

Als *allgemeine Regel* für die Bildung von Verbindungen kann man folgendes vermerken:

- a) *Kovalente Verbindungen* werden durch *mittel bis stark elektronegative Elemente* gebildet.
- b) *Metallische Festkörper* werden durch *Elemente mit geringer Elektronegativität* (elektropositive Elemente) gebildet.
- c) *Salze* werden durch *Kombination von elektronegativen mit elektropositiven Elementen* gebildet.

## 3. Chemische Reaktionen

### 3.1. Grundlagen

Für die Beschreibung chemischer Reaktionen benötigt man eine bestimmte Notation (*gemeinsame Sprache*, vgl. Mathematik). Man benutzt die *Zeichen der chemischen Elemente* um ihre Anwesenheit in einer Verbindung zu belegen und tiefgestellte Zahlen um die Anzahl der Atome eines Elements in einem Molekül zu beschreiben. Beispiel: Wasser (*chemische Formel*:  $\text{H}_2\text{O}$ ) besteht aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff.

Bei nicht aus diskreten (einzelnen) Molekülen aufgebauten Verbindungen (zum Beispiel Festkörpern) gibt eine chemische Formel die *Atomanteile* wieder.

Beispiel: Eisenoxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , enthält 40% Fe-Atome und 60 % O-Atome

### 3.2. Stöchiometrisches Rechnen

Die Stöchiometrie ist die Lehre von der Zusammensetzung der chemischen Stoffe. Stöchiometrische Rechnungen erlauben beispielsweise die Berechnung der Gewichtsanteile eines bestimmten Elements in einer Verbindung.

Für die Eisenverhüttung ist es beispielsweise wichtig zu wissen wieviel Eisen (Gew.-%)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthält. Um solche Probleme lösen zu können, mußte man zuerst *Standards für Atom-/Molekülmasse und Stoffmenge* einführen. Dazu bezieht man zunächst alle Atom-/Molekülmassen auf die Masse des Kohlenstoffisotops  $^{12}_6\text{C}$ . *1 a.m.u. (1 u) = 1/12 der Masse von  $^{12}_6\text{C} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ .*

Da dieser Wert ( $1.66 \cdot 10^{-27}$  kg) ziemlich unhandlich ist, führte man ein *Maß für die Stoffmenge* ein, *das Mol* (eine SI-Einheit). Ein Mol ist *diejenige Menge von Atomen, deren Masse in Gramm gleich der relativen Atommasse ist*.

Beispiel: Kohlenstoff besitzt die mittlere Atommasse 12.011 u, er besteht zu ca. 99 % aus  $^{12}\text{C}$  und zu ca. 1% aus  $^{13}\text{C}$ . Die Frage ist, wieviele Atome enthalten 12.011 g Kohlenstoff?

Man kann dazu folgende Gleichung ansetzen:

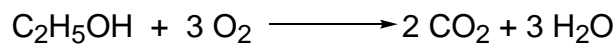
$$12.011 \text{ g} / 12.011 \text{ u} = 12.011 \text{ g} / (12.011 \cdot 1.66 \cdot 10^{-24} \text{ g}) = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ Atome} = 1 \text{ mol}$$

Das heißt, daß 1 mol Kohlenstoff  $12.011 \cdot 1.66 \cdot 10^{-24} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \text{ g} = 12.011 \text{ g}$  wiegt.

Nun zur Frage des Eisenoxids: 1 mol Fe wiegt 55.85 g und 1 mol O wiegt 16.00 g. Das heißt *1 mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wiegt  $2 \cdot 55.85 + 3 \cdot 16.00 = 159.70 \text{ g}$* . Daraus ergibt sich sofort der Gewichtsanteil an Eisen:  $(2 \cdot 55.85 \text{ g}) / 159.70 \text{ g} = 69.9 \text{ Gew.-%}$ . Demnach lassen sich aus 1 t  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  699 kg Fe gewinnen !!

Mithilfe stöchiometrischer Rechnungen lassen sich auch Stoffmengen bei chemischen Reaktionen exakt berechnen. Beispiel: *wieviel Sauerstoff (g) werden benötigt um 10 ml Ethanol (Dichte,  $d = 0.8 \text{ g/ml}$ ) zu verbrennen?*

Dazu stellt man zunächst eine Reaktionsgleichung auf.



Man erkennt, daß man für 1 mol EtOH 3 mol Sauerstoff benötigt. Das *Molekulargewicht von Ethanol* beträgt  $46.07 \text{ g/mol}$  und 10 ml Ethanol enthalten 8 g dieses Stoffes (Dichte !!). *8 g Ethanol entsprechen demnach 173.6 mmol. Für 173.6 mmol Ethanol benötigt man  $3 \cdot 173.6 \text{ mmol O}_2 = 520.9 \text{ mmol} = 16.67 \text{ g}$ .*

Ebenso kann man Gasmengen in Mol umrechnen. Beispiel: Welche Gasmenge (in l) wird bei der Verbrennung von 10 ml EtOH freigesetzt oder verbraucht (bei Normalbedingungen: 298 K; 1013 mbar)? Nach der obigen Gleichung benötigt man zur Verbrennung von 1 mol EtOH 3 mol  $\text{O}_2$  und setzt 2 mol  $\text{CO}_2$  frei (Wasser ist flüssig !!). D. h. man verliert 1 mol Gas; in unserem Fall 173.6 mmol. *1 mol eines (idealen) Gases nimmt bei Normalbedingungen ein Volumen von 22.4 l ein, d. h. das Gasvolumen reduziert sich um 2.885 l*

### 3.3. Die Thermodynamik chemischer Reaktionen

Chemische Reaktionen sind grundsätzlich mit der *Freisetzung oder dem Verbrauch von Energie* (Wärme, Licht, elektrische Energie, Druck, Schall, etc.) verbunden.

Je nachdem ob Energie frei oder verbraucht wird definiert man:

- 1) Eine *exotherme Reaktion* liegt vor, wenn bei einer chemischen Reaktion (bei  $P = \text{const.}$ ) *Wärme an die Umgebung abgegeben* wird. Die Wärmemenge wird durch die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  beschrieben. Bei einer *exothermen Reaktion* ist  $\Delta H < 0$ .
- 2) Eine *endotherme Reaktion* liegt vor, wenn bei einer chemischen Reaktion (bei  $P = \text{const.}$ ) *Wärme von der Umgebung aufgenommen* wird. In diesem Fall ist  $\Delta H > 0$ .

Liegt (wie in den meisten Fällen) ein chemisches *Gleichgewicht* vor (einfachster Fall:  $A \leftrightarrow B$ ), dann läßt sich mithilfe des 2. Hauptsatz der Thermodynamik die Lage des Gleichgewichtes berechnen.

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \text{freie Reaktionsenthalpie}$ ,  $T = \text{Temperatur in Kelvin}$ ,  $\Delta S = \text{Entropie}$ .

