

Script zur Vorlesung

Grundlagen der anorganischen Chemie

(WS 07/08)

von Prof. Dr. C. Feldmann

Erstellt von P. Hlobil

**Dieses Skript erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit und Korrektheit.
Kommentare, Fehler, Vorschläge und konstruktive Kritik bitte an patrik.hlobil@web.de.**

Inhaltsverzeichnis

Einführung: Geschichte der Chemie	7
1.Aufbau der Materie	9
1.1 Einführung	9
1.1.1 Grundlegende Begriffe.....	9
1.1.2 Grundlegende Gesetze für chemische Reaktionen.....	9
1.1.3 Das Atom.....	10
1.1.4 RUTHERFORD'scher Streuversuch.....	10
1.1.5 Aufbau des Atoms.....	11
1.1.6 Begriffserklärungen.....	11
1.1.7 Aufbau des Atomkerns/Massendefekt.....	13
1.2 Atommodelle	15
1.2.1 Modellbegriff.....	15
1.2.2 Atommodelle.....	15
1.2.2.1 Planetenmodell nach RUTHERFORD.....	15
1.2.2.2 BOHR'sches Atommodell.....	16
1.2.2.3 Wellenmechanistisches Atommodell (Orbitalmodell).....	17
1.2.3 Absorptions- / Emissionsspektren der Atome.....	18
1.2.3.1 Emissionsspektren.....	18
1.2.3.2 Absorptionsspektren.....	18
1.2.3.3 Spektrallinien des Wasserstoffs.....	19
1.3 Das Periodensystem der Elemente (PSE)	20
1.3.1 Historie.....	20
1.3.2 Elektronenkonfiguration der Elemente.....	20
2.Die chemische Bindung	22
2.1 Begriffe und Grundlagen	22
2.1.1 Definition einer Bindung.....	22
2.1.2 Natur der chemischen Bindungskräften.....	22
2.1.3 Starke Bindungskräfte.....	23
2.1.4 Die Ionisierungsenergie (IE).....	23
2.1.5 Die Elektronenaffinität (EA).....	24
2.1.6 Die Elektronegativität.....	24
2.1.7 Abschätzen der Bindungssituation.....	25
2.2 Die metallische Bindung	26
2.2.1 Kristallstruktur der Metalle.....	26
2.2.1.1 Schematische Darstellung der dKP.....	28
2.2.2 Kugelpackungen.....	29
2.2.2.1 Elementarzelle.....	29
2.2.2.2 Kubisch dichteste Kugelpackung (Cu-Typ).....	30
2.2.2.3 EZ der hexagonal dichtesten Kugelpackung (Mg-Typ).....	31
2.2.2.4 Kubisch innenzentriertes Gitter (W-Typ).....	31
2.2.2.5 Kubisch primitives Gitter (α -Po-Typ).....	32
2.2.3 Die Ionenbindung.....	33
2.2.3.1 Ionenbindung der kubisch dichtesten KP (NaCl-Typ).....	34
2.2.3.2 Ionenbindung der hexagonal dichtesten KP (NiAs-Typ).....	36
2.2.3.3 Ionenbindung der kubisch innenzentrierten KP.....	37

2.3.2 Radienverhältnisse Kationen/Anionen.....	38
2.3.3 Die Gitterenergie.....	39
2.3.3.1 BORN-HABER-Kreisprozess.....	40
2.3.3.2 Zerlegung der Gitterenergie in attraktive/repulsive Anteile.....	41
2.3.3.3 MADELUNG-Anteil der Gitterenergie.....	41
2.3.3.4 Verlauf der Gitterenergie.....	42
2.3.4 Bestimmung von Ionenradien.....	43
2.3.4.1 Verlauf von Ionenradien.....	44
2.4 Die kovalente Bindung.....	45
2.4.1 LEWIS-Formel / Valenzstrichformel.....	45
2.4.1.1 Grenzformeln / Grenzstrukturen.....	47
2.4.2 Valenzbandtheorie (VB-Theorie).....	47
2.4.3 VSEPR-Theorie.....	48
2.4.4 Molekülorbitaltheorie.....	49
2.4.5 Schwache Bindungskräfte.....	53
3.Chemische Reaktionen / Chemisches Gleichgewicht.....	54
3.1 Allgemeines.....	54
3.1.1 Formalsprache der Chemiker.....	54
3.1.2 Oxidationszahlen.....	55
3.2 Gesetzmäßigkeiten chemischer Reaktionen.....	56
3.2.1 Gasgesetze.....	56
3.2.1.1 Gesetzmäßigkeiten für ideale Gase.....	56
3.2.1.2 Ideales Gasgesetz.....	57
3.2.2 Triebkraft chemischer Reaktionen.....	57
3.2.3 Hauptsätze der Thermodynamik.....	58
3.2.4 Verlauf chemischer Reaktionen.....	59
3.2.4.1 GIBBS-HELMHOLDTSICHE Gleichung.....	59
3.2.4.2 Massenwirkungsgesetz (MWG).....	59
3.2.4.3 Lage des chemischen Gleichgewichtskonstante.....	61
3.2.4.4 Verschiebung der Gleichgewichtslage.....	62
3.2.4.5 Metastabile Systeme.....	63
3.3 Säuren- und Basengleichgewicht.....	65
3.3.1 Säure-Base-Theorien.....	65
3.3.1.1 Arrhenius (1883):.....	65
3.3.1.2 Brönstedt (1923):.....	65
3.3.1.3 Lewis (1923):.....	66
3.3.2 Abschätzen der Säurestärken von Verbindungen.....	67
3.3.2.1 Elementwasserstoffsäuren.....	67
3.3.2.2 Elementsauerstoffsäuren.....	67
3.3.3 Berechnung von pH-Werten.....	68
3.3.3.1 Standardlösungsmittel (Wasser).....	68
3.3.3.2 Definition des pH-Werts.....	69
3.3.4 Säure-Base-Gleichgewichte.....	69
3.3.4.1 Unterteilung der Säurestärken und Säuren.....	71
3.3.4.1.1 Experimentelle Bestimmung von K_S/K_B :.....	71
3.3.4.1.2 Vereinfachung für starke Säuren:.....	71
3.3.4.1.3 Vereinfachung für schwache Säuren:.....	72
3.3.4.2 Versuch (Bestimmung von Säuren- / Basenkonzentrationen).....	72

3.3.4.3 Allgemeine Berechnung von pH-Werten (inkl. großer Verdünnungen).....	73
3.3.4.4 Neutralisation.....	74
3.3.4.5 Autoprotolyse:.....	74
3.3.4.6 Normalität / Molarität.....	75
3.3.4.7 Bestimmung des Äquivalenzpunktes.....	75
3.3.4.8 Puffersysteme.....	76
3.3.4.8.1 Titrationskurve für Puffersysteme (z.B. Essigsäure und Natriumacetat):.....	77
3.3.4.8.2 verschiedene Puffersysteme:.....	78
3.3.4.9 Autoprotolyse nicht-wässriger Lösungsmittel.....	78
3.3.4.10 Supersäuren:.....	78
3.4 Komplex-Gleichgewichte.....	79
3.4.1 Bindungsverhältnisse im Komplexen.....	79
3.4.2 Aufbau und Eigenschaften von Komplexen.....	80
3.4.3 Verschiedene Liganden.....	81
3.4.4 Nomenklatur der Komplexverbindungen.....	83
3.4.5 Besetzung der Orbitale des Komplexes.....	84
3.4.5.1 Erörterung zu high-spin und low-spin.....	84
3.4.6 Komplexisomerie.....	85
3.5 Heterogene Gleichgewichte.....	87
3.5.1 Verteilungsgleichgewichte in heterogenen Systemen.....	88
3.5.2 Verteilungsgleichgewichte zw. Flüssig- und Gasphase.....	88
3.5.3 Verteilungsgleichgewicht zw. Flüssig- und Festphase (Lösungsgleichgewichte).....	89
3.5.4 Zusammenhang zwischen C_S und K_C	90
3.5.5 Einfluss / Verschiebung von Löslichkeitsgleichgewichten.....	90
3.6 Redoxreaktionen.....	91
3.6.1 Einrichten von Redoxgleichungen.....	91
3.7 Das elektrochemische Potential.....	93
3.7.1 Elektrochemische Spannungsreihe.....	93
3.7.2 Die Normalwasserstoffelektrode (NHE).....	94
3.7.3 Konzentrationsabhängigkeit des elektrochemischen Potentials.....	94
3.7.4 Sonderfälle.....	95
3.7.4.1 Konzentrationsketten.....	95
3.7.4.2 Elektroden 2. Art.....	96
3.7.4.3 Standardwasserstoffelektrode.....	96
3.7.4.4 Zersetzungsspannung.....	97
3.7.4.5 Überspannung.....	97
3.7.4.5.1 Diffusionsüberspannung.....	97
3.7.4.5.2 Durchtrittsüberspannung.....	98
3.7.4.6 Chloralkali-Elektrolyse.....	99
3.7.4.7 Batterien.....	99
3.7.4.8 Lokalelemente und Passivierung.....	100
4. Die Chemie der Elemente.....	101
4.1 Die Edelgase (VIII. HG).....	101
4.1.1 Besonderheiten des Helium {He}.....	102
4.1.2 Anwendung von Edelgasen.....	102
4.1.3 Gruppeneigenschaften.....	102
4.1.4 Verbindungen der Edelgase.....	102
4.1.5 Halogenverbindungen der Edelgase.....	103

4.1.6 Säure- / Basereaktionen.....	104
4.1.7 Hydrolyse.....	104
4.1.8 Oxide der Edelgase.....	104
4.2 Die Halogene / VII. HG.....	105
4.2.1 Gruppeneigenschaften.....	105
4.2.2 Vorkommen / Darstellung der Elemente.....	105
4.2.2.1 Darstellung von Fluor.....	105
4.2.2.2 Darstellung von Chlor.....	106
4.2.3 Verwendung von Halogenen.....	106
4.2.4 Verbindungen der Halogene.....	107
4.2.4.1 Interhalogene.....	107
4.2.4.2 Halogenwasserstoffsäuren (H X).....	108
4.2.4.2.1 Darstellung von H X.....	108
4.2.4.2.2 Besondere Eigenschaften von HF (Flusssäure).....	108
4.2.4.3 Sauerstoffsäuren der Halogene.....	109
4.2.4.3.1 Darstellung der Halogensauerstoffsäuren.....	109
4.2.4.4 Periodsäure.....	110
4.2.4.5 Halogensauerstoffsäuren des Fluors:.....	111
4.2.4.6 Oxide der Halogene.....	111
4.3 Die Chalkogene / VI. HG.....	112
4.3.1 Sauerstoff.....	112
4.3.1.1 Luftverflüssigung / fraktionierte Destillation („LINDE“-Verfahren).....	113
4.3.1.2 Singulett- / Triplet- Sauerstoff.....	113
4.3.1.3 Diatomare Spezies des Sauerstoffs:.....	113
4.3.1.4 Oxon(O ₃).....	114
4.3.2 Schwefel.....	114
4.3.2.1 Darstellung:.....	114
4.3.2.2 Modifikationen.....	114
4.3.2.3 Phasendiagramm.....	115
4.3.3 Se / Te / Po:.....	116
4.3.4 Verbindungen der Chalkogene.....	117
4.3.4.1 Verbindungen mit Wasserstoff.....	117
4.3.4.2 Halogene des Schwefels.....	118
4.3.4.3 Gezielte Darstellung von S _n – Ringen	118
4.3.4.4 Oxide des Schwefels.....	118
4.3.4.5 Sauerstoffsäuren des Schwefels	119
4.3.4.6 Oxide von Selen / Tellur:.....	119
4.4 Die Pnictide / V. HG.....	120
4.4.1 Stickstoff.....	120
4.4.1.1 Modifikation	120
4.4.1.2 Darstellung.....	120
4.4.1.3 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs.....	121
4.4.1.3.1 Wirkungsweise des Eisenkatalysators bei der Ammoniakdarstellung.....	121
4.4.1.4 Hydrazin.....	122
4.4.1.5 Stickstoffwasserstoffsäure.....	122
4.4.1.6 Oxide des Stickstoffs.....	122
4.4.2 Der Phosphor.....	124
4.4.2.1 Elementmodifikationen.....	125
4.4.2.1.1 Weißer, roter und violetter Phosphor.....	125

4.4.2.1.2 Schwarzer Phosphor.....	125
4.4.2.2 Phosphorhalogenide.....	125
4.4.2.3 Oxide des Phosphors.....	126
4.4.2.3.1 Reaktion der P-Oxide mit Wasser.....	126
4.4.3 As / Sb / Bi.....	126
4.4.3.1 Elementmodifikationen.....	127
4.4.3.2 Molekulare Strukturen / zunehmende Vernetzung.....	127
4.4.4 Stabilität der höchsten Oxidationsstufe.....	128
4.5 Die Kohlenstoffgruppe / IV. HG.....	129
4.5.1 Kohlenstoff.....	129
4.5.1.1 Elementmodifikationen:.....	129
4.5.2 Allgemeine Modifikationen der Kohlenstoffgruppe.....	130
4.5.3 Oxide der IV. HG.....	130
4.6 Die Borgruppe / 3. HG.....	133
4.6.1 Bor.....	133
4.6.1.1 Darstellung:.....	133
4.6.1.2 Elementmodifikationen des Bors:.....	133
4.6.1.3 Bor als Elektronenmangelement.....	134
4.6.2 Weitere Verbindungen der Borgruppe.....	135
4.7 Die Erdalkalimetalle / II. HG.....	137
4.7.1 Darstellung:.....	137
4.7.2 Sonderstellung des Be.....	137
4.7.3 Ionische Hydride.....	137
4.8 Die Alkalimetalle / I. HG.....	138

Einführung: Geschichte der Chemie

~ 2000 v. Chr. (Ägypten):

- *Chimia (altägyptisch)* – fruchtbare schwarze Nilerde
- chemische Kenntnisse:
 - Brennen von Ton
 - Metallschmelzen
 - Pigmentherstellung (Ägyptisch Blau $CaCuSi_4O_{10}$)

~ 600 v. Chr. (griechische Naturphilosophie)

- Hypothese des universellen Urstoffes

~ 450 v. Chr. (EMPEDOKLES/ARISTOTELES) :

- Hypothese der 4 Urstoffe (Erde, Feuer, Luft, Wasser)
- > moderne Naturwissenschaften:
 - kein Urstoff der Chemie
 - 108 + x Elemente

~ 400 v. Chr. (DEMOKRIT):

- Hypothese von kleinsten, unsichtbaren, unteilbaren Teilchen
- *atomos (gr.)* - unteilbar
- alle Stoffe enthalten Teilchen in unterschiedlichen Kombinationen
- > Bestätigung 1911 durch RUTHERFORD und von LAUE

ANTIKE: --> exakte Naturbeobachtung / logisches Denken

~ 800 – 1500 n. Chr. (Mittelalter):

- Aufgreifen der Urstoffhypothese
- keine echten Naturbeobachtungen
- Wunderglaube, Alchemie

~ 15. Jhd. Basilius VALENTINUS(Mönch in Erfurt):

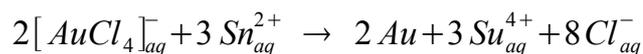
- Metalle sind Bestandteile von Salzen
- Entdeckung von: NH_3, Sb, Hg
- Schriften:
 - ◆ "Offenbarung der verborgenen Handgriffe"
 - ◆ "Der Triumphzug des Antimon"

~ 16. Jhd. PARACELSUS:

- Entdeckung von: $C, S, Ph, As, Metalloxyde, H_2SO_4, HCl, HNO_3$
- Schriften:
 - ◆ "Chemisches Wissen schafft Macht über Krankheiten"

~ 1680 CASSIUS:

- CASSIUS'sches Goldpurpur



~1700 Johann Friedrich BÖTTGER:

- erfolgreicher Apotheker in Potsdam
- weißes Porzellan ohne FeO Verschmutzung

~1805 DALTON'sche Postulate:

- Begründung der modernen Naturwissenschaften
 - 1.) Materie besteht aus Atomen
 - 2.) Atome sind weder erzeugbar noch zerstörbar
 - 3.) Alle Atome eines Elementes sind gleich, sie sind verschieden denen anderer Elemente
 - 4.) Regel von den konstanten Massenverhältnissen
- ➔ jedoch nicht Massen, sondern relative Atomzahlen /
Molzahlen sind konstant (Bsp: H_2O, HCl, CH_4)

1. Aufbau der Materie

1.1 Einführung

1.1.1 Grundlegende Begriffe

- Synthese: Darstellung bzw. Herstellung neuer Stoffe
- Analyse: Zerlegung von Stoffen in kleinere, einfache Bausteine
- Chemie befasst sich mit den Wechselwirkungen / Reaktionen der Atome
- Chemische Reaktionen liefern Energieumsätze, die nicht zum Kernprozess oder Elementumwandlung (Kernphysik) führen

1.1.2 Grundlegende Gesetze für chemische Reaktionen

(1) Gesetz von der Erhaltung der Masse

$$\text{Cavosier: } \sum_m \text{Edukte} = \sum_m \text{Produkte}$$

(2) Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen

- DALTON, BENZELIUS, PROUST
- Jede definierte Verbindung (Phase) enthält die zugehörigen Elemente in demselben Verhältnis / konstanten Proportionen

Bsp: $H_2O(\text{Südpol}) = H_2O(\text{Rhein}) = H_2O(\text{Mars})$
 AB_x, AB_y, AB_z (mit $x/y/z = \text{Verhältnis ganzer Zahlen}$)
z. B. ($H_2O, H_2O_2, N_2O, NO, N_2O_3$)

(3) Volumengesetz:

- GAY-CUSSAC / VON HUMBOLDT
- Molvolumina verschiedener Gase sind gleich $\approx 22,4 \frac{l}{mol}$

(4) Gesetz von AVOGADRO und LOSCHMIDT:

- gleiche Volumina idealer Gase enthalten gleiche Teilchenzahlen

$$(N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen/mol})$$

1.1.3 Das Atom

- atomus – (griechisch) unteilbar
- Atome sind die kleinsten, mit chemischen Methoden nicht mehr teilbaren Bausteine der Materie
- Die Elementarteilchen:
 - Protonen, Neutronen, Elektronen

