ir Iridium	195,1 Pt Platin	196,97 Au Gold	200,59 Hg Quecksilber	204,37 Tl Thallium	207,2 Pb Blei	208,98 Bi Bismut	(210) Po Polonium	(210) At Astat	(222) Rn Radon										
	(223) Fr Francium	(226) Ra Radium	(227) Ac Actinium	(261) Rf Rutherfordium	(262) Db Dubnium	Sg Seaborgium	Bh Bohrium	Hs Hassium	Mt Meitnerium	Ds Darmstadtium	Rg Roentgenium																	

58	140,12 Ce Cer	59	140,91 Pr Praseodym	60	144,24 Nd Neodym	61	(147) Pm Promethium	62	150,35 Sm Samarium	63	151,96 Eu Europium	64	157,25 Gd Gadolinium	65	158,93 Tb Terbium	66	162,50 Dy Dysprosium	67	164,93 Ho Holmium	68	167,26 Er Erbium	69	168,93 Tm Thulium	70	173,04 Yb Ytterbium	71	174,97 Lu Lutetium
90	232,04 Th Thorium	91	(231) Pa Protaktinium	92	238,03 U Uran	93	(237) Np Neptunium	94	(239) Pu Plutonium	95	(243) Am Americum	96	(247) Cm Curium	97	(249) Bk Berkelium	98	(252) Cf Californium	99	(254) Es Einsteinium	100	(257) Fm Fermium	101	(258) Md Mendelevium	102	(255) No Nobelium	103	(257) Lr Lawrencium

# Periodensystem der Elemente

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1978, 1984, 1988, 1990, 1992,  
1994, 1996, 2002, 2007

Springer-Lehrbuch  
Latscha/Klein  
Anorganische Chemie  
Neunte Auflage