Für  $\Delta G < 0$  läuft die Reaktion von A nach B, sie ist *exergonisch*. Für  $\Delta G > 0$  läuft die Reaktion von B nach A, sie ist *endergonisch*.

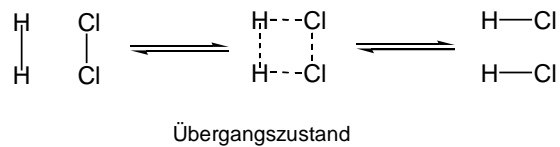
Die Standard-Verbrennungsenthalpie von EtOH beträgt  $-1368 \text{ kJ/mol}$  (exotherme Reaktion, es wird Energie freigesetzt). Daraus kann man die Energiemenge, die beim Verbrennen von 10 ml ( $128.8 \text{ mmol}$ ) entsteht berechnen. Es werden  $176.2 \text{ kJ}$  freigesetzt.

Fluide Stoffe (Gase und Flüssigkeiten) speichern Energie in Form von Translations- (Fortbewegungs-), Rotationsenergie und innermolekularen Schwingungen, feste Stoffe speichern Energie in Form von Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslagen im Feststoffverband (Kristallgitter).

### 3.4. Die Kinetik chemischer Reaktionen

Die *Kinetik* gibt eine Antwort auf die Frage wie schnell Reaktionen (*Reaktionsgeschwindigkeit*) ablaufen. Ein einfaches Stoßmodell besagt, daß *zwei Moleküle miteinander in Wechselwirkung treten* müssen, wenn eine Reaktion stattfinden soll. Sie müssen sich „berühren“.

Beispiel: Die Reaktion zwischen Wasserstoff (H<sub>2</sub>) und (Cl<sub>2</sub>) zu zwei Molekülen Salzsäure (HCl).



Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  ist *direkt proportional zur Wahrscheinlichkeit eines effizienten Stoßes* zwischen Wasserstoff und Chlor. Diese hängt ab von:

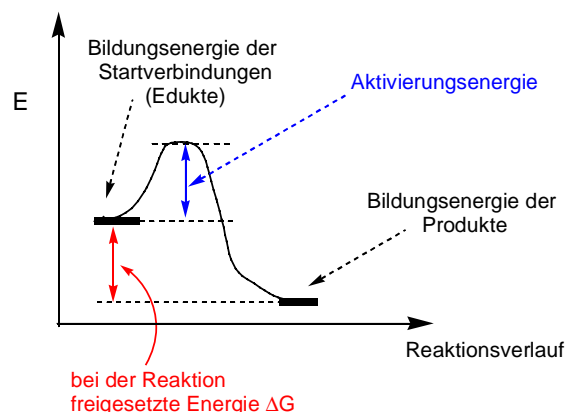
- 1) der Konzentration der Reaktionspartner [A] und [B] (eckige Klammern zeigen an, daß man von Konzentrationen spricht).
- 2) der Energie der aufeinander treffenden Teilchen,  $f(T)$ .

Sie berechnet sich demnach bei einer Reaktion zwischen A und B wie folgt:

$$r = -d[A]/dt = k(T) \cdot [A] \cdot [B],$$

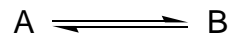
$k(T)$  ist die *Geschwindigkeitskonstante* (jede Reaktion unterscheidet sich von den anderen Reaktionen in  $k(T)$ ). Für ihre Berechnung existieren unterschiedliche Ansätze. Ein einfacher Ansatz ist die *Arrhenius-Gleichung*:  $k(T) = A \cdot e^{-E_a/RT}$ .  $A$  ist die sogenannte *Stoßzahl*, eine für jede Reaktion experimentell zu bestimmende Größe,  $E_a$  ist die *Aktivierungsenergie*,  $R$  ist die *allgemeine Gaskonstante* = 8.314 J/K und  $T$  ist die Temperatur in K. Das Arrhenius-Gesetz zeigt, daß nicht alle Stöße zu einer Reaktion führen, sondern nur diejenigen, bei denen die Teilchen *genügend Energie besitzen um einen Aktivierungsberg zu überwinden*.

Beispiel: Energieverlauf bei einer exothermen Reaktion



### 3.5. Das Chemische Gleichgewicht

Prinzipiell verlaufen Reaktionen nur dann absolut in Richtung der Produkte wenn  $\Delta H$  unendlich negativ wird. In den meisten chemischen Reaktionen, die nicht mit sehr großer Energiefreisetzung verbunden sind, liegen Gleichgewichtszustände zwischen den Ausgangsstoffen (Edukte) und den Produkten vor. Das einfachste Beispiel ist eine Gleichgewichtsreaktion zwischen zwei Stoffen (beachten Sie den Gleichgewichtspfeil im Gegensatz zu „normalen“ Reaktionspfeilen):



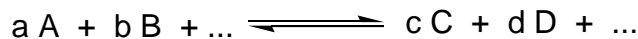
Das Verhältnis der Konzentrationen  $[B]$  und  $[A]$  definiert die Gleichgewichtskonstante  $K$ :

$$K = [B]/[A]$$

Für  $K > 1$  liegt das Gleichgewicht auf der Seite der Produkte, für  $K < 1$  auf der Seite der Edukte. Bei den meisten Reaktionen ist  $K$  eine Funktion der Temperatur.

#### Massenwirkungsgesetz

Das Massenwirkungsgesetz ist die *allgemeine Form*, mit der chemische Gleichgewichte beschrieben werden können. Es gilt für eine beliebige Reaktion des Typs:



$$K = [A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots / [C]^c \cdot [D]^d \cdot \dots$$

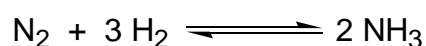
Bei Gasreaktionen rechnet man nicht mit den Konzentrationen sondern mit den Partialdrücken ( $p_A$ ,  $p_B$ , usw.) der beteiligten Stoffe.

Das Massenwirkungsgesetz ist direkt verknüpft mit der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$ :

$$\Delta G = -RT \ln K \quad \text{bzw.} \quad K = e^{(-\Delta G/RT)}$$

Ausgestattet mit diesem Wissen, kann man Gleichgewichtsreaktionen steuern, d. h. sie in eine bestimmte (gewünschte) Richtung verlaufen lassen. So sagt das *Prinzip von Le Chatelier*: *Übt man auf ein im Gleichgewicht befindliches System einen äußeren Zwang aus, so wird das System versuchen diesem Zwang auszuweichen*. Eine mögliche Einflußnahme kann über die *Änderung von Konzentration, Druck oder Temperatur* erfolgen.