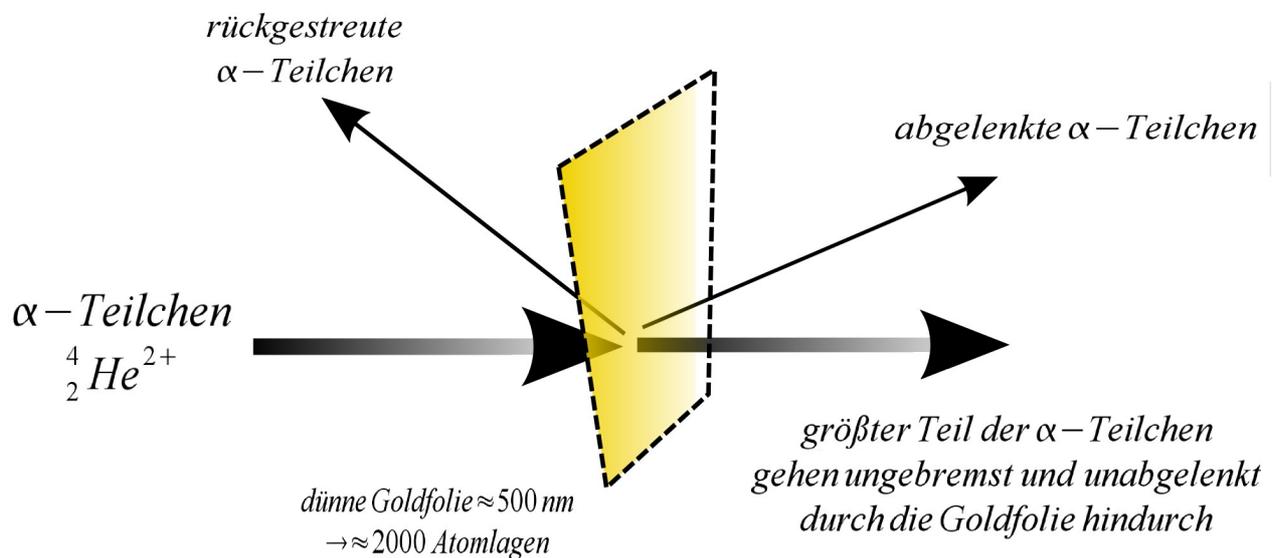
Name	Symbol	Masse [kg]	Ladung [C]	Masse [u]	Ladung [e_0]
Neutron	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	0	1,0087	0
Proton	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$+1,602 \cdot 10^{-19}$	1,0073	1
Elektron	e^-	$9,11 \cdot 10^{-31}$	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	0,00055	-1

atomare Einheiten:

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

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

1.1.4 RUTHERFORD'scher Streuversuch



- Nachweis der Elementarteilchen/des Atomaufbaus:
 - ➔ Atome sind im Prinzip „leerer Raum“
 - ➔ Bild der weit entfernten Atomrümpfe

1.1.5 Aufbau des Atoms

- Atomkern besteht aus Protonen und Neutronen (zus. Nukleonen <-> lat. Kern)
- Atome sind durch die Protonenzahl charakterisiert
- Elektronen bilden eine Hülle um den Kern
- Atome sind elektrisch neutral/ungeladen
- Atomkern enthält 99,95-99,98 % der Atommasse
- Kerndurchmesser $\approx 10^{-15} m$
- Masse des Elektrons: 1/2000 der Protonen-/Neutronenmasse
- Durchmesser der Elektronenhülle: $\approx 10^{-10} m$
- Protonenzahl $\hat{=}$ Ordnungszahl $\hat{=}$ Elektronenzahl
- Nukleonenzahl $\hat{=}$ Massenzahl $\hat{=}$ Protonenzahl + Neutronenzahl

1.1.6 Begriffserklärungen

Element

Ein chemisches Element besteht aus Atomen mit gleicher Kernladungszahl (Protonenzahl).

Nuklid

Ein Nuklid besteht aus Atomen gleicher Kernladungs- und Massenzahl.

Isotop (gr. isos = gleich ; gr. topos = Ort)

Verschiedene Nuklide desselben Elementes bezeichnet man als Isotope. Isotope (d.h. verschiedene Nuklide eines Elementes) haben unterschiedliche physikalische, jedoch gleiche chemische Eigenschaften.

Reinelement

natürlich vorkommendes Element, das nur ein Nuklid enthält.

Bsp: *Na, Co, Sc, Au, Al*

Mischelement

natürlich vorkommendes Element, das mehrere Nuklide enthält.

Bsp: *Mo(7), Xe(9)*

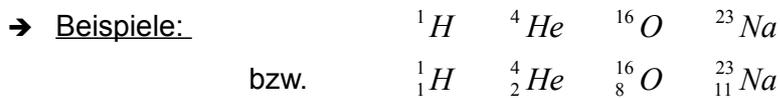
Ion (ionos = geladen)

Element mit positiver (Kation) oder negativer (Anion) Gesamtladung.

Elementsymbole

- internationale Kennzeichnung chemischer Elemente

$$\begin{array}{l} \text{Massenordnungszahl} \\ \text{Ordnungszahl} \end{array} E \quad E = \text{Elementsymbol}$$



- Nuklide mit eigenständigen Energiesymbolen:



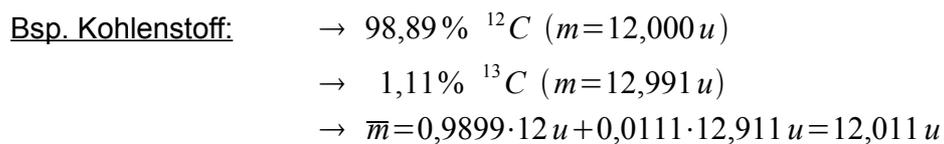
Molekül:

Moleküle sind aus einer definierten, begrenzten Anzahl von Atomen aufgebaut:



Atommassen:

- atomare Masseneinheit u (engl. „atomic mass unit“)
 - ♦ definiert als 1/12 der Masse eines Atoms des Kohlenstoffnuklids ${}^{12}\text{C}$:
 - ♦ $1 u \approx 1,66053 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- Mischelemente haben eine mittlere Atommasse, die sich aus den Massen der enthaltenen Nuklide und deren natürlichen, konstanten Mengenverhältnissen berechnen lässt.



Stoffmengen:

- Die Stoffmenge n gibt die Zahl der Teilchen an.
- Stoffmengen werde in Vielfachen der Einheit „mol“ angegeben ($[n]=mol$).
- Ein „mol“ entspricht derjenigen Stoffmenge, in der die gleiche Anzahl Teilchen enthalten ist, wie Atome in 12g des ^{12}C -Nuklids enthalten sind.
- Ein mol eines jeden Stoffes enthält $N_A=6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen (Avogadro-Konstante).
- Molare Masse (Teilchenmasse multipliziert mit N_A):

$$M[g/mol]=N_A[Teilchen/mol] \cdot m_{Stoff}[u]$$

- Stoffmenge (Verhältnis von vorliegender Masse und molarer Masse):

$$n[mol]=\frac{m[g]}{M[g/mol]}$$

1.1.7 Aufbau des Atomkerns/Massendefekt

- Elektrostatische Abstoßung der Protonen :

$$F = t \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{d^2}$$

F : elektrostatische Kraft

q_1, q_2 : Ladung der Protonen ($1,6 \cdot 10^{-19} As$)

d : Abstand zweier Protonen ($\approx 5 \cdot 10^{-16} m$)

t : elektrische Konstante: $8,99 \cdot 10^9 \frac{N \cdot m^2}{A^2 s^2}$

- Stabilität des Kerns durch „starke Kernkräfte“ bedingt
- Aufbau eines Atomkerns aus den Elementarteilchen setzt Energie frei !!!
- Massendefekt: Summe der Einzelmassen der Elementarteilchen eines Atoms ist größer als die Atommasse

➔ Bsp. Massendefekt des Nuklids $^{12}_6C$ ($m=12u$) :

$$\Delta m(\text{pro Atom})=6 \cdot 1,0073 u + 6 \cdot 1,0087 u + 6 \cdot 0,00055 u - 12 u = 0,0993 u$$

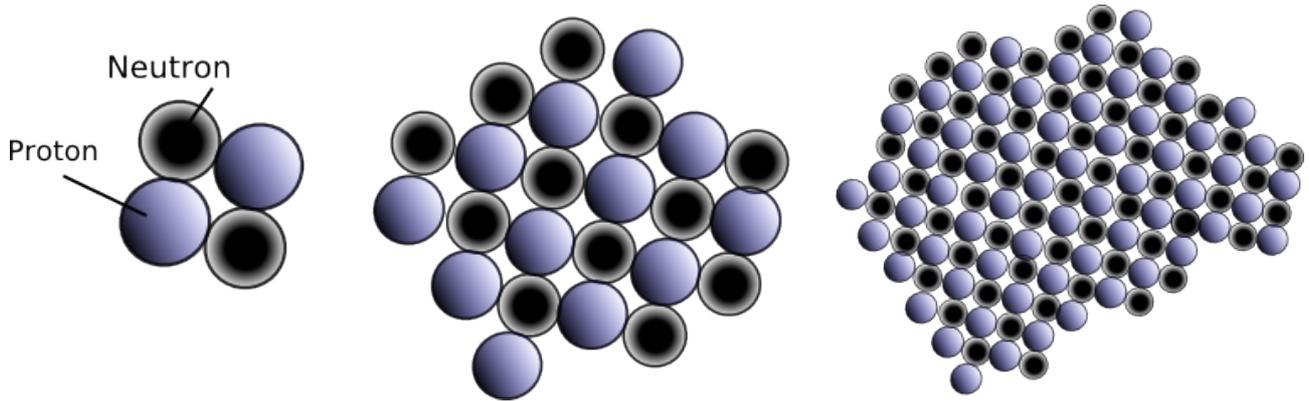
$$\rightarrow \Delta m(\text{pro mol})=0,0933 \frac{g}{mol}$$

➔ Dies ergibt nach Einstein:

$$E_{\Delta m} = \Delta m \cdot c^2 \rightarrow E_{\Delta m} = 8,92 \cdot 10^{12} \frac{J}{mol}$$

(entspricht der Detonationsenergie von 2275 t TNT)

➤ Je größer der Massendefekt pro Nukleon, desto stabiler der Kern.



$H \leftarrow O$

relativ stabil

*elektrostat. Abstand klein,
d.h. WW ebenfalls klein*

Fe

besonders stabil

*da Proton an Neutron
und Neutron an Proton,
→ starke WW*

$La \rightarrow Lw$

nicht besonders stabil

*Protonen/ Neutronen liegen
z.T. so weit auseinander,
dass es nicht mehr viel
starke WW gibt*

1.2 Atommodelle

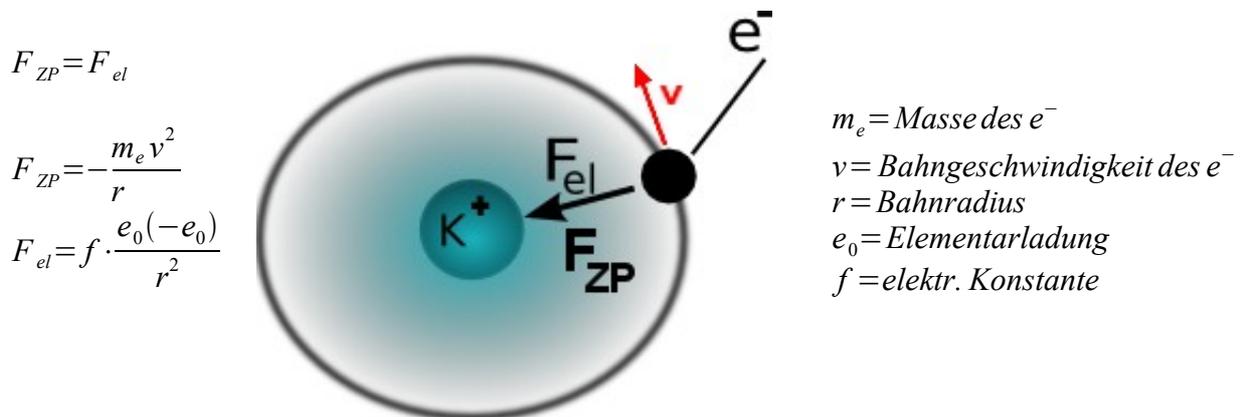
1.2.1 Modellbegriff

- direkte Beobachtung von Atomen/Elektronen nicht möglich
- indirekte Aussagen basieren auf experimentellen Beobachtungen
- Modelle beschreiben nicht die absolute Wahrheit
- Modellvorstellungen sind richtig bei zufriedenstellender Übereinstimmung von theoretischer Voraussage und experimentellen Ergebnis
- Modelle sind in sich logisch, kein Verstoß gegen bekannte Naturgesetze
- ein Phänomen / exper. Ergebnis kann von mehreren Modellen richtig beschrieben werden

1.2.2 Atommodelle

1.2.2.1 Planetenmodell nach RUTHERFORD

- Elektronen auf Kreisbahnen um den Kern lokalisiert



$$F_{ZP} = F_{el}$$

$$F_{ZP} = -\frac{m_e v^2}{r}$$

$$F_{el} = f \cdot \frac{e_0(-e_0)}{r^2}$$

m_e = Masse des e^-

v = Bahngeschwindigkeit des e^-

r = Bahnradius

e_0 = Elementarladung

f = elektr. Konstante

$$\rightarrow F_{ZP} = F_{el}$$

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

$$\rightarrow E_{kin} = \frac{1}{2} m_e v^2 = \left| \frac{1}{2} f \cdot \frac{e_0(e_0)}{r} \right| = \frac{1}{2} f \cdot \frac{e_0^2}{r} \quad \text{(kinetische Energie)}$$

$$E_{pot} = \int_r^\infty F_{el} dr = \int_r^\infty f \cdot \frac{e_0(-e_0)}{r^2} = \left[f \cdot \frac{e_0^2}{r} \right]_r^\infty = -f \cdot \frac{e_0^2}{r} \quad \text{(potentielle Energie)}$$

⇒ Gesamtenergie eines Elektrons auf Kreisbahn um H-Atom:

$$E_{Ges} = E_{Pot} + E_{kin} = -\frac{1}{2} f \cdot \frac{e_0^2}{r}$$

Schwächen des RUTHERFORD'schen Atommodells:

- 1.) Kreisendes Elektron stellt eine sich bewegende Ladung im E-Feld (d. Atomkerns) dar
→ klassische Physik (MAXWELL'sche Elektrodynamik) verlangt kontinuierliche Energieabstrahlung
- 2.) Elektron kann beliebige Bahnradien und beliebige Energien annehmen
→ Widerspruch mit Quantentheorie und beobachteten Atomspektren

1.2.2.2 BOHR'sches Atommodell

➤ Atommodelle nicht mit klassischer Physik beschreibbar

1. Postulat: Elektronen können in der Elektronenhülle nur bestimmte/erlaubte Zustände einnehmen. Der Bahndrehimpuls (L) des Elektrons ist ein ganzzahliges Vielfaches von $\frac{h}{2\pi}$.

$$\rightarrow L = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$

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

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot f$$

- Nomenklatur der Energieniveaus: $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ → K, L, M, N Schale
- maximale Besetzung: $2n^2$ Elektronen

Schwächen des BOHR'schen Atommodells

- Spektrallinien von Atomen mit mehr als einem Elektron nicht erklärbar
- Postulate aus elementarer Physik nicht ableitbar
- Modell im Widerspruch zur HEISENBERG'schen Unschärferelation:

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

- Schalenmodell beruht auf Teilchenbild des Elektrons

1.2.2.3 Wellenmechanistisches Atommodell (Orbitalmodell)

➤ L. DE BROGLIE (1923)

→ bewegte Teilchen der Masse m besitzen eine charakteristische Wellenlänge λ :

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

➤ E. SCHRÖDINGER (1927)

→ Wellenmechanik: Beschreibung von Elektronen durch Wellenfunktion

$$\rightarrow E \Psi = H \Psi$$

E : Energie des Elektrons
 Ψ Wellenfunktion
H : Hamilton – Operator

➤ Berücksichtigung der HEISENBERG'schen Unschärferelation (Aufenthaltsort eines Elektrons nur mit gewisser Wahrscheinlichkeit bestimmbar).

➤ Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen wird durch Ladungswolken unterschiedlicher Dichte um den Kern angegeben.

➤ Eine Wellenfunktion Ψ , die mit einem erlaubten Energieinhalt eines Elektrons im Atom verknüpft ist, bezeichnet man als Atomorbital.

➤ Eigenfunktion des Wasserstoffatoms:

$$\rightarrow \Psi(r, \theta, \phi) = N e^{-\sqrt{2}nr} P_{n,l}(r) P_{n,l}(\cos \theta) e^{in\phi}$$

➤ **Quantenzahlen:**

- Wellenmechanistische Behandlung ergibt 4 Quantenzahlen zur Beschreibung der Energie eines Elektrons

(1) Hauptquantenzahl n:

- Schalen (BOHR'sches Atommodell)
- Maßstab für den mittleren Abstand eines Elektrons vom Kern
- Maß für das Volumen eines Atomorbitals
- Werte: $n=1,2,3,4,\dots$ (K,L,M,N)

(2) Nebenquantenzahl l :

- Gibt die Symmetrie eines Atomorbitals an
- Maß für die Zahl der Knotenflächen (Nulldurchgang)
- Werte: $l = 0,1,2,3,\dots,(n-1)$ (s,p,d,t,...)

(3) Magnetische Quantenzahl / Orientierungsquantenzahl m:

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

(4) Spinquantenzahl s:

- Gibt den Eigendrehimpuls des Elektrons an

- Werte: $s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

- Satz von 3 Quantenzahlen beschreibt ein Energieniveau
- Besetzung eines Energieniveaus mit max. 2 Elektronen mit unterschiedlichem Spin
- Energieniveaus mit gleichen n und l , aber unterschiedlichen m haben im feldfreien Raum gleiche Energiebeträge
- Gesamtzahl der Energieniveaus: $2n^2$ (-> BOHR'sches Atommodell)
- Bsp:

Hauptquantenzahl	Nebenquantenzahl	Magn. Quantenzahl	Name des Orbitals
$n = 3$	$l = 0$	$m = 0$	3s-Orbital
	$l = 1$	$m = -1, 0, 1$	3p-Orbital
	$l = 2$	$m = -2, -1, 0, 1, 2$	3d-Orbital

→ 9 Atomorbitale: maximale Besetzung mit $18 e^- = 2 \cdot 3^2 = 2n^2$

- Bilanz des Orbitalmodells:
 - keine Postulate erforderlich
 - Quantenzahlen erklärbar

1.2.3 Absorptions- / Emissionsspektren der Atome

1.2.3.1 Emissionsspektren

- Gase, die einzelne Atome enthalten (Edelgase, Metaldämpfe, sehr heißer Wasserstoff) senden bei Energiezufuhr (z.B. elektr. Entladung, heiße Flamme) Licht definierter Wellenlänge λ aus (kein kontinuierliches Spektrum).
- Emissionsspektren zeigen charakteristische Gruppen/Serien von Emissionslinien. Licht ist hierbei durch Energieabgabe der Atome bedingt.

1.2.3.2 Absorptionsspektren

- Bestrahlung von Gasen einzelner Atome mit Weißlicht führt zur Absorption charakteristischer Wellenlängen.
- Absorptions- und Emissionslinien sind für jedes Atom eines Elements identisch und charakteristisch.
- Jede Spektrallinie entspricht einer definierten Energie ($E = h \cdot f$).
- Elektronen in der Elektronenhülle können nur charakteristische Energien annehmen/abgeben.
- Die Energie gebundener Elektronen ist gequantelt (Max PLANCK 1900).
- Quantenzahlen zur Charakterisierung der Energie von Elektronen.