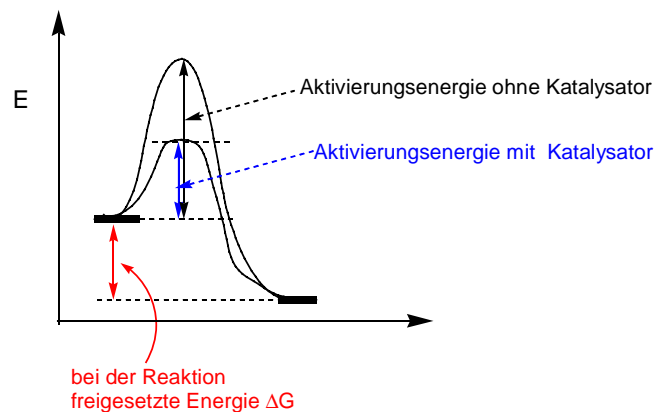
Beispiel: das *Haber-Bosch-Verfahren* zur Ammoniaksynthese



$\Delta H = -92 \text{ kJ/mol}$ , das heißt die *Reaktion ist exotherm*.

Eine möglichst *hohe Ammoniakausbeute*, die natürlich im wirtschaftlichen Interesse der Industrie ist, kann durch *folgende Maßnahmen* erreicht werden:

1. durch Druckerhöhung: aus 4 mol Gas entstehen 2 mol Gas. Nach Le Chatelier erhöht sich die Ammoniakausbeute bei hohem Druck, weil das System dem hohen Druck auszuweichen versucht.
2. durch Abführung der Reaktionswärme (es handelt sich um eine exotherme Reaktion, man muß bei möglichst niedriger Temperatur arbeiten). Dabei entsteht folgendes Problem: es existiert eine Aktivierungsbarriere von ca. 230 kJ/mol, die bei niedrigen Temperaturen einen ausreichenden Stoffumsatz verhindert. Man muß einen Kompromiß finden und betreibt die Reaktion bei einer Temperatur von 500 °C.
3. durch Verwendung eines Katalysators:  $\alpha$ -Fe (entsteht aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  unter Einwirkung von  $\text{H}_2$ ) auf Kaliumcarbonat).



Dies ergibt bis zu 18 % Ammoniak im Produktgasstrom; d. h. Abtrennung und Rückführung von Wasserstoff und Stickstoff

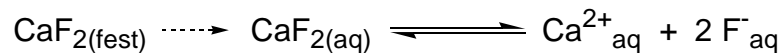
### Katalysatoren

Ein *Katalysator* ist eine Substanz, die die *Geschwindigkeit einer Reaktion durch Senkung der Aktivierungsenergie erhöht* und *nach vollendeter Umsetzung unverändert vorliegt*.

### **3.6. Das Löslichkeitsprodukt, Löslichkeiten von Salzen in Wasser**

*Salze dissoziieren* beim Auflösen in Wasser in Kationen und Anionen. Die Löslichkeit beschreibt wieviel g/l eines Salzes sich in Wasser lösen.

Beispiel: In einer gesättigten Lösung von  $\text{CaF}_2$  in Wasser liegen aquatisierte (an Wasser gebundene)  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{F}^-$  Ionen vor. Man kann für den Lösungsvorgang folgende Gleichgewichtsreaktion ansetzen:



und daraus die Gleichgewichtskonstante ableiten:  $K = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 / [\text{CaF}_2(\text{aq.})]$

Solange festes  $\text{CaF}_2$  als Bodensatz vorhanden ist, bleibt die Menge des im Wasser gelösten aber undissoziierten  $\text{CaF}_2(\text{aq.})$  konstant. Man kann deshalb  $\text{CaF}_2(\text{aq.})$  in K verrechnen und erhält eine neue Konstante  $K_L$ , die Löslichkeitsprodukt genannt wird.

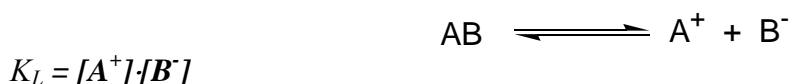
$$K_L = K \cdot [\text{CaF}_2(\text{aq.})] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = \text{Löslichkeitsprodukt}$$

Man kann wie für K auch für  $K_L$  eine allgemeine Form aufstellen:



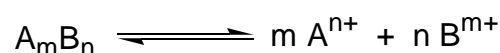
Die Dimension von  $K_L$  hängt von den Koeffizienten m und n ab ! Damit beschreibt  $K_L$  nicht (!) die Menge eines Salzes (mol oder g) die sich in einer bestimmten Wassermenge löst. Man kann dies aber mithilfe von  $K_L$  berechnen.

Die maximale Löslichkeit (gelöste Menge [mol/l]) eines Salzes des Typs AB berechnet sich wie folgt (Vernachlässigung der nicht dissoziierten Spezies AB):



Damit ist  $[A^+]$  gleich  $[B^-]$  und ebenfalls gleich der in Lösung gegangenen Menge AB. Man kann also ansetzen:  $K_L = [A^+]^2 = [AB]^2$  und daraus folgt:  $[AB] = K_L^{1/2}$  mit der Einheit: mol/l !

Für den allgemeinen Fall der maximalen Löslichkeit eines Salzes des Typs  $A_m B_n$  gilt:



$K_L = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$  und daraus berechnet sich:  $[A_m B_n] = (K_L / m^m \cdot n^n)^{1/(m+n)}$  Einheit: mol/l (!!)

ohne mathematische Herleitung.

### 3.7. Säuren und Basen

Das Verständnis von Säuren und Basen wandelte sich im Verlauf der Jahrhunderte:

1. Älteste Definition (Antike): *Säuren schmecken sauer* (Basen waren damals noch nicht bekannt).
2. danach: Säuren enthalten Sauerstoff (stimmt nicht ganz).
3. *Arrhenius*: Säuren bilden in wäßriger Lösung  $H^+$ -Ionen (Protonen), Basen bilden  $OH^-$ -Ionen. Anhand dieser Feststellung lassen sich *Säure- bzw. Basenstärken als  $[H^+]$  bzw.  $[OH^-]$  in Wasser* definieren. Problematisch ist die *Beschränkung auf wäßrige Lösungen*.
4. *Broensted*: *Eine Säure gibt Protonen ab, eine Base nimmt Protonen auf.*



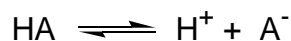
Diese Definition (Konzept der korrespondierenden Säuren und Basen) ist nicht mehr beschränkt auf wäßrige Lösungen.

- *Ampholyte* sind Verbindungen, die *sowohl als Säure als auch als Base* wirken können. Ein einfaches Beispiel ist Wasser. Allgemein gilt, daß die meisten Elemente und Verbindungen protoniert werden können und die meisten wasserstoffhaltigen Verbindungen deprotoniert werden können.
- 5. *Lewis*: *Säuren sind Elektronenpaarakzeptoren, Basen sind Elektronenpaardonoren*  
Beispiele:  $BF_3$  und  $F^-$ ;  $BF_3$  und  $H_2O$  (Protonenabspaltung);  $Ca^{2+}$  in Wasser

#### 3.7.1. Broensted-Säuren und Basen

Die *Stärke einer Broensted Säure bzw. Base* definiert sich durch das *Bestreben* einer Verbindung in einem Medium *Protonen abzugeben bzw. aufzunehmen*.