→ Hauptquantenzahl n:

- ◆ $E = -\frac{1}{n^2} \quad n=1,2,3, \dots$
- ◆ Lichtabsorption: Elektronenübergang von niedrigen zu hohen Energieniveaus
(z.B. $n=1 \rightarrow n=3$)
- ◆ Lichtemission: Elektronenübergang von hohen zu niedrigen Energieniveaus
(z.B. $n=3 \rightarrow n=1$)

1.2.3.3 Spektrallinien des Wasserstoffs

➤ Linienabstand einer Serie (eine der beiden Hauptquantenzahlen identisch) nimmt zu höheren Energien ab

→ oberhalb der Seriengrenze

- ◆ diskontinuierliches Spektrum
- ◆ Elektronen sind nicht mehr dem Atom zugeordnet (Ionisation)

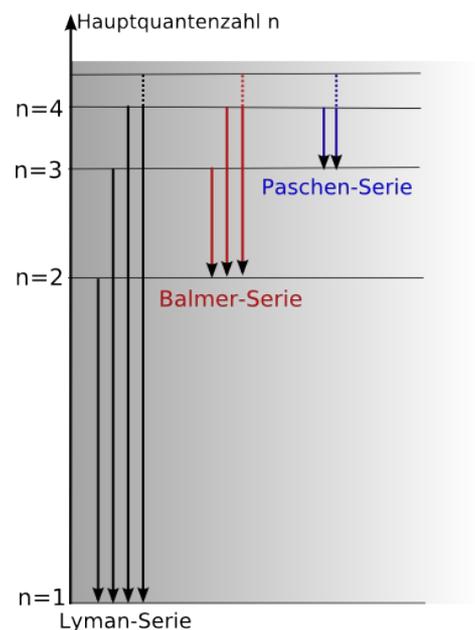
➤ Beziehung zwischen Spektrallinie und Energieniveaus des H-Atoms:

→ Wellenzahl $\bar{\nu} = R_H \cdot \left[\left(\frac{1}{n_v^2} - \frac{1}{n_n^2} \right) \right]$

(R_H ist Rydbergkonstante des H-Atoms)

→ Für Linien einer Serie ist n_n (Hauptquantenzahl des niedrigeren Energieniveaus) konstant:

- ◆ $n_n = 1$: Lyman-Serie
- ◆ $n_n = 2$: Balmer-Serie
- ◆ $n_n = 3$: Paschen-Serie



➤ Berechnung der Energiedifferenzen des H-Atoms:

$$\Delta E = h \cdot f = h \cdot c \cdot \bar{\nu} = h \cdot c \cdot R_H \cdot \left[\frac{1}{n_v^2} - \frac{1}{n_n^2} \right]$$

➤ Bestimmung der Ionisierungsenergie des H-Atoms:

$$\Delta E = h \cdot c \cdot R_H \cdot \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right] = h \cdot c \cdot R_H \cdot \frac{1}{1^2} = h \cdot c \cdot R_H$$

- Reihenfolge der Besetzung:
 - Energetische Lage des Energieniveaus maßgebend für deren Besetzungsreihenfolge
 - Höhere Hauptquantenzahl n entspricht nicht immer höherer Energie (z.B. liegt das $3d^{10}$ -Orbital energetisch höher als das $4s^2$ -Orbital)

- Schema der Besetzungsreihenfolge

n	2 e^-	6 e^-	10 e^-	14 e^-
1	s			
2	s	p		
3	s	p	d	
4	s	p	d	f
5	s	p	d	f
6	s	p	d	f
7	s	p	d	f

Red arrows in the original image indicate the filling order: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p.

- Valenzelektronen: Elektronen aus höchsten/energiereichsten/äußersten Schale eines Atoms
 - bei den Hauptgruppenelementen sind die VE die Elektronen der äußeren Schalen, bei den Übergangsmetallen sind es die auf der äußersten Schale und zusätzlich die Elektronen im d-Orbital der vorhergehenden Schale.

- Valenzelektronenkonfiguration: Anordnung der Valenzelektronen

→ Bsp: Titan $4s^2 3d^2$
 Stickstoff $2s^2 2p^3$

- Stellung der Elemente im PSE:
 - Abhängig von Valenzelektronenkonfiguration
 - Gruppe im PSE = Spalte des PSE
 - Periode im PSE = Zeile des PSE

2. Die chemische Bindung

2.1 Begriffe und Grundlagen

2.1.1 Definition einer Bindung

- Atome treten (i. d. Regel) mit anderen Atomen in Wechselwirkung
- Bildung von Atomverbänden mit chemischen Bindungskräften
- Elementmodifikation: Atomverbände mit Atomen gleicher Ordnungszahl

- ◆ Bsp: O_2 , O_3
 P_{weiss} , P_{rot} , $P_{violett}$, $P_{schwarz}$, ...
 C : *Diamant*, *Graphit*, *Fullerene*

- Moleküle: Atomverbände mit begrenzter Anzahl an Atomen

- ◆ Bsp: O_2 , H_2O , HCl , SO_2

- Verbindungen: Atomverband mit endlicher/unendlicher Zahl an Atomen

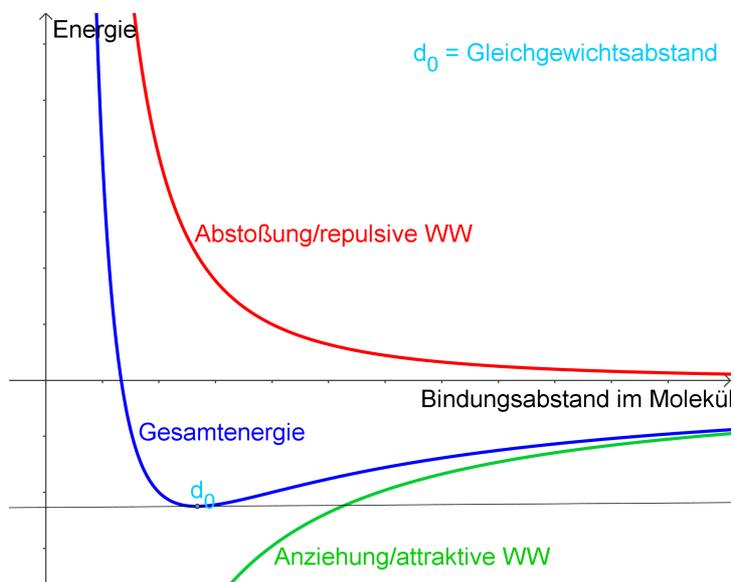
- ◆ Bsp: $(NaCl)_n$
→ *Niggli-Schreibweise*: ${}^3_{\infty}NaCl$
→ *Machatschki-Schreibweise*: ${}^3_{\infty}Na^{[6]}Cl^{[6]}$

In alle 3
Raumrichtungen

Atome um das ent-
sprechende Atom herum

2.1.2 Natur der chemischen Bindungskräfte

- chemische Bindungskräfte zwischen Atomen sind elektrostatischer Natur

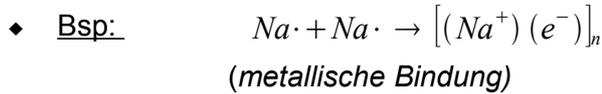


- ◆ starke Bindungskräfte: Veränderte Besetzung d. Elektronenhülle
- ◆ schwache Bindungskräfte: Keine veränderte Besetzung d. Elektronenhüllen

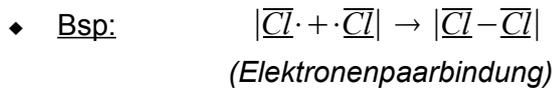
2.1.3 Starke Bindungskräfte

- Theorie von LEWIS (1916)
- Edelgasregel: Atome streben danach, durch chem. Bindungen die Vollbesetzung der Elektronenschalen zu erreichen
- Bildung der Edelgaskonfiguration kostet Energie!
- Elektrostatische Bindungs-WW setzt Energie frei
- Grenzfälle:

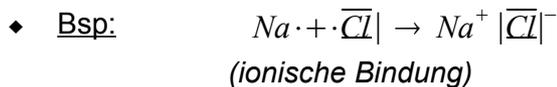
(1) Atom B zieht Elektron weniger an und verbindet sich mit sich selbst



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



(3) Atom A zieht Elektronen weniger stark an als Atom B:

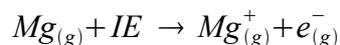


➔ Es existieren auch Zwischenstufen zw. den Grenzfällen:



2.1.4 Die Ionisierungsenergie (IE)

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



- Maß für die „Festigkeit“, mit der ein Elektron gebunden ist
- IE hängt ab vom Radius und der effektiven Kernladung z_{eff} :

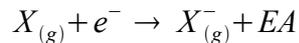
$$\rightarrow IE = \perp(r, z_{eff}) \sim \frac{z_{eff}}{r}$$

- IE nimmt von links nach rechts im PSE zu (-> wg. zunehmender Kernladung)
- IE nimmt von oben nach unten im PSE ab (-> wg. zunehmenden Radius)
- Höhere Ionisierungsenergien:

Li	1.IE = 5,4 eV		2.IE = 75,6 eV	
P	1.IE = 10,5 eV	...	5.IE = 65,0 eV	6.IE = 220,4 eV

2.1.5 Die Elektronenaffinität (EA)

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



- EA wird frei (definitionsgemäß negativ)
- EA nimmt von links nach rechts ab (-> wg. zunehmender Kernladung)

EA [eV]	Li	B	C	N	O	F
	-0,59	-0,16	-1,25	+0,32	-1,47	-3,40

- EA nimmt von oben nach unten zu (-> wg. zunehmenden Radius)
- höhere EA:

- 1. EA = -141 kJ/mol
- 2. EA = +744 kJ/mol

2.1.6 Die Elektronegativität

Def: Die EN quantifiziert das Bestreben eines Atoms Bindungselektronenpaare an sich zu ziehen. Sie ist nicht direkt messbar, sondern nur in Relation zu anderen Atomen eine sinnvolle Größe.

(1) EN nach PAULING:

- Ermittlung aus Bindungsenergien (thermodyn. Daten)
- Erstellen einer relativen/dimensionslosen Skala
- Startpunkt früher: $\chi_p(H) = 2,0$
- maximaler Wert heute: $\chi_p(F) = 4,0$

- ➔ EN nimmt von links nach rechts zu (-> wg. zunehmender Kernladung)
- ➔ EN nimmt von oben nach unten ab (-> wg. zunehmenden Radius)

(2) EN nach MULLIKEN und JAFFÉ:

- Ermittlung aus Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität

$$\chi_M = \frac{1}{2} \cdot [IE(v) + EA(v)] \quad (v: \text{Valenzzustand})$$

- Umrechnung von χ_M auf die PAULING-Skala:

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

(3) EN nach ALLRED und ROCHOW:

- Zurückführung auf Kernladung und Atomradien:

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

- Bsp:

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

Teilweise große Unterschiede!!!

2.1.7 Abschätzen der Bindungssituation

$\Delta \chi_p$	χ_p	Art der Bindung
$> 2,0$	$\chi_1 > 2,0 \rightarrow \text{Anion} (-)$ $\chi_2 < 2,0 \rightarrow \text{Kation} (+)$	vorwiegend ionische Bindung
$< 2,0$	$\chi > 2,0$	- polare kovalente Bindungen - vorwiegend kovalente Bindung
≈ 0	$\chi < 2,0$	vorwiegend metallische Bindung

2.2 Die metallische Bindung

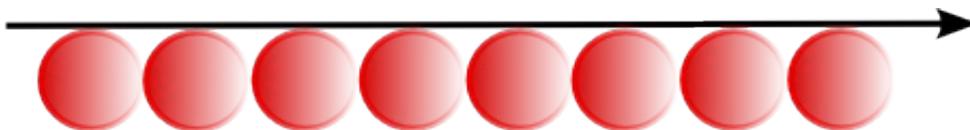
- EN: $\chi < 2,0$, $\Delta \chi \approx 0$ → Bsp: $\chi_p(\text{Na})=0,93$, $\chi_p(\text{Al})=1,6$
- Eigenschaften:
 - ◆ hohe elektr. Leitfähigkeit
 - ◆ hohe Wärmeleitfähigkeit
 - ◆ metallischer Glanz (-> hohes Reflektionsvermögen)
 - ◆ geringe Transparenz
- ungerichtete Bindung
 - ◆ Verschiebbarkeit der Atomrümpfe ohne Bindungsschwächung
 - ◆ gute Verformbarkeit (hohe Duktilität)
 - ◆ geringe Härte
- Die metallischen Eigenschaften nehmen von links nach rechts ab und von oben nach unten zu

2.2.1 Kristallstruktur der Metalle

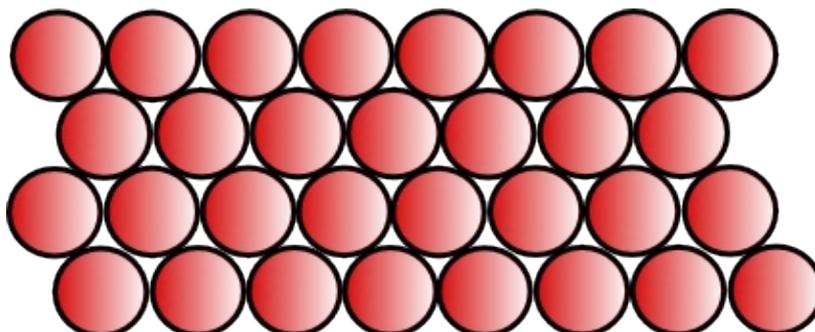
Kristallstruktur: In einem Kristall sind Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle) dreidimensional, unendlich und periodisch angeordnet.

- Konzept der dichtesten Kugelpackungen:
 - ◆ Voraussetzungen:
 - x Kugeln gleicher Größe
 - x starre/nicht deformierbare Kugeln
 - x benachbarte Kugeln berühren sich

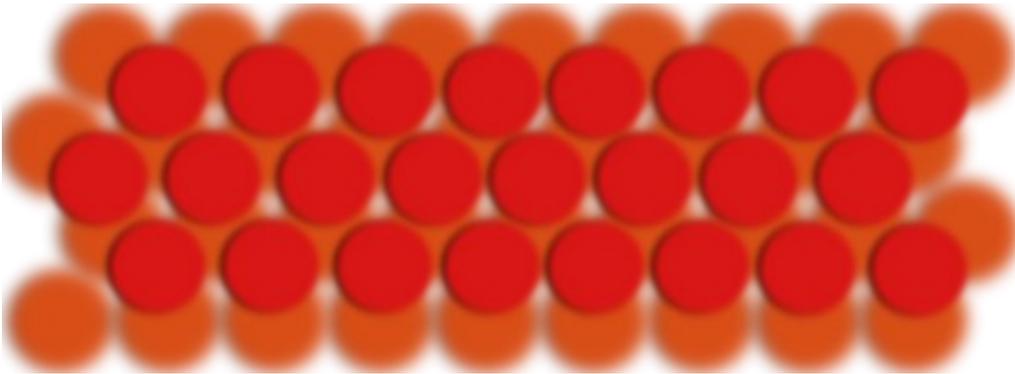
→ eindimensional dichteste Packung:



→ zweidimensional dichteste Packung:

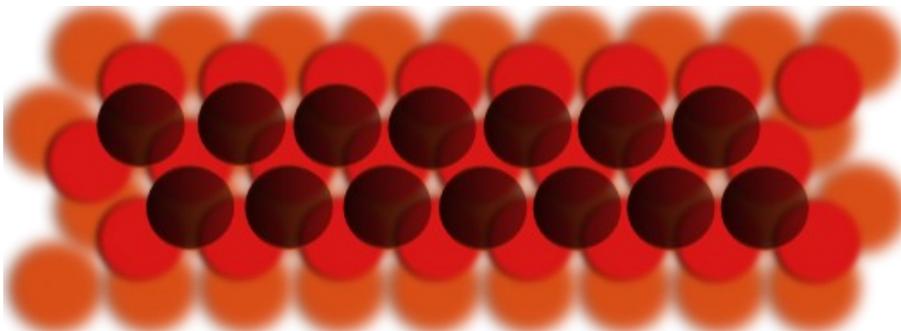


→ dreidimensional dichteste Packung:



Schicht A
Schicht B

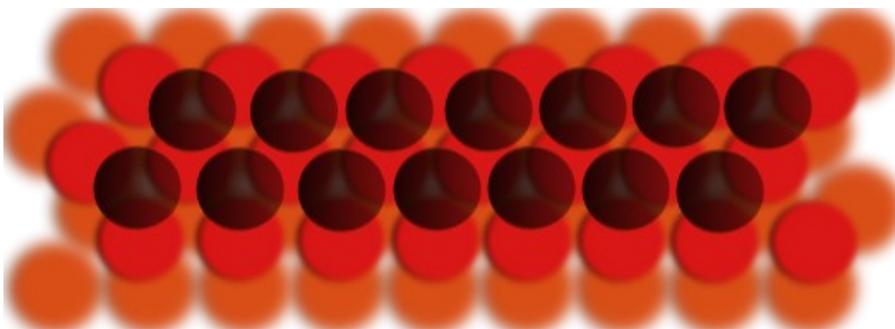
◆ hexagonal dichteste Kugelpackung (hdp) = Schichtfolge ABAB



1. Schicht A
2. Schicht B
3. Schicht A

(hier liegt die 3. Schicht wieder direkt über der 1. Schicht)

◆ kubisch dichteste Kugelpackung (kdp) = Schichtfolge ABC



1. Schicht A
2. Schicht B
3. Schicht C

(hier liegt die 3. Schicht gegenüber der 1. Schicht versetzt)

x Koordinationszahl (Anzahl der Atome um 1 Atom) bei Schichtfolge AB oder ABC ist 12.

2.2.1.1 Schematische Darstellung der dKP

➤ hexagonal:

A	-----	h (hexagonal)
B	-----	h
A	-----	h
B	-----	h
A	-----	h

-> **Mg-Typ** (aber auch Be, Zn, Cd, Tc, ...)

➤ kubisch:

A	-----	c (cubisch)
B	-----	c
C	-----	c
A	-----	c
B	-----	c
C	-----	c
A	-----	c

-> **Cu-Typ** (aber auch Ag, Au, Pt, Ir, Al, ...)

➤ Sonderfall:

A	-----	
C	-----	h
A	-----	h
C	-----	c
B	-----	h
C	-----	h
B	-----	c
A	-----	

→ *hhc*

-> **Sm-Typ**

➔ andere dichteste Kugelpackungen:

- ◆ feste Edelgase
- ◆ C_{60} , CH_4
- ◆ Opal (SiO_2 -Kolloide)
- ◆ Melonen, Bälle

2.2.2 Kugelpackungen

- Kristallstruktur: Anordnung von Teilchen im Kristall (z.B. NaCl-Struktur)
- Kristallgitter: Dreidimensionale Anordnung gleichwertiger (mathematischer) Punkte mit gleicher Umgebung und Orientierung/Symmetrie (z.B. NaCl-Gitter)

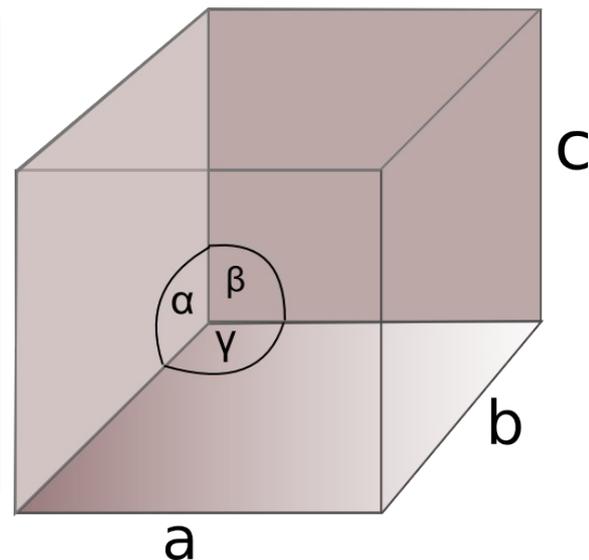
Unterschied Kristallstruktur und Kristallgitter:

- ➔ Beim Kristallgitter wird nur betrachtet, wo und wie ein Teilchen angeordnet ist, wohingegen bei der Kristallstruktur auch der Stoff von Relevanz ist.

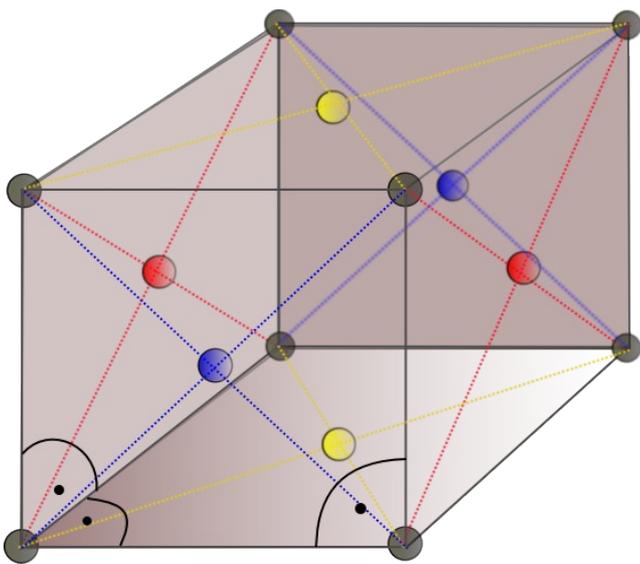
2.2.2.1 Elementarzelle

- kleinstes Volumenelement zur Beschreibung des periodisch aufgebauten unendlichen Festkörpers.
- Teilchen nehmen in der EZ ganz bestimmte Plätze ein.
- Zusammensetzung der EZ entspricht der Substanzzusammensetzung
- Kristallsysteme (Symmetrie der EZ):

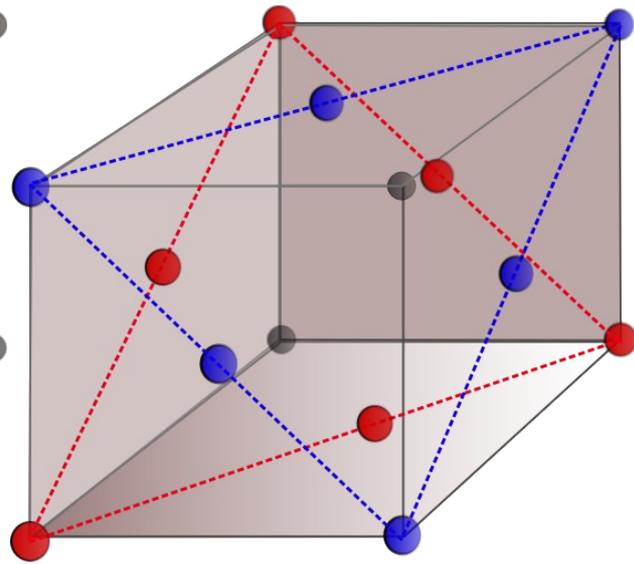
kubisch	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
tetragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
orthorhombisch	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
rhomboedrisch	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$
monoklin	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq 90^\circ, \beta=\gamma=90^\circ$
triklin	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma$ $\alpha\neq 90^\circ \beta\neq 90^\circ \gamma\neq 90^\circ$



2.2.2.2 Kubisch dichteste Kugelpackung (Cu-Typ)



$$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma$$



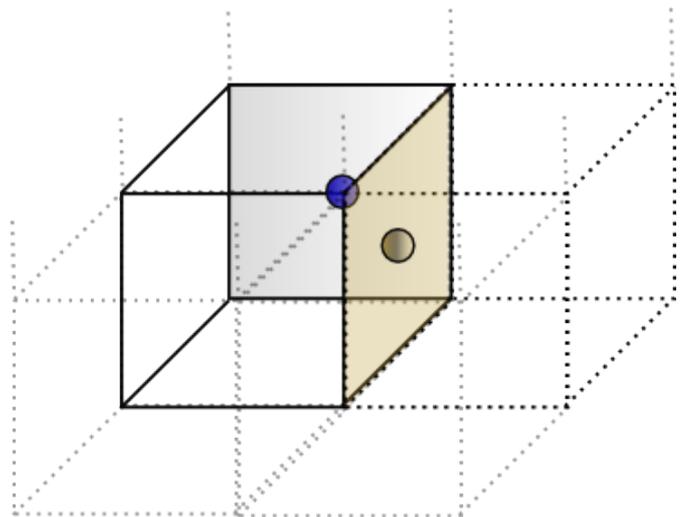
Schicht A
Schicht B
Schicht C

-> Schichtfolge ABC entlang der Raumdiagonalen

- kubisch flächenzentriertes Gitter ABC
- EZ hat Würfelform
- Bestimmung der Raumerfüllung

$$\begin{aligned} \text{Volumen}_{EZ} &= V_{EZ} = 1^3 = 1 \\ V_K &= \text{Kugelzahl} \cdot \text{Kugelvolumen} \\ V_K &= \left(\frac{6}{2} + \frac{8}{8}\right) \cdot \left(\frac{4}{3} \pi r^3\right) \\ V_K &= (4) \cdot \left(\frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3\right) = \mathbf{0,74} \end{aligned}$$

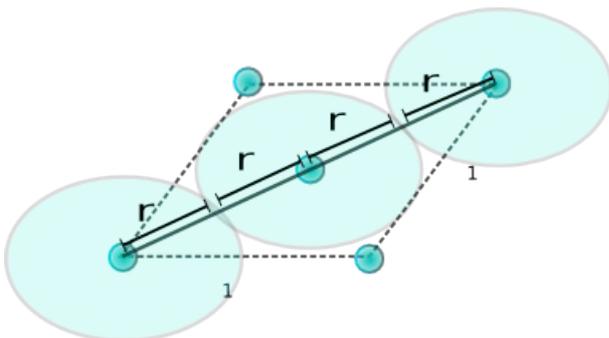
→ **74% Raumerfüllung**



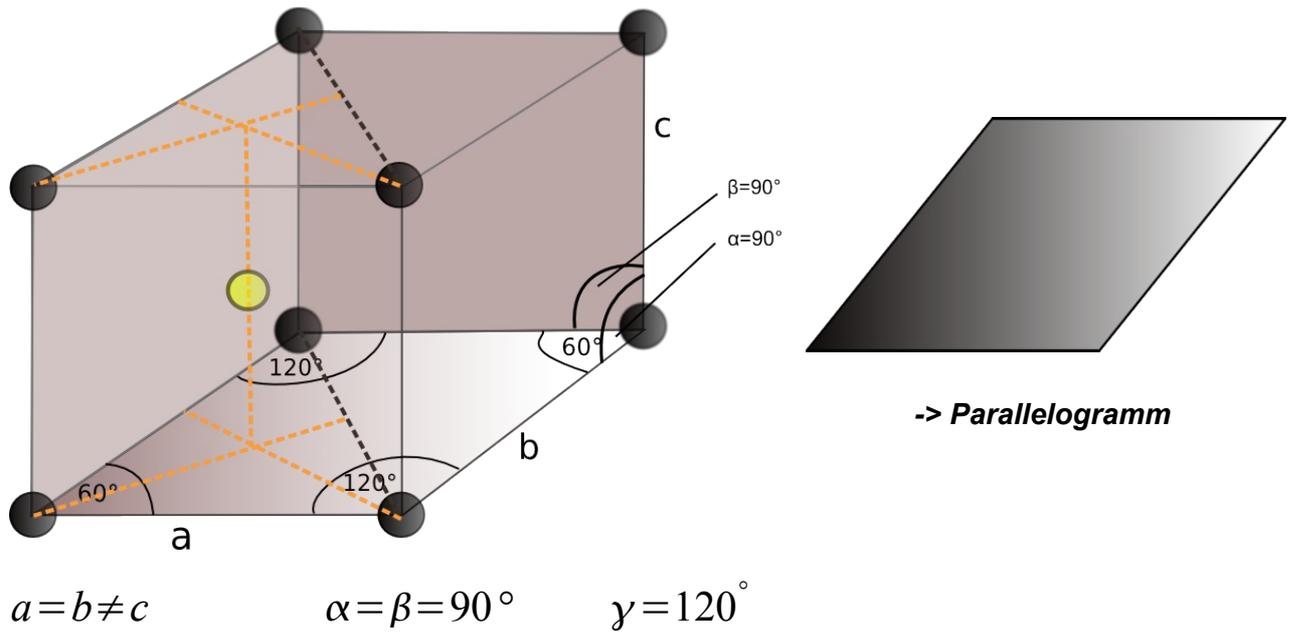
Der Radius r der Atome beträgt $\frac{\sqrt{2}}{4}$, weil der Durchmesser der EZ genau

$$\sqrt{1^2 + 1^2} = \sqrt{2}$$

beträgt und wie in der Skizze ersichtlich in diesen Durchmesser genau 4 Radien der Atome hineinpassen (ich betrachte hier aus Übersichtsgründen nur die untere Fläche der EZ).

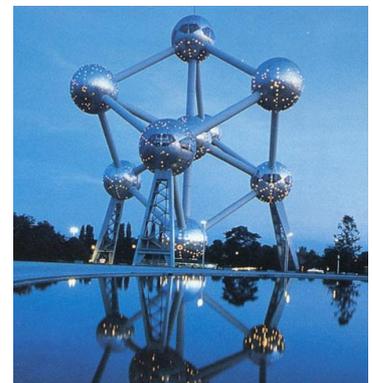
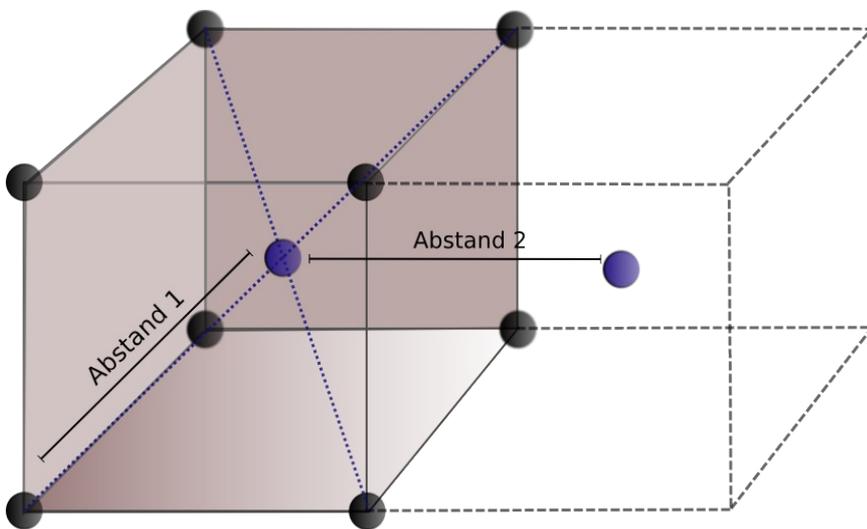


2.2.2.3 EZ der hexagonal dichtesten Kugelpackung (Mg-Typ)



➤ Raumerfüllung der hexagonal dichtesten KP ist ebenfalls 74 %.

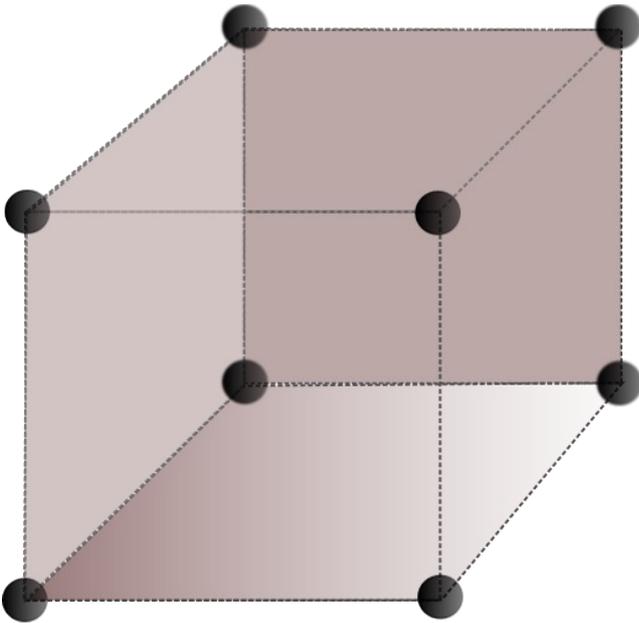
2.2.2.4 Kubisch innenzentriertes Gitter (W-Typ)



Das Atomium in Brüssel stellt ein kubisch innenzentriertes Gitter dar.

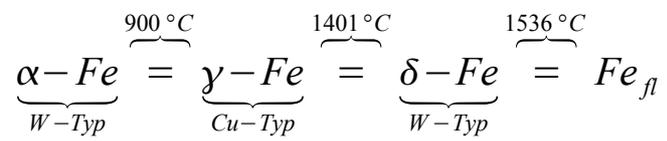
<u>Bindungsabstände</u>	<u>Raumerfüllung</u>
$Abstand\ 1 = \frac{\sqrt{3}}{2}$ $Abstand\ 2 = 1$	$V_{EZ} = 1 \cdot 1 \cdot 1 = 1$ $V_K = \left(\frac{1}{1} + \frac{8}{8}\right) \cdot \left(\frac{4}{3} \pi \cdot \left(\frac{\sqrt{3}}{4}\right)^3\right) = 68\%$

2.2.2.5 Kubisch primitives Gitter (α -Po-Typ)



Raumerfüllung $V_{\Sigma z} = 52\%$

➤ Polymorphie von Metallstrukturen:



2.3 Die Ionenbindung

- **EN:** $\Delta \chi > 2,0$, $\chi_{Kation} < 2,0$, $\chi_{Anion} > 2,0$

Bsp: $\chi_p(Na) = 0,93$ $\chi_p(Cl) = 3,2$

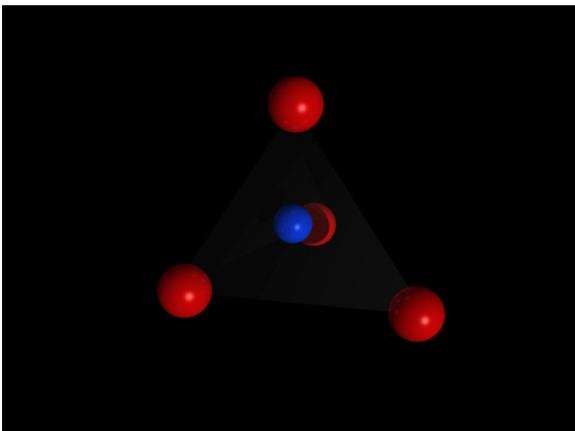
- ➔ Anion wandert im \vec{E} -Feld zur positiv geladenen Anode
➔ Kation wandert im \vec{E} -Feld zur negativ geladenen Katode

- COULOMB'sches Gesetz:

$$F_{el} = f \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{d^2}$$

- Ionische WW ist ungerichtet (radial)
➤ Ausbildung von Ionengittern (Salzen)

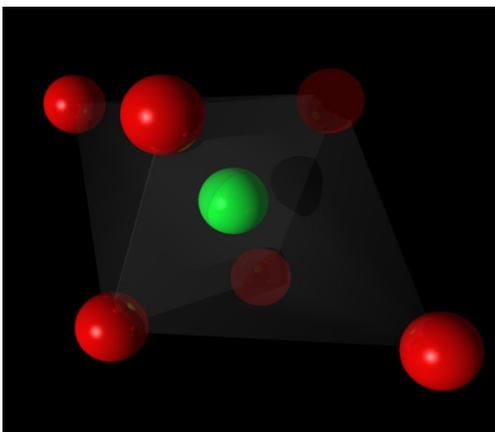
- Tetraederlücken:



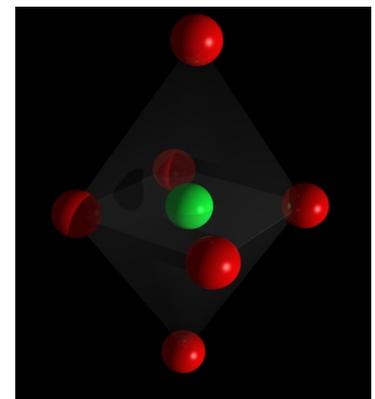
3 Kugeln der unteren Schicht bilden mit einer Kugel der oberen Schicht eine tetraedrische Anordnung. Die Lücke zwischen den vier Kugeln bezeichnet man nun als Tetraederlücke. Hier kann zum Beispiel das kleinere Atom des Ionengitters Platz finden.

(Bild einer Tetraederlücke)

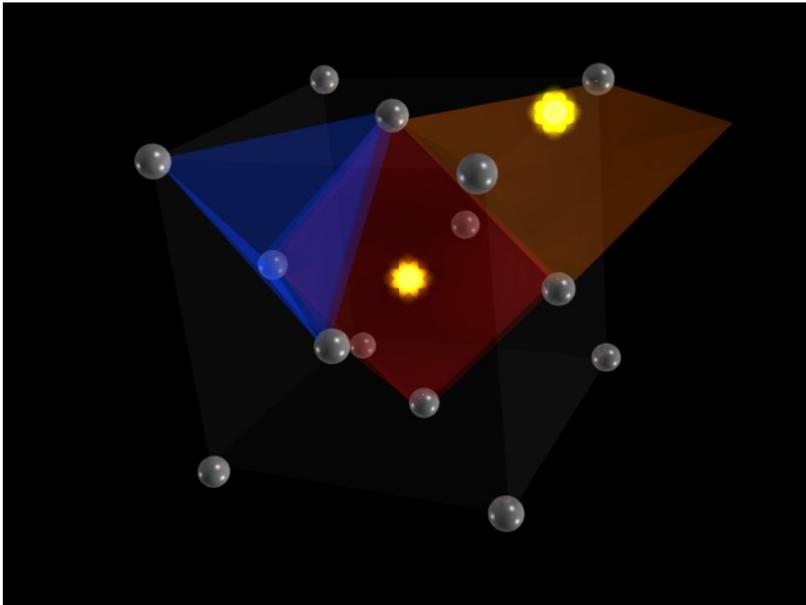
- Oktaederlücken:



Zwischen einer Gruppe von 3 Kugeln der unteren Schicht und 3 Kugeln der oberen Schicht einer hexagonalen KP findet sich wieder eine Lücke, die man der Form wegen (siehe rechtes Bild, wo die Anordnung gedreht ist) als Oktaederlücke bezeichnet.