Säuren verhalten sich in Wasser wie folgt:

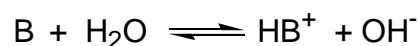


Mit diesem Gleichgewicht kann man das Massenwirkungsgesetz formulieren:

$K_S = [H^+] \cdot [A^-] / [HA]$  wobei  $K_S$  die Lage des Gleichgewichts angibt. Je größer  $K_S$ , desto stärker ist die Säure HA (um so stärker ist sie dissoziiert).

Definition des  $pK_S$ -Wertes:  $pK_S = -\log(K_S)$

Basen verhalten sich in Wasser wie folgt:



Mit diesem Gleichgewicht kann man das Massenwirkungsgesetz formulieren:

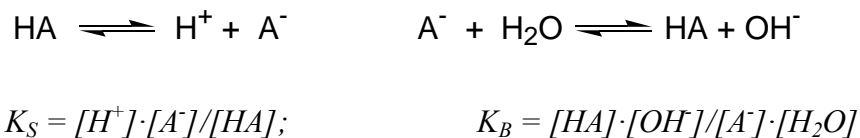
$K'_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[HA][H_2O]}$  wobei  $K'_B$  die Lage des Gleichgewichts angibt. Da die Konzentration von Wasser (in Wasser) konstant ist ( $[H_2O] = \text{const.} = 55,55 \text{ mol/l}$ ) gilt

$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[HA]}$ . Je größer  $K_B$ , desto stärker ist die Base B (um so stärker ist sie dissoziiert). Definition des  $pK_B$ -Wertes:  $pK_B = -\log(K_B)$

Merke: Stark dissoziierende Säuren und Basen haben große K- und kleine pk-Werte

### 3.7.1.1. Korrespondierende Säuren und Basen

Zu jeder Säure HA gehört eine korrespondierende Base  $A^-$  (die ein Proton aufnehmen kann und dann wieder HA ergibt) und zu jeder Base B gehört eine korrespondierende Säure  $HB^+$  (die ein Proton abgeben kann und dann wieder B ergibt). Man kann für diese Paare die Massenwirkungsgesetze aufstellen.



$$K_S \cdot K_B = \frac{[H^+][A^-][HA][OH^-]}{[HA][A^-][H_2O]} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Unter der Annahme, daß die Wasserkonzentration in Wasser konstant ist, ergibt sich die *Dissoziationskonstante des Wassers*:  $K_W = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

In *neutralen Lösungen* ist die Protonenkonzentration  $[H^+]$  genauso groß wie die Hydroxidionenkonzentration  $[OH^-]$ . D. h.  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l}$ .

Man gibt meist den *pH-Wert* als Maß dafür an wie *sauer oder alkalisch eine wäßrige Lösung* ist.  $pH = -\log[H^+] = 7$ . Saure Lösungen besitzen einen  $pH < 7$ , alkalische  $pH > 7$ .

### 3.7.1.2. Acidität bzw. Basizität einer wäßriger Lösungen

1. bei *vollständiger Dissoziation* einer Säure bzw. Base (starke Säure bzw. Base) gilt:

$$[H^+] = C_0 \text{ (eingesetzte Menge an Säure) bzw. } [OH^-] = C_0 \text{ (eingesetzte Menge an Base)}$$

Beispiele: eine 1 molare Salzsäure Lösung hat  $pH = 1$ ; eine 0.001 molare HCl-Lösung hat  $pH = 3$ ; usw.; eine 0.01 molare NaOH-Lösung hat  $pH = 12$  und  $pOH = 2$ .

Mehrprotonige Säuren bzw. Basen, z. B. Schwefelsäure, liefern entsprechend größere Protonen- bzw. Hydroxidmengen. Man definiert die Normalität einer Säure- bzw. Basenlösung wie folgt:

Normalität = Molarität (mol/l) geteilt durch die Zahl der Protonen (OH<sup>-</sup>-Ionen) die pro Säure- bzw. Basemolekül abgegeben werden

2. bei *schwach dissoziierenden Säuren und Basen* gilt (am Beispiel einer Säure):



Das Massenwirkungsgesetz ergibt:  $K_S = [\text{H}^+]\cdot[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ ;  $\text{p}K_S = -\log(K_S)$

Die Gesamtmenge an eingesetzte Säure berechnet sich wie folgt:  $C_0 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ , wobei bei geringer Dissoziation gilt:  $C_0 \approx [\text{HA}]$ . Vernachlässigt man die Autoprotolyse des Wassers kann angenommen werden:  $[\text{H}^+] \approx [\text{A}^-]$ .

Mit diesen Bedingungen kann  $K_S$  umgeformt werden:

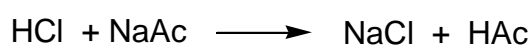
$$K_S = [\text{H}^+]\cdot[\text{A}^-]/[\text{HA}] = [\text{H}^+]^2/C_0$$

Daraus läßt dich direkt die Protonenkonzentration und damit der pH-Wert bestimmen:

$$[\text{H}^+] = (K_S \cdot C_0)^{1/2}; \text{pH} = -\log(K_S \cdot C_0)^{1/2} = -0.5\log(K_S \cdot C_0) = 0.5\text{p}K_S - 0.5\log(C_0)$$

Beispiel: 0.1 molare Essigsäure ( $\text{p}K_S$  von Essigsäure =  $10^{-5}$ ) hat einen pH-Wert von  $\text{pH} = 2.5 + 0.5 = 3$ .

Daraus läßt sich folgende Regel ableiten: Starke Säuren bzw. Basen vertreiben schwache Säuren bzw. Basen aus ihren Salzen. Beispiel:



*Tabelle über die Stärke verschiedener Säuren / Basen*

$K_S$ [mol/l]	$\text{p}K_S$	Säure	Base	$\text{p}K_B$
$\approx 10^{10}$	$\approx -10$	HClO <sub>4</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\approx 24$
$\approx 10^6$	$\approx -6$	HCl	Cl <sup>-</sup>	$\approx 20$
$\approx 10^3$	$\approx 3$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$\approx 17$
20.9	-1.32	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15.32
$1.2 \cdot 10^{-2}$	1.92	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12.08
$1.1 \cdot 10^{-2}$	1.96	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	12.04
$7.24 \cdot 10^{-4}$	3.14	HF	F <sup>-</sup>	10.86
$2.0 \cdot 10^{-4}$	3.70	HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	10.30
$1.78 \cdot 10^{-5}$	4.75	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	9.25
$3.02 \cdot 10^{-7}$	6.52	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7.48
$1.2 \cdot 10^{-7}$	6.92	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	7.08
$7.59 \cdot 10^{-8}$	7.12	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	6.88
$5.62 \cdot 10^{-10}$	9.25	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>3</sub>	4.75
$3.98 \cdot 10^{-11}$	10.40	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	3.60
$4.79 \cdot 10^{-13}$	12.32	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1.68
$1.26 \cdot 10^{-13}$	12.90	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	1.10

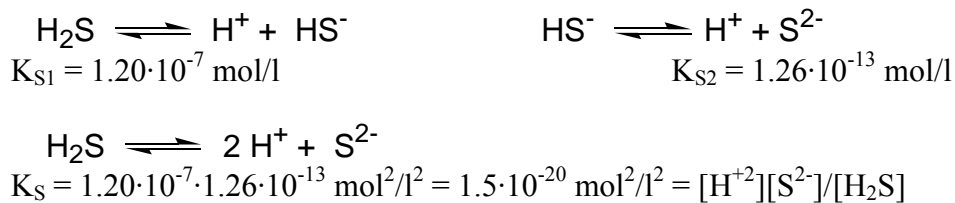
Vergleichen Sie hier die *Säurestärken* von HF, HCl, HBr und HI, von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HClO<sub>4</sub>, von Ameisen- und Essigsäure sowie die Säurestärke von Phosphorsäure und ihren Salzen.