2.3.1.1 Ionenbindung der kubisch dichtesten KP (NaCl-Typ)



Die Cl^- -Ionen (**grau**) sitzen hierbei auf der Elementarzelle einer kubisch dichtesten Kugelpackung und die Na^+ (**gelb**) besetzen alle Oktaederlücken. Die Tetraederlücken (**blau**) werden ausgelassen, da durch die Besetzung der Oktaederlücken nicht mehr genug Platz vorhanden ist (siehe Anm. 2).

(Koordinationszahl KZ = 6)

- Packungsteilchen (Cl^- -Atome):

$$P = \frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4$$

8 Atome an den Würfecken, die sich die Elementarzelle mit 7 anderen EZ teilt

6 Atome an den Flächenmitten, die sich die Elementarzelle jeweils mit einer anderen EZ teilt

- Oktaederlücken (Na^+ -Atome):

$$OL = \frac{1}{1} + \frac{12}{4} = 4$$

Atom in der roten Oktaederlücke, welches die EZ alleine besitzt

12 Atome, die in den 12 anderen (orangenen) Oktaederlücken sitzen, welche sich die Elementarzelle jedoch mit jeweils 4 anderen EZ teilt.

- Tetraederlücken:

$$T = \frac{8}{1} = 8 \quad (\text{jedoch sind im } Na^+ Cl^- \text{ die Tetraederlücken nicht besetzt})$$

- $\rightarrow T_2 O_1 P_1$

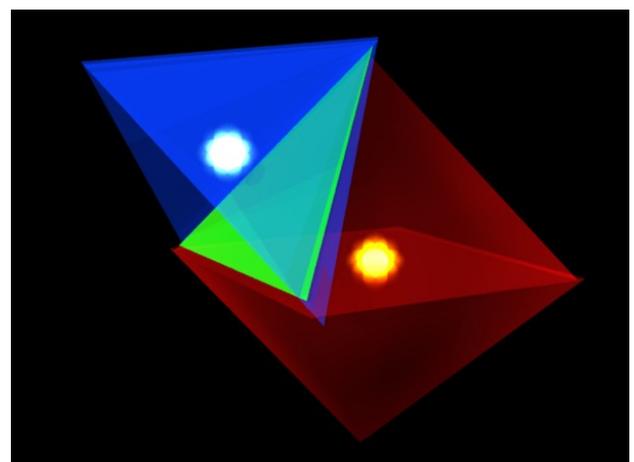
➤ Ionenkristall basierend auf der kubisch dichtesten Kugelpackung:

<u>Ionenkristall</u>	<u>Packungsteilchen</u>	<u>Besetzung O-Lücken</u>	<u>Besetzung T-Lücken</u>
$Na^+ Cl^-$	Cl^-	Na^+ (alle)	---
$\gamma-Al_2O_3$	O^{2-}	Al^{3+} (2/3)	---
TiO_2 (Anatas)	O^{2-}	Ti^{4+} (1/2)	---
$CdCl_2$	Cl^-	Cd^{2+} (1/2 schichtweise)	Cd^{2+} (1/2 schichtweise)
Li_2O	O^{2-}	---	Li^+ (alle)
ZnS	S^{2-}	---	Zn^{2+} (1/2)
CaF_2	Ca^{2+}	---	F^- (alle)
$MgAl_2O_4$ (Spinell)	O^{2-}	Al^{3+} (1/2)	Mg^{2+} (1/8)

Anm. 1: Packungsteilchen sind immer die größeren Atome. Weil $d_{Ca^{2+}} > d_{F^-}$ folgt hieraus, dass die Calciumionen die Packungsteilchen sind und sich die Fluorionen in die entsprechenden Tetraederlücken setzen.

Anm. 2:

Es werden die Tetraeder- und Oktaederlücken nicht beide vollständig besetzt, weil es sonst eine **elektrostatische Blockade** gäbe. Hierbei wäre nun der Abstand zwischen den Atomen in den Tetraeder- und Oktaederlücken so klein, dass sich die Kationen (bzw. Anionen) gegenseitig abstoßen und so kein stabiles Gleichgewicht zulassen würden.



2.3.1.2 Ionenbindung der hexagonal dichtesten KP (NiAs-Typ)

Dies ist die Elementarzelle der hdK. Sie besitzt wie schon die kdK genau 2 Packungsteilchen, nämlich:

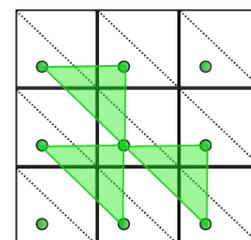
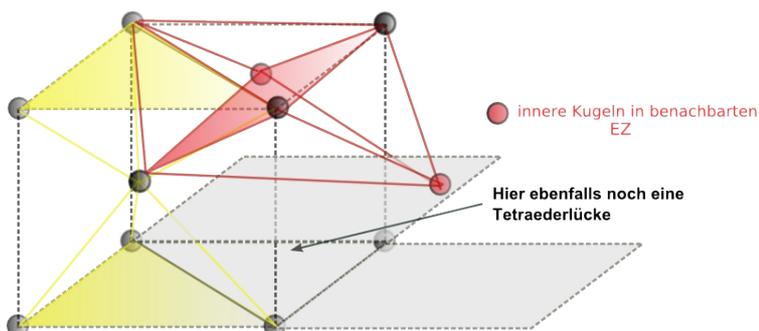
$$\frac{8}{8}P + 1P = 2P$$

Man sieht nun sehr schön die beiden Tetraederlücken im Inneren der EZ.

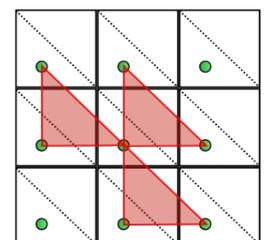
Mit den inneren Kugeln der linken und vorderen Nachbarzelle kann nun die EZ der hdK erneut zwei Tetraederlücken ausbilden.

Genau dasselbe kann die EZ nun auch mit der Zellen hinten links / hinten und vorne rechts / rechts machen. Somit besitzt die EZ der hdK genau:

$$2 + 3 \cdot \frac{2}{3}T = 4T$$



Tetraederlücken



Oktaederlücken

Mit den inneren Kugeln der rechten und hinteren Nachbarzelle kann die EZ der hdK nun zwei zusätzliche Oktaederlücken ausbilden.

Genau dasselbe wird sie nun mit den Zellen vorne / rechts vorne und links / links hinten machen.

Somit besitzt die EZ der hdK genau:

$$3 \cdot \frac{2}{3}O = 2O$$

$$\rightarrow T_2 O_1 P_1$$

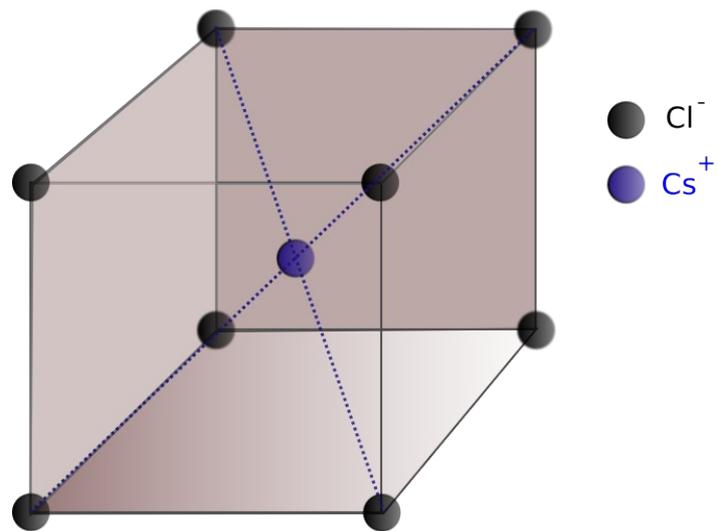
→ Hier entspricht die Koordinationszahl KZ ebenfalls 6 .

- Ionenkristall basierend auf der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hdP)

<u>Ionenkristall</u>	<u>Packungsteilchen</u>	<u>Besetzung O-Lücken</u>	<u>Besetzung T-Lücken</u>
NiAs	As	Ni (alle)	---
TiO ₂ (Rutil)	O ²⁻	Ti ⁴⁺ (1/2)	---
α-AlO ₃	O ²⁻	Al ³⁺ (2/3)	---
CdI ₂	I ⁻	Cd ²⁺ (je 1/2 schichtweise)	Cd ²⁺ (je 1/2 schichtweise)
Li ₂ O/CaF ₂ (Analogon)	wegen	elektrost. Blockade	nicht möglich
ZnS(Wurzit)	S ²⁻	---	Zn ²⁺ (1/2)

2.3.1.3 Ionenbindung der kubisch innenzentrierten KP

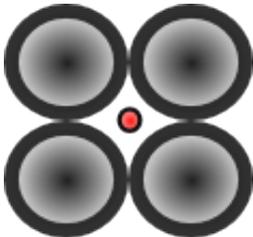
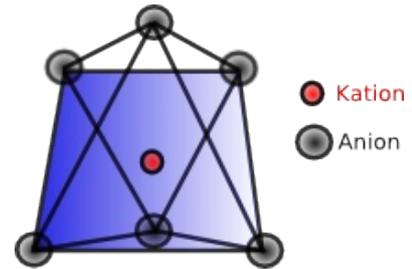
Die Koordinationszahl des kubisch innenzentrierten Gitters beträgt wie aus dem rechten Bild ersichtlich 8. Somit befindet sich in jeder EZ ein Cs⁺ und um dieses herum 8 Cl⁻-Ionen, die jedoch nur zu jeweils 1/8 zu dieser EZ gehören. Somit ist das Verhältnis Cs/Cl wie schon in der Strukturformel ersichtlich 1:1.



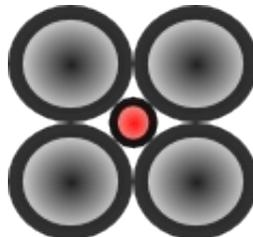
- dichteste Kugelpackung: Dichteste mögliche Packung gleicher, starren Kugeln. Die Kugeln berühren sich hierbei.
- dichte Kugelpackung: Anordnung einer Teilchensorte nach dem Prinzip der dichtesten Kugelpackung, aber Raumerfüllung liegt unter 74%. Die benachbarten Kugeln berühren sich hier nicht.

2.3.2 Radienverhältnisse Kationen/Anionen

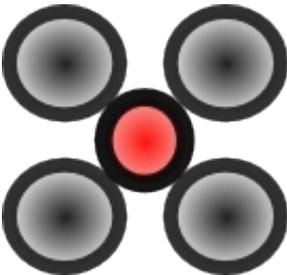
- Anionen sind immer gleich groß
- Kationen mit unterschiedlicher Größe
- oktaedrische Anordnung:



- ◆ nur Anionen berühren sich
- ◆ instabil, da nur wenig attraktive/anziehende WW zwischen Kationen und Anionen, aber viel repulsive/abstoßende WW zwischen den Anionen (**grau**)

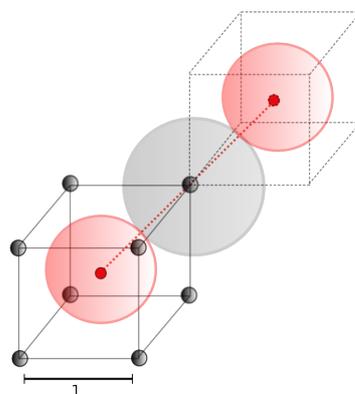
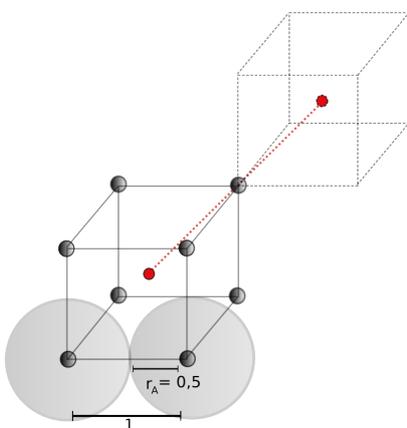


- ◆ Anionen und Kation berühren sich
- ◆ Anionen berühren sich
- ◆ stabil, da attraktive WW zwischen Anionen und Kationen. Es gibt zwar auch repulsive WW zwischen den Anionen, da die Anionen aber relativ groß sind, ist die Abstoßung zwischen ihnen relativ gering.



- ◆ nur Anionen und Kation berühren sich
- ◆ sehr stabil, da hier fast ausschließlich attraktive WW stattfindet (die Anionen sind so weit voneinander entfernt, dass die repulsive WW nur sehr schwach ist)
- ◆ fällt wieder in den normal-stabilen Zustand zurück, wenn das Kation so groß wird, dass ein 5. Anion dazwischen passt.

x Radienverhältnis bei KZ 8



Auf dem linken Bild ist ersichtlich:

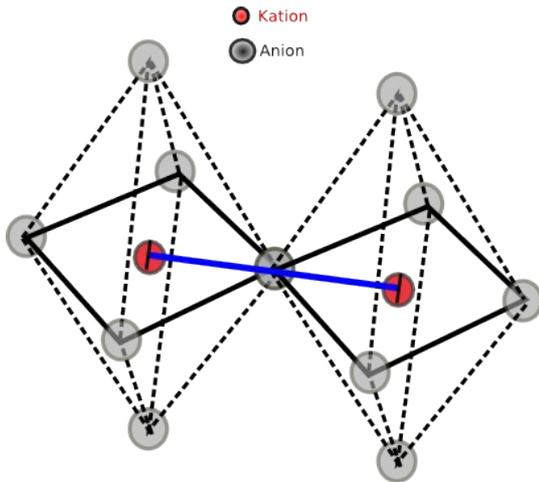
$$r_A = 0,5$$

Wie man auf dem rechten Bild sieht, teilen sich 2 Kationradien (**rot**) und 2 Anionenradien (**grau**) die Würfeldiagonale $\sqrt{3}$:

$$2r_K + 2r_A = \sqrt{3}$$

$$\rightarrow \frac{r_K}{r_A} = 0,732$$

x Radienverhältnis bei KZ 6

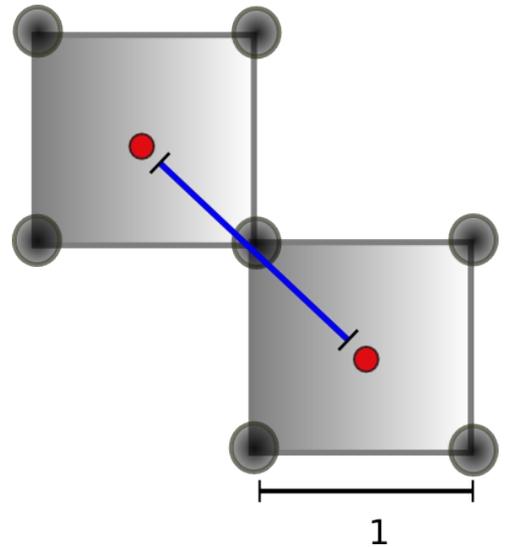


$$r_A = 0,5$$

Diesmal ist die Quadratdiagonale das verbindende Element **(blau)**:

$$2r_K + 2r_A = \sqrt{2}$$

$$\rightarrow \frac{r_K}{r_A} = 0,414$$



x Radienverhältnis bei KZ 4 (tetraedrisch):

$$\frac{r_K}{r_A} = 0,2225$$

x Radienverhältnis bei KZ 3:

$$\frac{r_K}{r_A} = 0,155$$

2.3.3 Die Gitterenergie

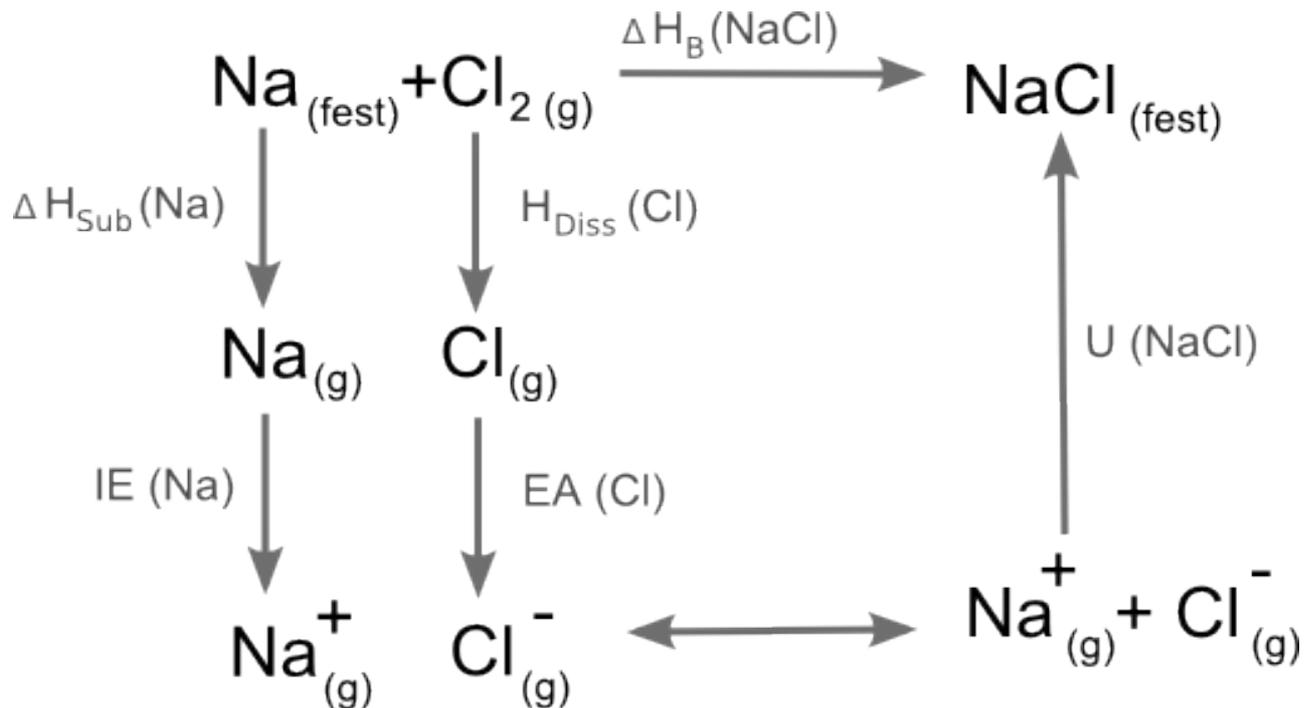
Def: Energie, die beim Zusammentreten von gasförmigen Ionen zu einem Ionenkristall frei wird.