Die Kenntnis über die Stärke von Säuren und Basen spielt eine wesentliche Rolle bei zahlreichen chemischen Anwendungen.

Beispiel: *Fällung von Metallsalzen mit H<sub>2</sub>S in Abhängigkeit vom pH-Wert*

CuS ( $L = 8.5 \cdot 10^{-36} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ ) und MnS ( $L = 7 \cdot 10^{-16} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ ) sollen so gefällt werden, daß die verbleibende Metallionenkonzentration  $[M^{2+}]$  unter 0.001 mol/l liegt.

$L = [M^{2+}][S^{2-}]$ ; für  $[M^{2+}] = 0.001 \text{ mol/l}$  ist die Grenzkonzentration  $[S^{2-}]$ , ab der das Sulfid ausfällt bei CuS  $8.5 \cdot 10^{-33} \text{ mol/l}$  und bei MnS  $7 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}$ . Man muß die Dissoziation der Schwefelwasserstoffsäure in Hydrogensulfid und Sulfid kennen.



Bei pH = 0 ( $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol/l}$ ) und einer 0.1 mol/l H<sub>2</sub>S-Lösung gilt:  $[\text{S}^{2-}] = 1.5 \cdot 10^{-21} \text{ mol/l}$ . Deshalb fällt CuS aus, MnS nicht (erst nach Erniedrigung des pH-Wertes). Damit ist eine Trennung von Metallionen durch Sulfidfällung bei verschiedenen pH-Werten möglich.

### 3.7.1.3. Pufferlösungen

Die Kombination einer *schwach dissoziierenden Säure* (z. B. HAc) bzw. *Base mit ihrem Salz* (z. B. NaAc, schwache Base bzw. Säure) ergibt eine Pufferlösung. Die Säure dient in diesem Fall als Hydroxidionenfänger, die Base als Protonenfänger. Solche Lösungen *halten ihren pH-Wert* bis zu einem bestimmten Punkt *konstant*. Aus dem Massenwirkungsgesetz für eine Säuredissoziation kann man ableiten:

$$[\text{H}^+] = K_S \cdot [\text{HA}]/[\text{A}^-]$$

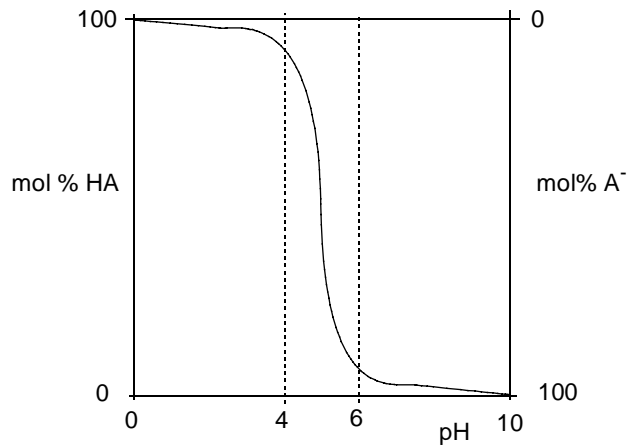
Bei schwach dissoziierenden Säuren gilt die Vereinfachung:  $[\text{HA}] \approx [\text{HA}_0]$  und  $[\text{A}^-] \approx [\text{A}^-_0]$

Setzt man dies in die obige Gleichung ein so erhält man die *Henderson-Hasselbach-Gleichung*:  $\text{pH} = \text{p}K_S - \log([\text{HA}_0]/[\text{A}^-_0])$ .

Für ein 1:1 Gemisch der Säure und ihres Salzes gilt:  $[\text{HA}_0] = [\text{A}^-_0]$  und damit:  $\text{pH} = \text{p}K_S$ .

Puffer sind wichtig für die Einstellung und Aufrechterhaltung eines bestimmten pH-Wertes, vor allem in der Biochemie und Physiologie, aber auch bei chemischen Anwendungen (Beispiele: Haut; Blut; Gerinnung von Milch; Sulfidfällung).

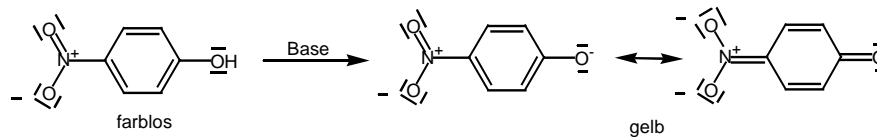
Pufferwirkung von Essigsäure:



### 3.7.1.4 Säure-Base-Indikatoren

Säure-Base-Indikatoren sind schwache Säuren oder Basen, die beim Protonieren oder Deprotonieren ihre chemische Struktur und damit ihre Farbe ändern.

Beispiel: Paranitrophenol

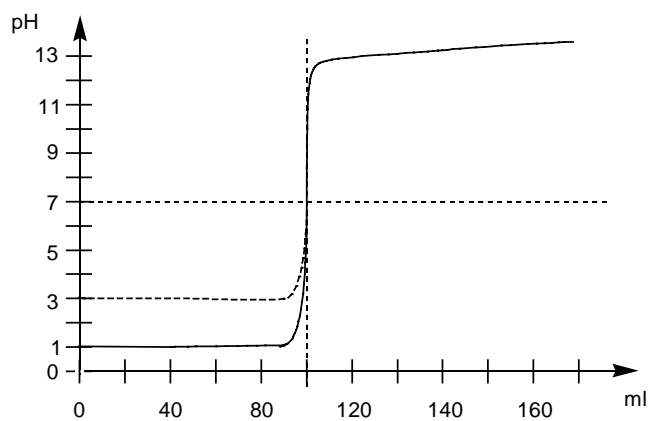


### 3.7.1.5 Neutralisation

Starke Säure mit starker Base:

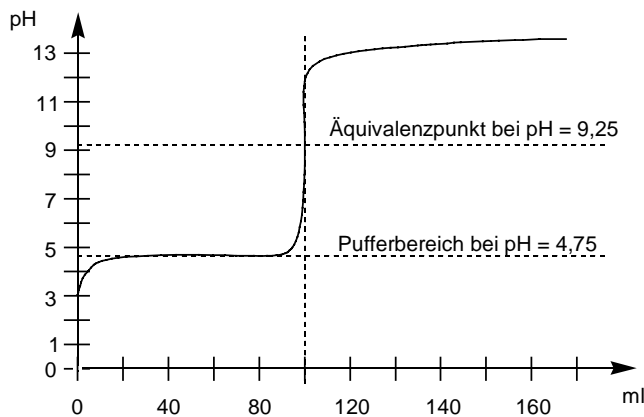
Beispiele: Titration von 100 ml 0.1 m HCl mit 0.1 m NaOH

Titration von 100 ml 0.001 m HCl mit 0.001 m NaOH



### Schwache Säure mit starker Base

Beispiel: Titration von 100 ml 0.1 m HAc ( $pK_s = 5$ ) mit 0.1 NaOH



Äquivalenzpunkt bei  $pH = 9,25$  bedeutet, daß einen Indikator benutzt werden muß, der etwa bei  $pH 9$  umschlägt (z. B. Phenolphthalein).