➤ Bsp:



- hohe Gitterenergie -> hohe Bindungskraft -> hoher Schmelzpunkt
- Gitterenergie ist experimentell nicht direkt zugänglich
 - ➔ HESS'scher Satz: Die Energie einer chemischen Reaktion ist unabhängig davon in wie vielen Schritten die Reaktion abläuft.
 - ➔ BORN-HABER-Kreisprozess

2.3.3.1 BORN-HABER-Kreisprozess



$\Delta H_{\text{B}}(\text{NaCl}) = \text{Bildungsenthalpie} = -411 \text{ kJ/mol}$ (**stark exotherm**)

$\Delta H_{\text{Sub}}(\text{Na}) = \text{Sublimationsenergie} = +108 \text{ kJ/mol}$ (**endotherm**)

$IE(\text{Na}) = \text{Ionisierungsenergie} = +496 \text{ kJ/mol}$

$H_{\text{Diss}}(\text{Cl}) = \text{Dissotationsenergie} \rightarrow \frac{1}{2} H_{\text{Diss}} = +122 \text{ kJ/mol}$

$EA(\text{Cl}) = \text{Elektronenaffinität} = -349 \text{ kJ/mol}$

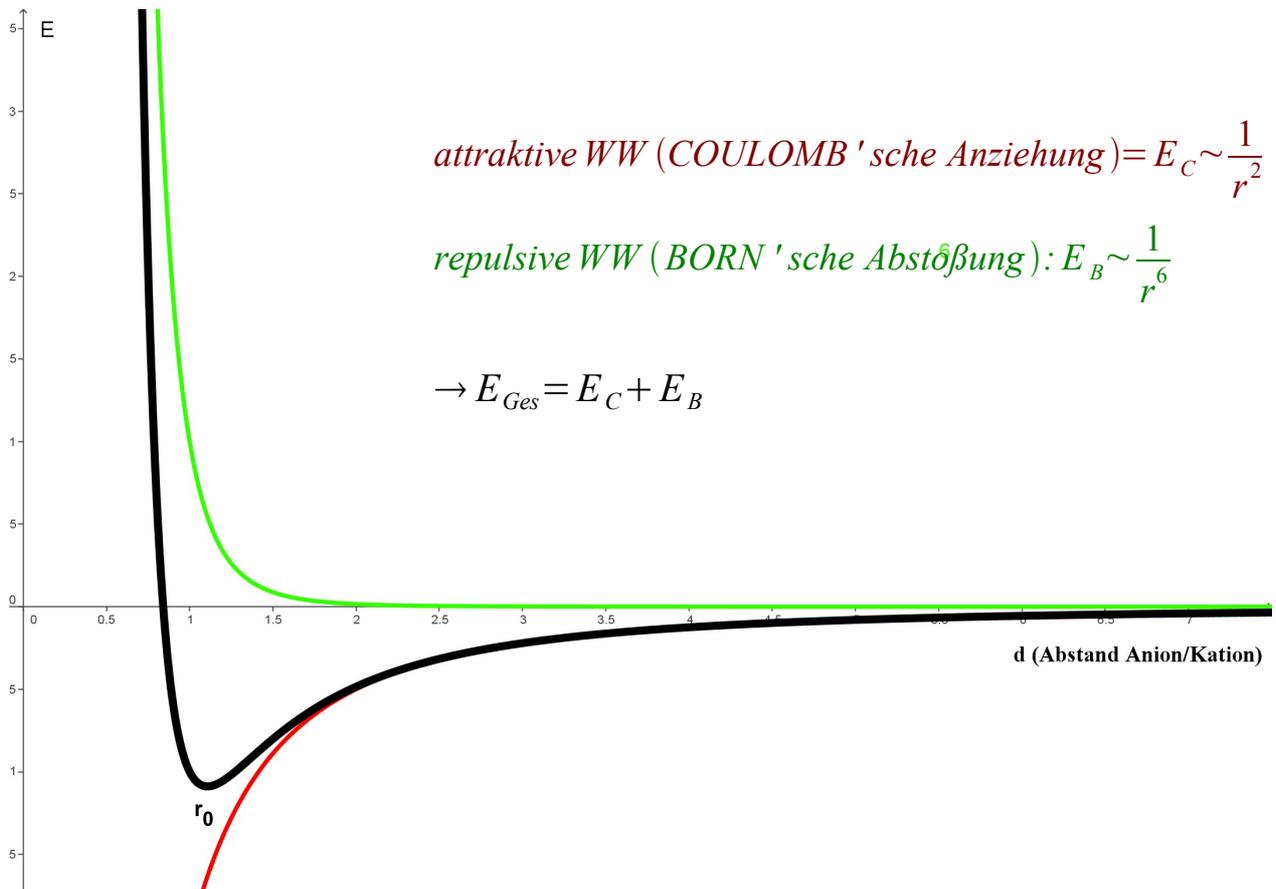
Mit HESS'schen Satz folgt hiermit:

$$\Delta H_{\text{B}} = \Delta H_{\text{Sub}} + \frac{1}{2} H_{\text{Diss}} + IE + EA + U$$

$$\rightarrow U(\text{NaCl}) = -788 \text{ kJ/mol}$$

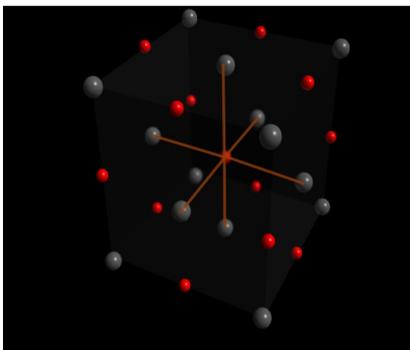
2.3.3.2 Zerlegung der Gitterenergie in attraktive/repulsive Anteile

- Annäherung zweier Ionen zum Ionenpaar in der Gasphase

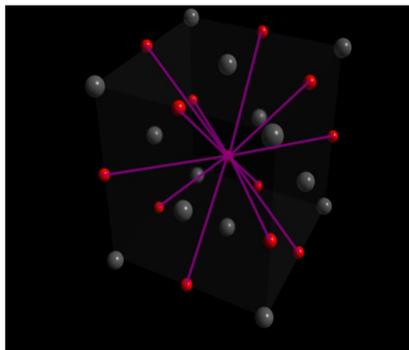


2.3.3.3 MADELUNG-Anteil der Gitterenergie

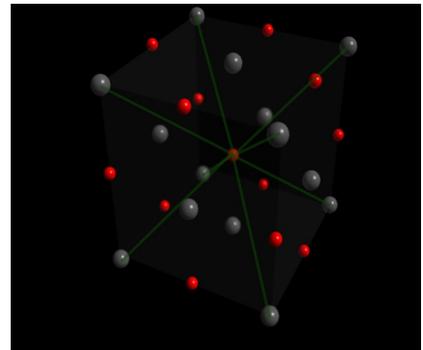
- Berücksichtigung der höheren Koordinationsphären im dreidimensional unendlichen Ionenkristall.
- MADELUNG-Anteil gibt den Prozentteil der Energie an, den die Ionen durch Bildung eines Ionenkristalls „einsparen“ können.



6*attraktiv, Abstand d



12 * repulsiv, Abstand $\sqrt{2}$ d



8*attraktiv, Abstand $\sqrt{3}$ d

- Summe der COULOMB-WW:

$$E_c = \sum (\text{Einzelbeträge}) = \sum \frac{z^+ z^- e^2}{d}$$

$$E_c = -\frac{e^2}{d} \left[6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right]$$

- unendliche Anzahl an Summanden
- Reihenentwicklung → Grenzwert

$$= -M \cdot \frac{z^+ z^- e^2}{d} \quad \rightarrow M \text{ ist Grenzwert der Reihenentwicklung (sog. Madelung-Faktor)}$$

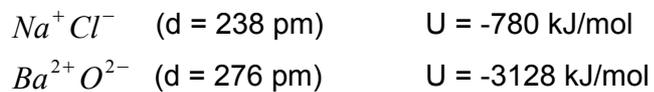
- Bsp:

$$M(\text{NaCl}) = 1,748$$

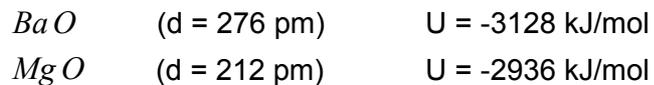
-> Energiegewinn von 75% durch 3-dimensionales Ionengitter im Verhältnis zu Ionenpaar

2.3.3.4 Verlauf der Gitterenergie

- Erhöhung der Ladung:



- Verkleinerung des Abstands:



- Gitterenergie als Maß für die Bindungsstärke:

<u>Ionenkristall</u>	<u>Schmelzpunkt [°C]</u>	<u>Ritzhärte [Mohs]</u>
NaCl	800	2,5
BaO	1925	3,3
MgO	2642	6,0

2.3.4 Bestimmung von Ionenradien

- Bestimmung von Bindungsabständen z.B. durch Röntgenbeugung
- Aufteilung der Abstände in Radien schwierig
- ➔ (1) Quantenmechanik: Unendliche Ausdehnung von Atomorbitalen
- ➔ (2) Radien sind Wirkungsradien!

Metalle:

x $(Nb-Nb)_{Nb-Metall}$: halber Bindungsabstand entspricht dem Metallatomdurchmesser

x $(Pt-Pt)_{Pt-Metall}$: halber Bindungsabstand entspricht dem Metallatomdurchmesser

➔ Legierung:

- Bsp. NbPt -> Erwartung: $d_{Nb} + d_{Pt} = 2,83 \text{ \AA}$
- > beobachtet: $= 2,85 \text{ \AA}$

Ionenkristalle:

x keinesfalls Teilung d. Bindungsabstandes zur Bestimmung der Ionenradien.

$$\begin{array}{l}
 \text{AX: } d(\text{AX}) = r(\text{A}^+) + r(\text{X}^-) \\
 \text{BX: } d(\text{BX}) = r(\text{B}^+) + r(\text{X}^-)
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{AX:} \\ \text{BX:} \end{array}} \right\} d(\text{AX}) - d(\text{BX}) = r(\text{A}^+) - r(\text{B}^+)$$

- x Standpunkt: $r(\text{X}^-) = r(\lambda^-) \pm \delta$
 - ➔ Anionenabstand aus dichtester KP (z.B. LiCl)
 - ➔ Bestimmung aus optischen Daten

x Radien von Atomen/Ionen hängen immer von ihrer Umgebung ab

2.3.4.1 Verlauf von Ionenradien

- Im PSE nimmt der Ionenradius von oben nach unten zu:

Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
0,35	0,72	1,00	1,13	1,36
F^-	Cl^-	Br^-	I^-	(At^-)
1,33	1,81	1,95	2,16	2,23

- bei Ionen mit gleicher Valenzelektronenkonfiguration nimmt der Ionenradius mit zunehmender Ladung ab:

O^{2-}	F^-
1,40 Å	1,33 Å

Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
1,02 Å	0,72 Å	0,53 Å

- Abhängigkeit von der Oxidationsstufe:

Fe^{2+}	Fe^{3+}	Pb^{2+}	Pb^{4+}
0,78 Å	0,65 Å	1,18 Å	0,78 Å

- Abhängigkeit von der Koordinationszahl

KZ	4	6	8
Ti^{4+}	0,56 Å	0,74 Å	0,88 Å
O^{2-}	1,24 Å	1,26 Å	1,28 Å

- Eigenschaften von Ionenkristallen:

- ➔ elektrische Isolatoren / geringe Wärmeleitfähigkeit
- ➔ farblose Verbindungen / hohe Transparenz
- ➔ große Härte
- ➔ hohe Sprödigkeit / geringe Biegefestigkeit

2.4 Die kovalente Bindung

➤ EN: $\Delta\chi \approx 0$, $\chi > 2,0$

➤ LEWIS-Theorie:

x Edelgasregel: Ziel eines jeden Atoms ist es durch Abgabe / Aufnahme von Elektronen bzw. durch Elektronenpaarbindung eine Edelgaskonfiguration (d.h. Nicht- / Halb- / Vollbesetzung von Elektronenschalen) zu erreichen.

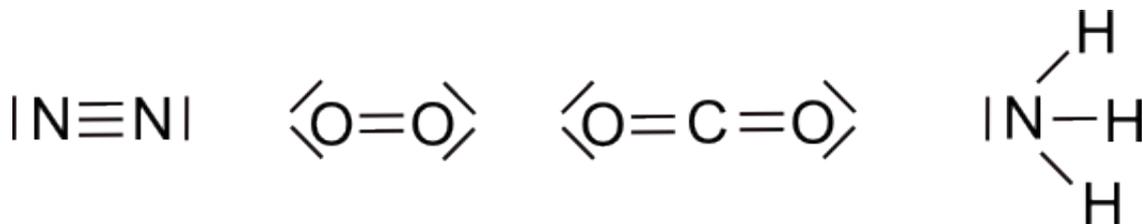
x Kovalente Bindung: Bindungselektronen gehören gleichzeitig zu den Hüllen zweier Atome

---> **Elektronenpaarbindung**

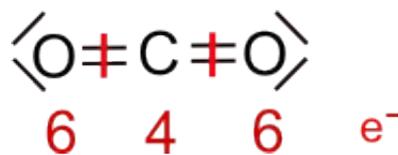
x (8-N) -Regel : Zahl der kovalenten Bindungen entspricht der Zahl der Elektronen die zum Erreichen der Edelgaskonfiguration erforderlich ist.

x Oktettregel: H hat in seiner Verbindungen eine Valenzelektronenzahl von 2 {He} , andere Elemente eine Valenzelektronenzahl von 8.

2.4.1 LEWIS-Formel / Valenzstrichformel



➤ Zählen der Valenzelektronen:



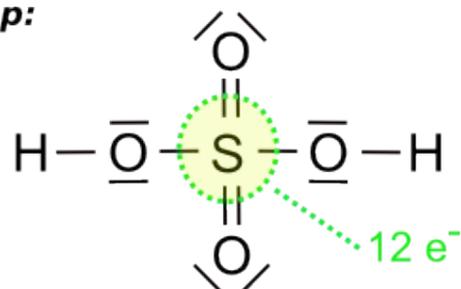
➤ Zählen der Gesamtelektronenbilanz:



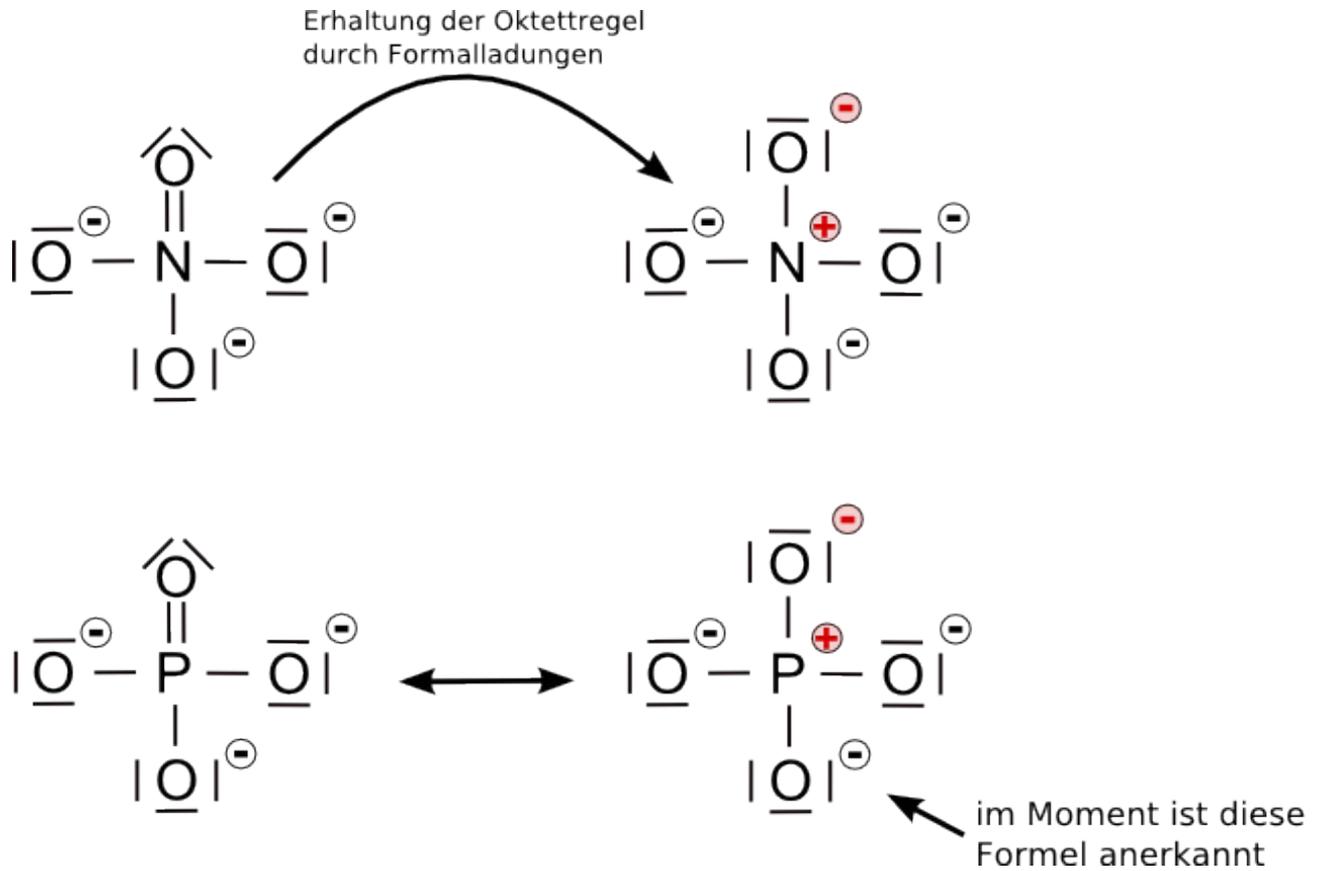
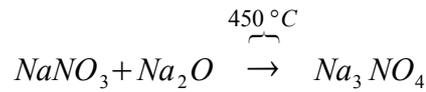
➤ Überschreitung des Oktetts:

→ ab der 3. Periode ist Überschreitung des Oktetts möglich (wegen des zusätzlichen d-Orbitals)

Bsp:



- Formalladungen: Manchmal müssen sog. Formalladungen eingeführt werden um die Oktettregel zu erhalten

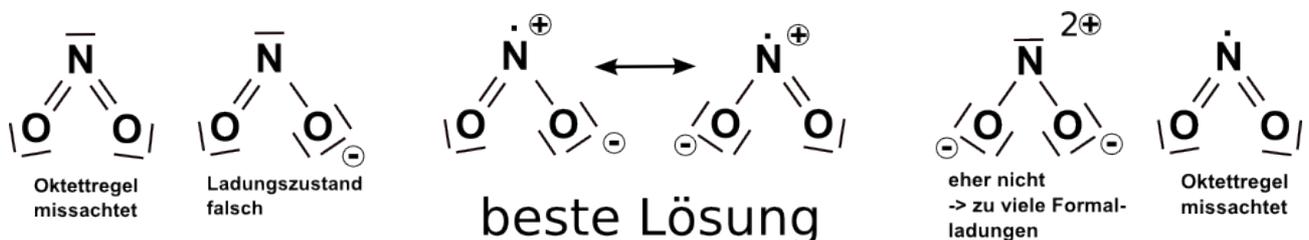


Anm.: Beim Phosphor kann man mit Hilfe spektroskopischer Analysen eine Verkürzung der (i. d. Skizze) oberen Atombindung erkennen. Dies lässt sich sowohl durch die Doppelbindung (links) als auch durch ionische WW (rechts) erklären.