#### 3.7.2. Lewis-Säuren und -Basen:

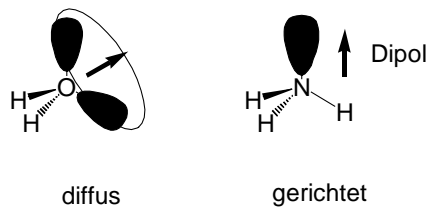
*Lewis-Säuren sind Elektronenpaarakzeptoren (z. B.  $BF_3$  und  $Ca^{2+}$ ), Lewis-Basen sind Elektronenpaardonoren (z. B.  $F^-$  und  $H_2O$ ). Das Lewis-Konzept beschreibt die Wechselwirkung von elektronenarmen (Säuren) mit elektronenreichen (Basen) Molekülen und damit den Übergang von einer ionischen Bindung (reine Coulomb-Wechselwirkung) zu einer kovalenten Bindung (nur Integralüberlappung, -kombination).*

Lewis-Säure-/Base-Wechselwirkungen bestimmen in hohem Maße die chemischen Eigenschaften von Verbindungen. So bildet z. B. LiCl ein ionisches Kristallgitter aus (NaCl-Gitter, Koordinationszahl 6; Schmelzpunkt  $613^\circ C$ , Siedepunkt  $1383^\circ C$ )  $BeCl_2$  bildet Ketten durch Chlorverbrückung (Koordinationszahl 4; Schmelzpunkt  $430^\circ C$ ; Siedepunkt  $488^\circ C$ ), und  $BCl_3$  ist ein farbloses Gas(monomer, Schmelzpunkt  $-107.3^\circ C$ ; Siedepunkt  $12.5^\circ C$ ).

Wie bei Brønsted Säuren kann man auch Aussagen über die Stärke einer Lewis-Säure-/ bzw. Base machen:

1. *Säure-Stärke:* je kleiner und hochgeladener ein Kation und je geringer die Koordinationszahl ist, um so höher ist seine Lewis-Acidität.
2. *Basenstärke:* je kleiner und hochgeladener ein Anion, je geringer die Koordinationszahl und je gerichteter sein freies Elektronenpaar ist um so höher ist seine Lewis-Basizität;

Beispiel: Das Wassermolekül besitzt zwei freie Elektronenpaare und damit eine relativ diffuse Ladungsdichte auf einer Seite des Moleküls. Das Ammoniakmolekül besitzt ein freies Elektronenpaar und damit eine relativ gerichtete Ladungsdichte auf einer Seite des Moleküls.



Für die Bildung besonders stabiler Bindungen müssen *Lewis-Säure-Base-Paare aufeinander abgestimmt sein*. Die Partner sollten möglichst ähnliche Orbitalenergien (HOMO/LUMO) besitzen, da dann optimale Orbitalwechselwirkung gewährleistet sind und damit der kovalente Anteil in der Bindung am größten wird. Eine griffige Formel dafür ist das sogenannte *HSAB-Konzept* (Pearson, hard and soft acids and bases). Demnach reagieren harte (hohe Ladungsdichte, geringe Polarisierbarkeit) Basen bevorzugt mit harten Säuren, weiche (geringe Ladungsdichte, hohe Polarisierbarkeit) Basen reagieren bevorzugt mit weichen Säuren. *Harte Säuren* finden sich *links oben im PSE*, typische *weiche Säuren* sind *niedrig geladene, elektronenreiche Übergangsmetallionen*. *Harte Basen* finden sich *rechts oben im PSE*, *weiche Basen* sind beispielsweise Verbindungen der schwereren elektronegativen Hauptgruppenelemente.

Einen Beleg für die *Anwendbarkeit des HSAB-Konzepts* stellen die typischen *Mineralien* der Elemente dar. So findet man *späte Übergangselemente als Sulfide, Selenide, frühe Übergangsmetalle und Hauptgruppenmetalle als Oxide, Carbonate, Silikate, Phosphate (O-Donoren)*.

### 3.8. Komplexchemie

Die Komplexchemie wurde begründet durch *Alfred Werner* (1866 - 1919). Er definierte Komplexverbindungen als Moleküle bestehend aus einem *Zentralatom / -ion* und einem Satz von *Liganden*. Damit sind Komplexe typische *Lewis-Säure/Base-Addukte*. Früher unterteilte man streng in *Koordinations- und Molekülverbindungen*, eine nicht besonders glückliche Einteilung, da man die Bindungsverhältnisse prinzipiell nicht unterscheiden kann. Eine spätere Definition besagt, daß man den Ausdruck Komplexverbindung dann verwendet, wenn *Zentralatom und Liganden normalerweise auch unabhängig voneinander existieren* können.

Als Beispiel der Chrom-Komplex  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ :  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{NH}_3$  sind auch unabhängig voneinander stabile Teilchen.

Früher wurde auch zwischen *Innen- und Außensphären Komplex* unterschieden, je nachdem ob Anionen direkt an das Metall koordiniert sind oder nicht.

Für die *korrekte Bezeichnung* von Komplexen existieren *Nomenklaturregeln*:

1. Anionische Komplexe erhalten die Nachsilbe –at
2. anionische Liganden erhalten die Nachsilbe –o
3. Neutrale Liganden erhalten keine Nachsilbe (aquo !!)
4. Die Liganden werden in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt
5. Jedes Metallatom/-ion erhält seine Oxidationsstufe zum Namen dazu.
6. Bei Salzen wird zuerst das Kation dann das Anion erwähnt.