Grundsätzlich gelten für Formalladungen:

- ➔ Zahl der Formalladungen sollte möglichst gering sein
- ➔ Benachbarte Atome sollten keine Formalladungen gleichen Vorzeichens besitzen
- ➔ Summe der Formalladungen muss dem Ladungszustand der Verbindung entsprechen

Bsp.:



2.4.1.1 Grenzformeln / Grenzstrukturen

Def: Beschreibung einer Bindungssituation durch einen Grenzfall

➤ Mesomerie/Resonanz: Beschreibung einer Bindungssituation mit mehreren (gleichwertigen) Grenz-/Resonanzstrukturen

➤ Kennzeichnung durch Doppelpfeil \longleftrightarrow

➤ Regeln für die Gewichtung der Grenzstrukturen

(1) Räumliche Anordnung der Atomkerne muss für alle mesomeren Grenzstrukturen gleich sein. Grenzformeln unterscheiden sich nur in der Verteilung von Elektronen.



(2) Aneinander gebundene Atome sollen keine Formalladungen gleichen Vorzeichens tragen

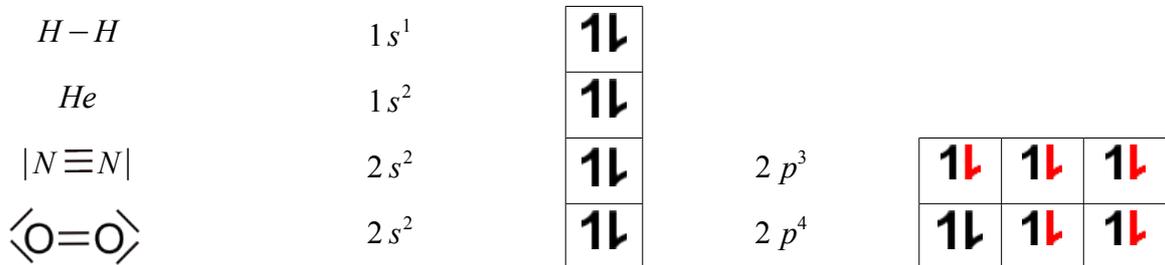
(3) Wichtige Grenzformeln haben die kleinste Anzahl an Formalladungen

(4) Die Verteilung von positiven/negativen Formalladungen berücksichtigt bei richtigen Grenzformeln die EN der Elemente (z.B. $N^{+VI} O_3^{-II}$).

2.4.2 Valenzbandtheorie (VB-Theorie)

➤ beruht auf der „Lewis-Theorie“

➤ Beispiele:



\downarrow = geteilte Elektronen der Elektronenpaare

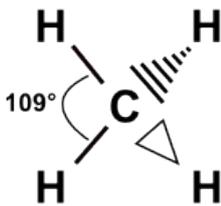
➤ Bindungsordnung ist Zahl der gemeinsamen Elektronenpaare

2.4.3 VSEPR-Theorie

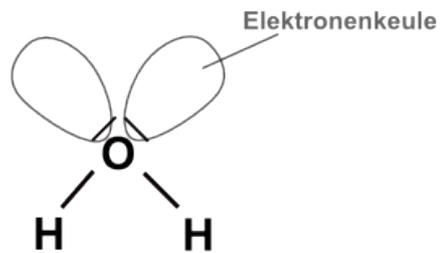
- > **V**alence **S**hell **E**lectron **P**air **R**epulsion (Valenzschalenelektronenpaarabstoßung)
- > Beschreibung der geometrischen Anordnung von Molekülen im Raum:

1. Elektronenpaare stoßen sich ab und entfernen sich möglichst weit voneinander
2. **alle** Elektronenpaare werden berücksichtigt
3. nicht bindende Elektronenpaare haben einen erhöhten Platzbedarf

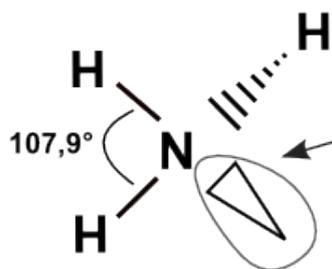
Bsp.:



-> tetraedrische Anordnung

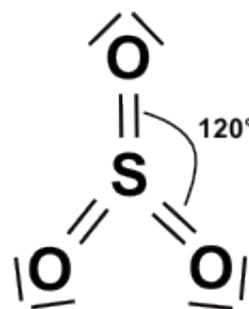
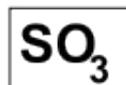
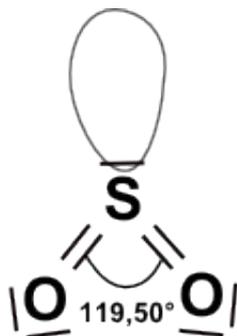
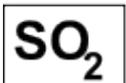


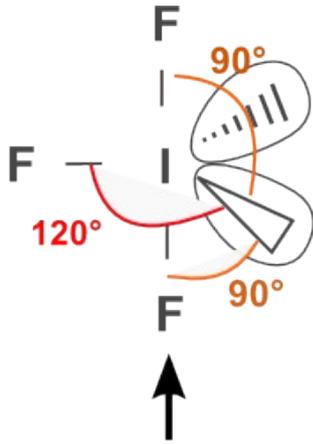
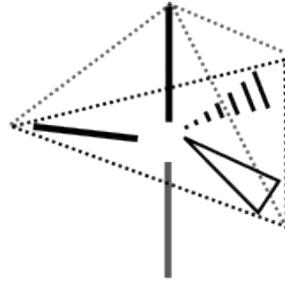
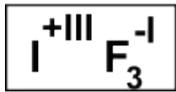
-> pseudotetraedrische Anordnung



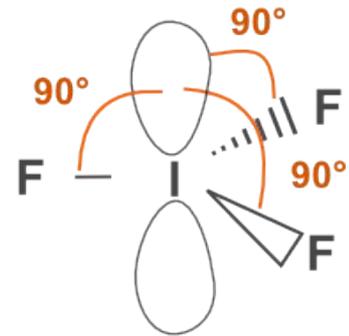
nicht-bindende Elektronenpaare drücken H-Bindung zusammen (Regel 3)

-> pseudotetraedrische Anordnung





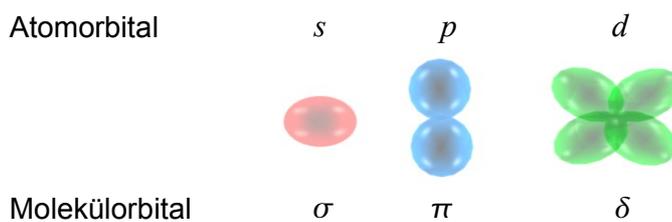
oder



favorisiert, da die Winkel von den gebundenen Elektronenpaaren hier $1 \cdot 120^\circ$ und $2 \cdot 90^\circ$ beträgt, was besser als $3 \cdot 90^\circ$ ist

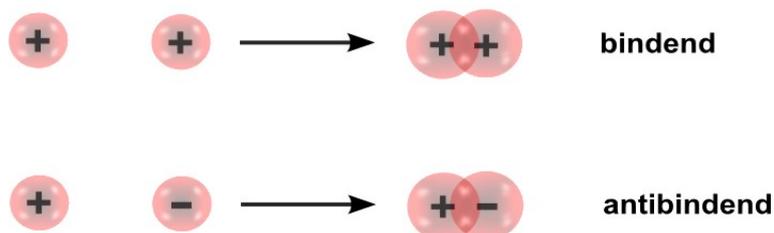
2.4.4 Molekülorbitaltheorie

- Molekülorbitale sind das Resultat der Überlappung von Atomorbitalen (AO)
- Wellenmechanisches Modell: Wellenfunktionen für Elektronen im Feld zweier oder mehrerer Atome
- Molekülorbitale werden nach der Zahl ihrer Knotenflächen bezeichnet:

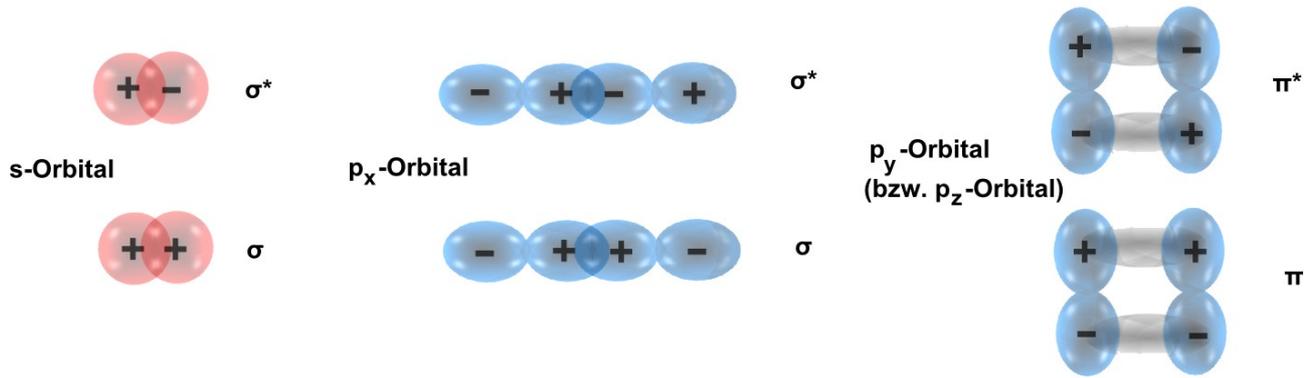


- Überlappung von AOs kann bindend oder antibindend sein

Bsp.: s-Orbitale

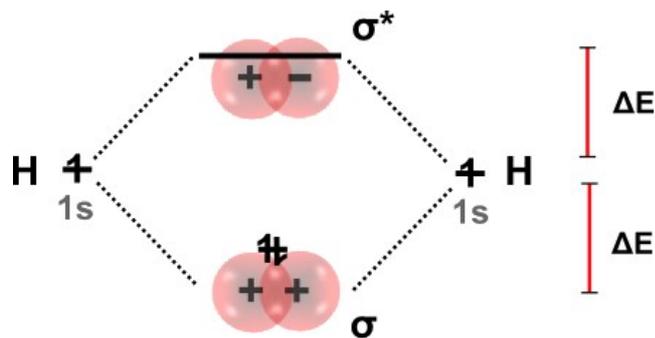


- Zahl der Molekülorbitale entspricht der Zahl der kombinierten AOs



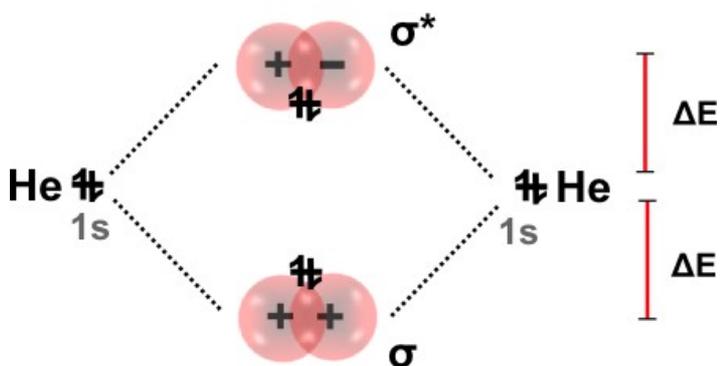
- energetische Anhebung/Absenkung der MO entspricht dem Grad der Überlappung

Bsp.: H_2



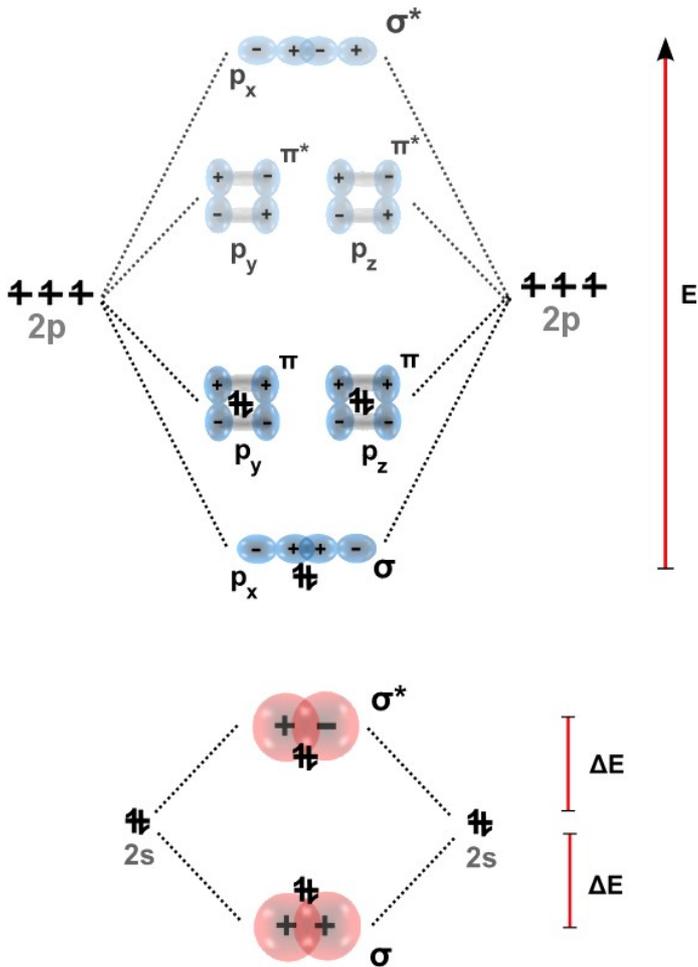
Jedes H-Atom besitzt 1 Elektron in seinem s-Orbital. Diese beiden Elektronen besetzen nun das Molekülorbital mit der niedrigsten Energie, das erste σ -Orbital. Das σ^* -Orbital bleibt unbesetzt. Dies führt zu einem energetisch günstigeren Zustand für beide Atome im Molekül. Deswegen treten in der Natur immer H_2 -Moleküle auf.

Bsp.: He_2

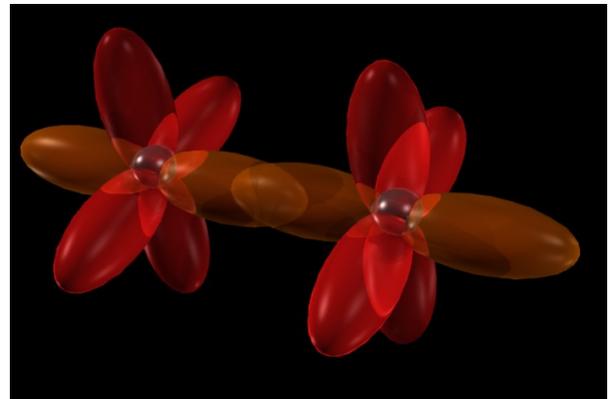


Da nun jedes He-Atom 2 Elektronen besitzt, können sowohl das σ -Orbital wie auch das σ^* -Orbital besetzt werden. Da sich nun beide Energien genau aufheben, ergibt sich kein Energievorteil für das He, wenn es sich zu einem He_2 -Molekül verbindet. Dasselbe passiert bei allen Edelgasen. Deswegen trifft man Edelgase in der Natur auch immer alleine an.

Bsp.: N_2

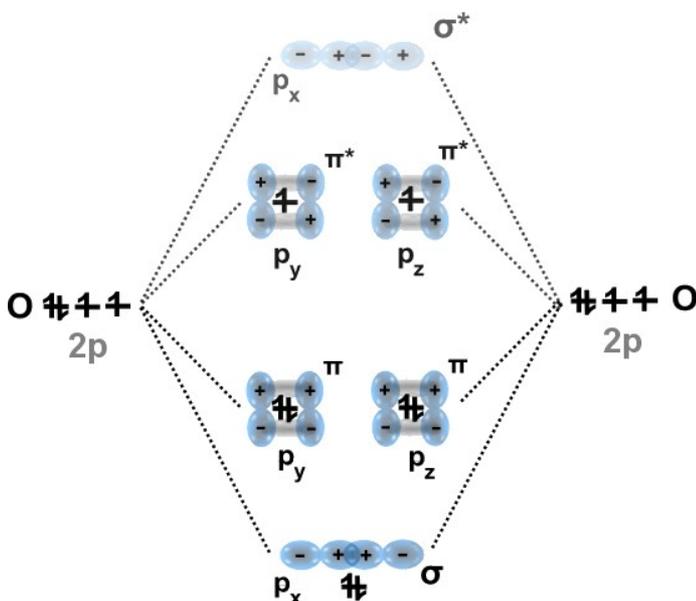


Beim Stickstoff sind nun die die $1s^2$ und $2s^2$ Schalen voll besetzt und sind daher energetisch gesehen neutral (wie oben beim He). Somit müssen wir die 2p-Schale betrachten. Hier gibt es nun in jedem N-Atom 3 Valenzelektronen, somit stehen für das Molekül insgesamt 6 Elektronen für die Atomorbitale p_x, p_y, p_z zur Verfügung. Diese können nun die drei bindenden Atomorbitale besetzen. Die drei nichtbindenden Atomorbitale werden nicht besetzt. Dies ist ein energetisch besonders günstiger Zustand. Der Stickstoff gewinnt also sehr viel Energie, wenn es sich zu einem Molekül zusammenschließt.



(Skizze der 2p-Orbitale)

Bsp.: O_2



Beim Sauerstoffmolekül liegen bei jedem Atom noch ein zusätzliches Elektron vor. Damit haben wir insgesamt 2 Elektronen, die weitere Schalen besetzen können. Nach der HUND'schen Regel („Elektronen besetzten energetisch gleichwertige Positionen zunächst einfach“) wird nun jeweils ein Elektron in die π^* -Schale der p_y und p_z Orbitale sitzen. Damit haben wir zusätzlich zu den vollbesetzten bindenden auch noch 2 halbbesetzte antibindende Molekülorbitale. O_2 ist damit nicht ganz so stabil wie N_2 .

- Bindungsordnung: Die Bindungsordnung entspricht der Bindungsart bei der LEWIS-Schreibweise. Hat ein Molekül z.B. die Bindungsordnung 2, so besitzt sie eine Doppelbindung.

Formel:

$$\text{Bindungsordnung} = \frac{1}{2} [(Zahl\ der\ bindenden\ e^-) - (Zahl\ der\ antibindenden\ e^-)]$$

Bsp.: O_2

Ein Sauerstoffmolekül besitzt 6 bindende und 2 antibindende e^- (siehe eine Seite zuvor). Damit hat es eine Bindungsordnung von $1/2 \cdot [6 - 2] = 2$. Ein Sauerstoffmolekül besitzt damit eine Doppelbindung.