Ein wichtiges Kriterium für die Klassifizierung von Komplexen ist die Koordinationszahl des Zentralatoms/-ions:

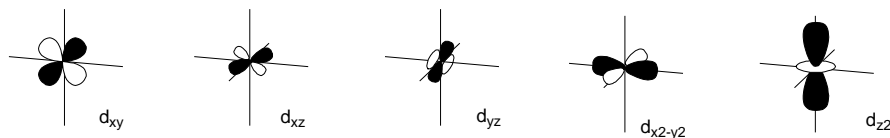
1. Koordinationszahl 2 + 3, *linear bzw. trigonal-planar*: kommt nur bei Cu, Ag, Au, Hg Verbindungen vor
2. Koordinationszahl 4, *tetraedrisch, quadratisch planar*: normal beobachtet man Tetraedergeometrie, quadratisch-planare Geometrie kommt nur bei den späten Übergangsmetallen vor
3. Koordinationszahl 5, *trigonal bipyramidal oder quadratisch-pyramidal*
4. Koordinationszahl 6, *oktaedrisch, trigonal-prismatisch*
5. Koordinationszahl 7, *pentagonal-bipyramidal*
6. Koordinationszahl 8, *kubisch oder quadratisch-antiprismatisch oder dodekaedrisch*

Allgemein gilt, daß niedrige Koordinationszahlen bevorzugt bei elektronenreichen oder kleinen Zentralatomen in Kombination mit großen Liganden, hohe Koordinationszahlen bei elektronenarmen oder großen Zentralatomen in Kombination mit kleinen Liganden eingenommen werden.

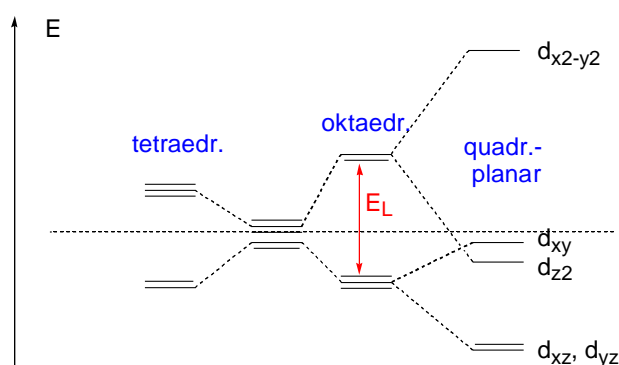
Unter den Ligandeneigenschaften ist die sogenannte *Zähnigkeit* wichtig. Sie gibt die *Zahl der Donoratome* (im allgemeinen Atome mit freien Elektronenpaaren) *an einem Liganden* an.

Für eine *einfache Beschreibung der Bindungsverhältnisse* in Komplexverbindungen und eine einleuchtende Erklärung der *besonderen Stabilität mancher Komplexe* hat sich die sogenannte *18e-Regel* (vgl. Edelgasregel, Oktettregel) bewährt. So sind Komplexe die eine *abgeschlossene Edelgasschale* aufweisen besonders stabil. Die *Zahl der Elektronen* bestimmt man dabei durch *Addition der am Zentralmetall vorhandenen Elektronen* und der durch die *Donororbitale der Liganden* eingebrachten Elektronen (in der Regel zwei Elektronen pro Donoratom). Ein typisches Beispiel ist der Eisen-Komplex  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  der aus einem  $\text{Fe}^{2+}$ -Ion (6 Elektronen) und sechs CN-Liganden (6 mal 2 Elektronen) aufgebaut ist. Neben der 18e-Regel existiert auch noch die *16e-Regel*, die Komplexen mit 16 Elektronen eine besonders hohe Stabilität zuweist. Viele Komplexe elektronenreicher (später) Übergangsmetalle mit kleinen Koordinationszahlen fallen in diese Kategorie.

Eine weitergehende Beschreibung der Bindungssituation in Komplexverbindungen liefert die *Kristallfeld- oder Ligandenfeldtheorie*. Dabei wird die *elektronische Struktur der d-Orbitale* des Metallzentrums *durch die Liganden beeinflusst*. Man betrachtet die *Liganden als punktförmige Ladungen*, die sich auf den Bindungsachsen aus dem Unendlichen (keine Wechselwirkung mit dem Metallzentrum) an das Metallzentrum nähern. Die Wechselwirkung der Donorelektronen der Liganden induziert eine Abstoßung der d-Elektronen am Metallzentrum. *Damit werden die d-Orbitale, die sich in Richtung der sich annähernden Liganden ausdehnen energetisch ungünstiger, die anderen d-Orbitale werden energetisch günstiger.*



In einem *oktaedrischen Ligandenfeld* nähern sich die Liganden auf den Koordinatenachsen dem  $d_{x^2-y^2}$  und dem  $d_{z^2}$  Orbital. Dadurch werden diese energetisch angehoben, die übrigen drei Orbitale werden abgesenkt. Für andere Geometrien kann man ähnliche Zusammenhänge herleiten. Die folgende Abbildung zeigt die *Aufspaltung der d-Orbitale im oktaedrischen, tetraedrischen und quadratisch-planaren Ligandenfeld*.

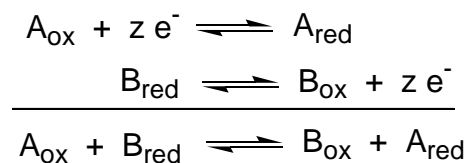


Die Größe der Aufspaltung  $E_L$  ist von den Liganden abhängig. Sie wird beschrieben durch die sogenannte *spektrochemische Reihe*, in der sich in etwa das *Donorvermögen* (Lewis-Basizität) der Liganden widerspiegelt:  $I^- < Br^- < S^{2-} < Cl^- < NO_3^- < F^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^+ < CH_3CN < NH_3 < en < Bipy < Phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$

### 3.9. Oxidation und Reduktion

*Redoxreaktionen* sind chemische Reaktionen bei denen *einzelne Elektronen übertragen* werden. Reduktion und Oxidation stellen zusammen mit Lewis-Säure-/Base-Reaktionen (Elektronenpaarbindung) die beiden grundlegenden Reaktionstypen der Chemie dar. *Eine Substanz wird oxidiert, wenn sie Elektronen abgibt, sie wird reduziert, wenn sie Elektronen abgibt. Ein Oxidationsmittel nimmt Elektronen auf ein Reduktionsmittel gibt Elektronen ab.* Reduktion und Oxidation treten niemals allein, sondern immer aneinander gekoppelt auf.

Allg. Form:

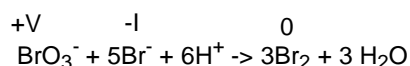


Vorbedingung für die *Aufstellung von Redoxgleichungen* ist die Kenntnis der *Oxidationszahlen (-stufen)* der beteiligten Spezies. Für die Ermittlung von Oxidationszahlen gibt es folgende Regeln:

- in homonuklearen Stoffen (Elemente, z. B.  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2$ , etc.) besitzen alle Atome die Oxidationsstufe 0.
- in Verbindungen setzt man folgende Oxidationsstufen fest: F = -1; O = -2 (Ausnahme: Peroxide, Superoxide); H: +1 (Ausnahme: Hydride -1); andere Halogene: -1 (Ausnahme: Verbindungen mit Sauerstoff oder anderen Halogenen).
- bei *Metallionen und einatomigen Anionen* entspricht die Oxidationsstufe der *Ionenladung*; z. B.:  $Zn^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $O^{2-}$ .
- bei *komplexeren Molekülen* nimmt man die elektronegativen Elemente und versieht sie mit der maximalen Ladung; Wasserstoff wird mit der Oxidationsstufe +I versehen. Zusammen mit der Molekülladung ergibt sich die Oxidationsstufe der anderen Atome im Molekül. Die Oxidationsstufe kann in Form arabischer oder lateinischer Zahlen über die Atome geschrieben werden; Beispiele:

- e) allgemeine Regel: es werden bevorzugt Oxidationsstufen eingenommen, die zu Edelgasschalen führen (gilt für die meisten Hauptgruppenelemente).

Spezialfälle von Redoxreaktionen sind die *Komproportionierung* (aus zwei Verbindungen eines Elements mit hoher und niedriger Oxidationsstufe ergibt sich eine Verbindung mit mittlerer Oxidationsstufe) und die *Disproportionierung* (die umgekehrte Reaktion). Hier ein Beispiel für eine Komproportionierung:



Kennt man die Oxidationszahlen der beteiligten Partner, so kann man mit folgendem Formalismus *Redoxgleichungen aufstellen*:

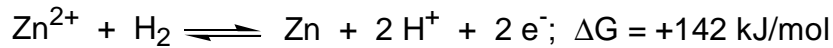
1. Oxidationsmittel und das daraus entstehende, reduzierte Produkt anschreiben und einen Reaktionspfeil dazwischen zeichnen.
2. Oxidationsstufen von Edukt und Produkt herausfinden und über die zugehörige Formel schreiben.
3. Die Differenz zwischen den Oxidationsstufen mit Elektronen ausgleichen.
4. Falls jetzt die Ladungen auf beiden Seiten noch nicht ausgeglichen sind mit  $\text{H}^+$  oder  $\text{OH}^-$  oder  $\text{O}^{2-}$  ausgleichen, je nachdem ob die Reaktion im Sauren oder im Alkalischen oder in Salzschnmelzen abläuft.
5. Wasserstoff und Sauerstoff durch Zugabe von Wasser ausgleichen.
6. Punkt 1 - 5 für das Reduktionsmittel wiederholen.
7. Durch Multiplikation beider Teilgleichungen mit ganzen Zahlen die Zahl der Elektronen angleichen.
8. Teilgleichungen addieren, überschüssige Teilchen auf der linken und rechten Seite eliminieren.
9. Ladungen durch nicht an der Reaktion beteiligte Ionen ausgleichen.

Kennt man die *Stärke von Oxidations- und Reduktionsmitteln* ist es möglich den Ablauf von Redoxreaktionen vorher zu sagen. Dazu bedient man sich elektrochemischer Verfahren. Man geht wie folgt vor:

1. Man definiert ein Standardpotential mit einer Spannung von 0 Volt, auf das sich alle anderen elektrochemischen Potentiale beziehen. Dies ist die sogenannte Normalwasserstoffelektrode (Pt-Blech, in 1 n HCl,  $T = 298 \text{ K}$ , wird von Wasserstoffgas bei 1013 mbar umspült).



2. Daran können die freien Energien aller anderen Elemente über ihre Umsetzung mit Wasserstoff gemessen werden. Beispiel:

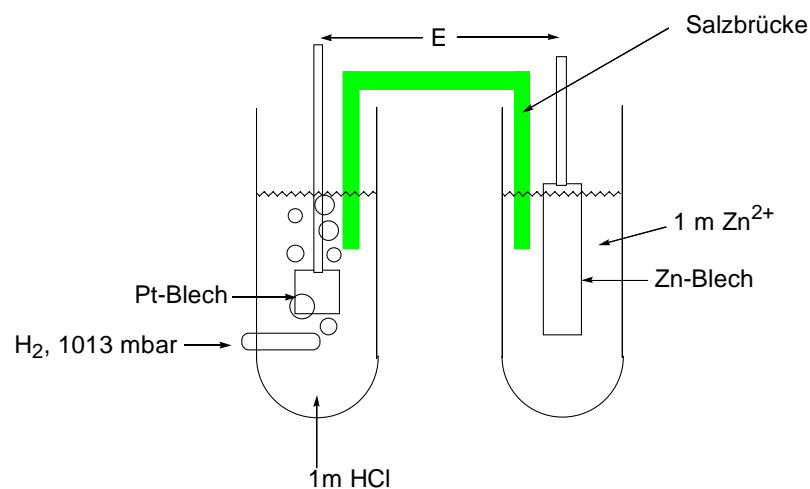


Diese Reaktion ist endotherm, d. h. sie läuft von links nach rechts.

3. Da die Halbreaktion mit Wasserstoff keinen Beitrag liefert, gilt:



4. Die *Messung der Energien* erfolgt *elektrochemisch* über die *Messung der Potentiale* unter Standardbedingungen ( $p = 1 \text{ bar}$ ,  $c = 1 \text{ m}$ ) an einer Galvanischen Zelle (s. u.).



Für die Umrechnung der gemessenen Spannungen in freie Energien gilt:

$\Delta G_0 = -nFE_0$  wobei  $n$  die Zahl der fließenden Elektronen,  $F$  die Faraday Konstante =  $e \cdot N_a = 96487 \text{ C mol}^{-1}$  und  $e$  die Elementarladung des Elektrons =  $1.6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  darstellen.

5. D. h. jedem Redoxpaar läßt sich ein *Halbpotential/Standardpotential*  $E_0$  zuschreiben:  
Beispiel:  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ;  $E_0 = -0.76 \text{ V}$
6. Das Redoxvermögen einer Verbindung kann durch Vergleich mit anderen Redoxpaaren (*elektrochemische Reihe*, s. u.) bestimmt werden.

Dazu schreibt man die Reaktionen als Reduktionsgleichung:  $Ox + ze^- \rightarrow Red$

<i>Redox-Paar</i>	<i>E<sub>0</sub> [V]</i>
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2 F^-$	+ 2.87
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$	+ 1.72
$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	+ 1.60
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+ 1.50
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2 Cl^-$	+ 1.36
$Hg^{2+} + 2e^- \rightarrow Hg$	+0.85
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+ 0.80
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0.34
$2 H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.0
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.13
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44
$Cr^{3+} + 2e^- \rightarrow Cr$	-0.74
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.76
$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.66
$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.36
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.71
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-2.87
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	-3.05

*Die stärksten Oxidationsmittel haben die positivsten Standardpotentiale, die stärksten Reduktionsmittel die negativsten.*

7. Für die *Umrechnung in Nichtstandardbedingungen* verwendet man die *Nernst'sche Gleichung*.

$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln([Red]/[Ox])$ ; Mit  $\Delta G = -nFE$  und  $\Delta G_0 = -nFE_0$  gilt:

$E = E_0 - (RT/nF) \ln([Red]/[Ox]) = E_0 - (0.059/n) \log([Red]/[Ox])$  bei 25°C;