Eigenschaften kovalenter Verbindungen

- gerichtete Bindung
- elektrische Isolatoren (i.d.R.)
- sowohl farbige als auch farblose Verbindungen
- große Härte
- hohe Schmelzpunkte (bei 3-dimensionaler Anordnung)

Übergang von kovalenter und ionischer Bindung

Bsp.: Schmelzpunkte [°C] von Chloriden der 3. Periode

$NaCl (Na^+ Cl^-)$	$MgCl_2$	$AlCl_3$	$SiCl_4$	PCl_3	$S Cl_2$	$Cl_2 (\overline{Cl} - \overline{Cl})$
+801°	+712°	+193°	-68°	+92°	-78°	-101°

ionisch.....kovalent

Vergleich der starken Bindungskräfte

Bsp.: Schmelzpunkte [°C]

$Na + 97^\circ C$	$NaCl + 801^\circ C$	$Cl_2 - 101^\circ C$
$W + 3410^\circ C$	$\alpha-Al_2O_3 + 2045^\circ C$	$C_{Diamant} + 3750^\circ C$

Metallbindung

Ionische Bindung

Kovalente Bindung

2.4.5 Schwache Bindungskräfte

- unveränderte Valenzelektronenkonfiguration
- schwache WW $\approx 1/100$ der Kraft der starken WW
- Oberbegriff: Van-DER-VAALS-Kräfte
 - ➔ Ursache ist die WW zwischen Dipolen

1. DEBYE-Kräfte:

- ◆ WW zwischen Molekülen mit permanenten Dipolmoment
- ◆ Bsp.: $H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$

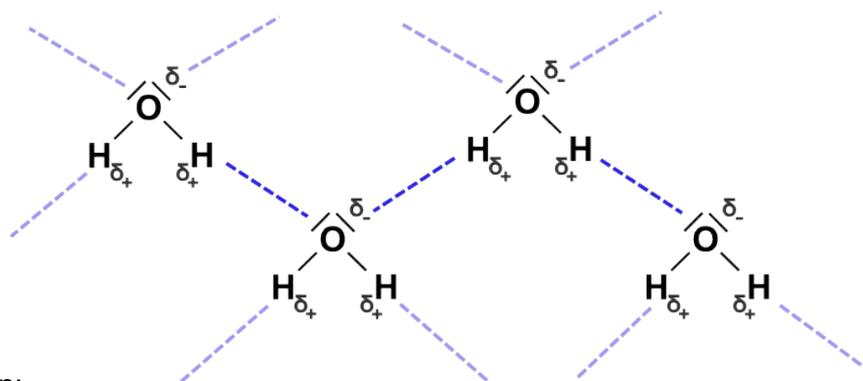
2. Dispersions-Kräfte / LONDON-Kräfte:

- ◆ WW zw. Atomen / Molekülen mit induzierten Dipol
- ◆ kurzfristige Umverteilung negativer Ladung i.d. Elektronenhülle
- ◆ Je größer ein Atom wird, desto leichter kann ein Dipol induziert werden.
- ◆ Bsp.:

Halogene	Sdp. [°C]	Edelgase	Sdp. [°C]
F_2	-187	He	-269
Cl_2	-34	Ne	-246
Br_2	+58	Ar	-185
I_2	+185	Kr	-153

3. Wasserstoffbrückenbindung

- ◆ Moleküle, in denen Wasserstoff an kleine, stark elektronegative Elemente gebunden ist (z.B. F, O, N)
- ◆ starke H-Brücken $\approx 1/10$ der Kraft der starken WW
- ◆ Bsp.: H_2O



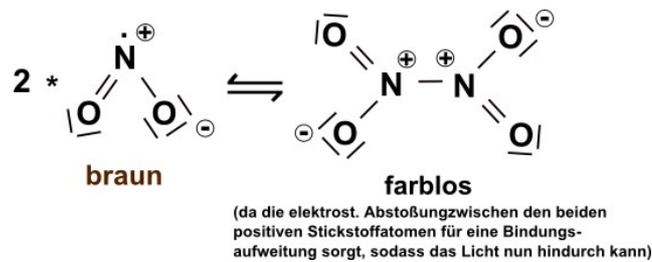
Siedetemperaturen:

H_2O	+ 100° C	HF	+ 20° C	-> H-Brücken
H_2S	- 61° C	HCl	- 85° C	-> V.d.Vaals-WW

3. Chemische Reaktionen / Chemisches Gleichgewicht

3.1 Allgemeines

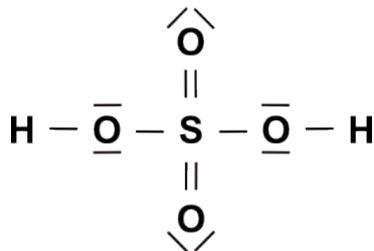
Bsp. einer Gleichgewichtsreaktion $2NO_{2(g)} \rightleftharpoons N_2O_{4(f)} + 85,9 kJ/mol$



3.1.1 Formalsprache der Chemiker

➤ Eindeutigkeit chemischer Formeln:

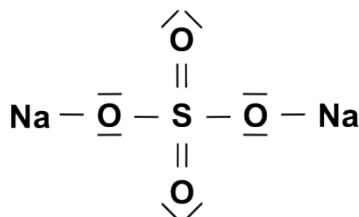
- ◆ Konvention nach steigender EN: $NaCl, HCl, H_2SO_4, Na_2SO_4, \dots$



Manchmal kann diese Schreibweise ungeschickt sein, weil z.B. aus H_2SO_4 nicht unbedingt ersichtlich ist, welches Element mit welchem verbunden ist.

- ◆ Französische Schreibweise:

➔ z.B. statt $Na_2SO_4 \rightarrow SO_4Na_2$



➤ Detaillierungsgrad chemischer Formeln:

◆ Verdeutlichung der Verbindungsstruktur:

x Salz:



x Borax:

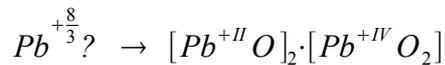


◆ Verdeutlichung der Oxidationszahlen:

x AsO_2F_6 :



x Pb_3O_4 :



3.1.2 Oxidationszahlen

Def: Oxidationszahlen sind **Rechengrößen**, die das Aufstellen der Reaktionsgleichungen erleichtern.

- Zuordnung von Bindungselektronenpaaren zum elektronegativeren Bindungspartner
- Atome erhalten fiktive Ladungen

Regeln zur Ermittlung von Oxidationszahlen

(1) Elemente haben die Oxidationszahl ± 0 (O_2, N_2, Na, \dots)

(2) Die Summe der Oxidationszahlen entspricht der Ladung des Atomkülls



(3) Fluor hat in seinen Verbindungen immer die Oxidationsstufe $-I$.

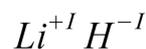
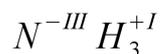
(4) Sauerstoff hat in seinen Verbindungen immer die Oxidationsstufe $-II$.

Ausnahmen: Verbindungen mit Fluor: $O^{+II} F_2^{-I}$

Peroxidverbindungen: $H_2^{+I} O_2^{-I}$

(5) Wasserstoff hat in Verbindungen mit Nichtmetallen immer die Oxidationsstufe $+I$, in Verbindung mit Metallen immer die Oxidationsstufe $-I$.

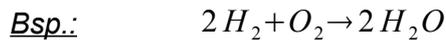
Bsp.:



3.2 Gesetzmäßigkeiten chemischer Reaktionen

- chemische Reaktionen sind stoffliche Umsetzungen der Materie
 - ◆ stets mit Energieumsatz verbunden
 - ◆ keine Massenänderung (->Gesetz der Erhaltung der Masse)
 - ◆ keine Gesamtladungsänderung (->Erhaltung der Ladungen)
 - ◆ Beschreibung in Form von Reaktionsgleichungen

Edukte → Produkte



3.2.1 Gasgesetze

- ideale Eigenschaften von Gasen:
 - ◆ zwischen den Gasteilchen wirken keine Kräfte
 - ◆ Stöße zwischen Gasteilchen verlaufen voll elastisch
 - ◆ Das Eigenvolumen d. Gasteilchen kann gegenüber des Gesamtvolumen des Gases vernachlässigt werden
- ➔ alle Gase verhalten sich bei hohen Temperaturen und geringen Drücken annähernd ideal

3.2.1.1 Gesetzmäßigkeiten für ideale Gase

1. Gesetz von AVOGADRO: Gleiche Volumina idealer Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl an Teilchen. Dies sind bei bei 0°C und 1,05 bar ungefähr 22,4 l/mol.
2. Bei konstanter Temperatur und konstanten Druck ist das Volumen nur von der Stoffmenge abhängig:

$$V_{T_0, P_0} = v_0 \cdot m$$

3. BOYLE-MARIOTTE-Gesetz: Volumen und Druck sind umgekehrt proportional zueinander

$$V \sim \frac{1}{P}$$

$$\rightarrow P \cdot V = p_0 \cdot V_0 \quad (\text{bei konstanter Temperatur } T_0 \text{ und gleicher Molmenge } n)$$

4. GAY-LUSSAC-Gesetz: Das Volumen ist der Temperatur direkt proportional

$$V \sim T$$

$$V = V_0 \cdot (1 + \alpha T) \quad (\text{bei konstantem Druck } P_0 \text{ und gleicher Molmenge } n)$$

3.2.1.2 Ideales Gasgesetz

$$\frac{V \cdot P}{T} = \frac{n \cdot V_0 \cdot P_0}{T_0} \quad \rightarrow \quad V_0, P_0, T_0 \text{ sind Standardbedingungen}$$

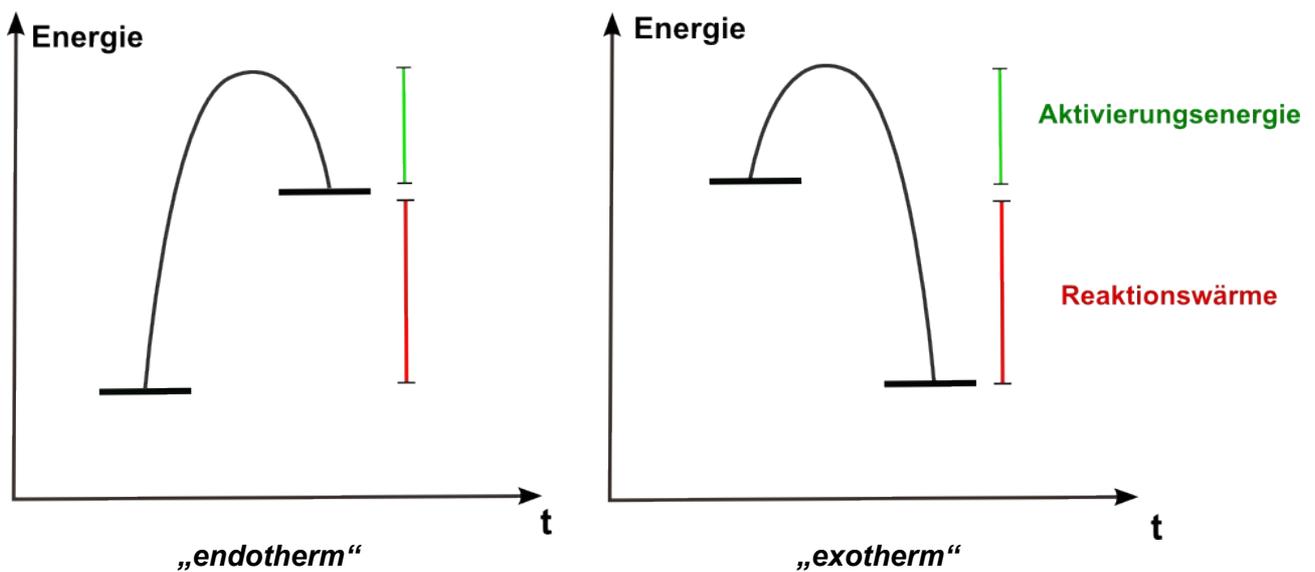
Die allgemeine Gaskonstante R ist definiert:

$$R = \frac{V_0 \cdot P_0}{T_0}$$

Daraus folgt:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{oder} \quad V = n R \cdot \frac{T}{P} = c \cdot \frac{T}{P}$$

3.2.2 Triebkraft chemischer Reaktionen



- Exotherme Reaktionen laufen freiwillig ab (gegebenenfalls nach Aktivierungsenergie)
- Endotherme Reaktionen laufen nur unter Energiezufuhr ab

3.2.3 Hauptsätze der Thermodynamik

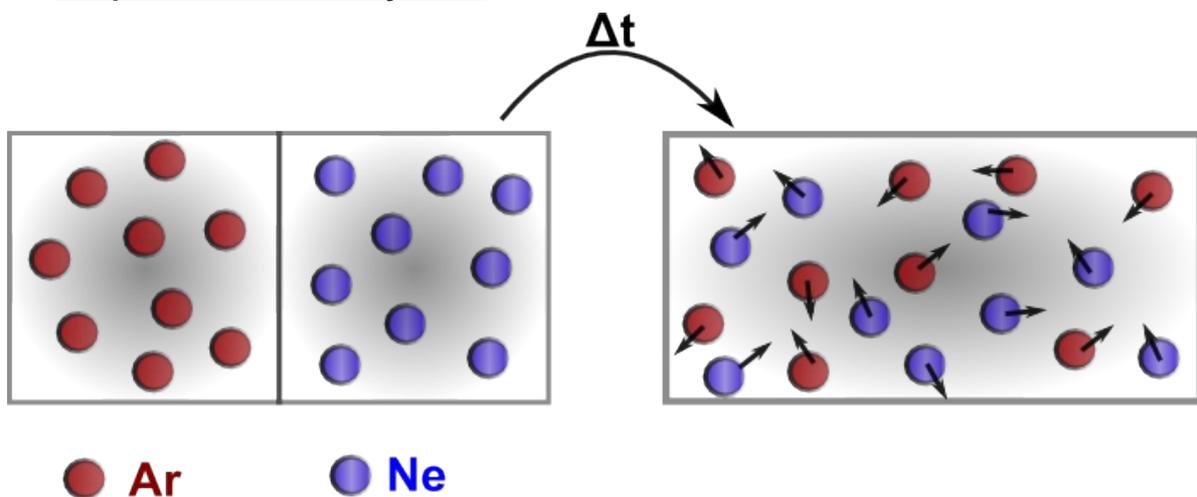
1. Hauptsatz der Thermodynamik

- ◆ Energie kann nur von einer Form in eine andere umgewandelt werden. Sie kann weder erzeugt noch vernichtet werden
- ◆ Bsp.:



ΔH : Reaktionswärme / Reaktionsenthalpie

2. Hauptsatz der Thermodynamik



- Die Entropie („Unordnung“) des Universums strebt einem Maximum zu:
 - ◆ Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung eines Systems.
 - ◆ Bei einer spontanen Zustandsänderung vergrößert sich die Entropie. Freiwillig stellt sich immer nur ein Zustand höherer Unordnung ein.

$$\Delta S_{Ges} = \Delta S_{System} + \Delta S_{Umgebung} \quad S = \text{Entropie}$$

3.2.4 Verlauf chemischer Reaktionen

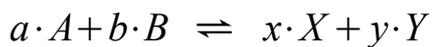
3.2.4.1 GIBBS-HELMHOLDTSCHES Gleichung

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

H: Enthalpie
S: Entropie
G: Freie Energie
T: Temperatur

- $\Delta G < 0$: Reaktion läuft freiwillig ab
 - $\Delta G > 0$: Reaktion läuft nicht freiwillig ab
 - $\Delta G = 0$: Reaktion befindet sich im Gleichgewicht
-
- ➔ $\Delta G < 0$: exergonische Reaktion
 - ➔ $\Delta G > 0$: endergonische Reaktion

3.2.4.2 Massenwirkungsgesetz (MWG)



Edukte

Produkte

a,b,x,y stöchiometrische Faktoren

- Anzahl der Reaktionen pro Zeiteinheit ergibt die Reaktionsgeschwindigkeit.
- Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Teilchenzahl beider Reaktionspartner im Volumen des Reaktionsgefäßes ab.

◆ $v_{\text{Reaktionsgeschwindigkeit}} \sim c_{\text{Edukte}}^e \cdot c_{\text{Produkte}}^p$

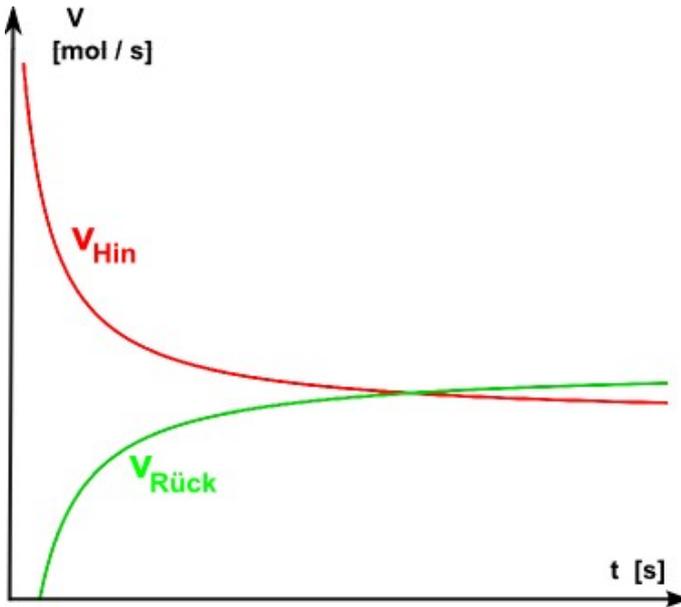
◆ $v_{\text{Hin}} [\text{mol/s}] = K_{\text{Hin}} \cdot C_A^a \cdot C_B^b$

K_{Hin} : Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion

◆ $v_{\text{Rück}} [\text{mol/s}] = K_{\text{Rück}} \cdot C_X^x \cdot C_Y^y$

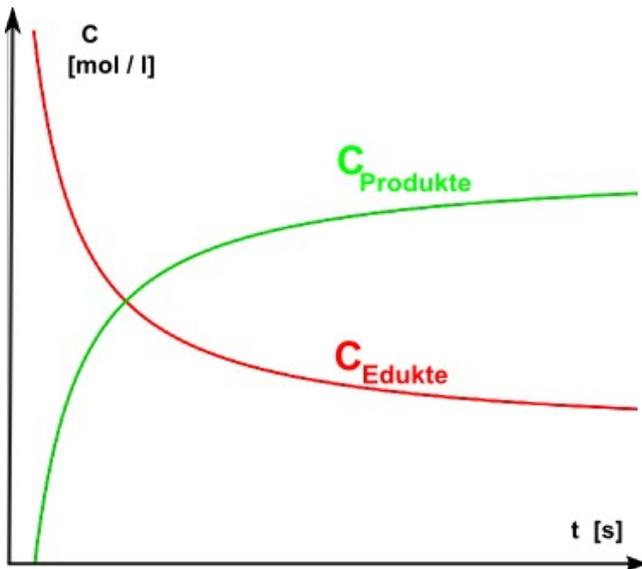
$K_{\text{Rück}}$: Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion

➤ Chemisches Gleichgewicht existiert dann, wenn $v_{Hin} = v_{Rück}$ ist:



$v_{hin} = v_{rück} \Rightarrow$ chemisches Gleichgewicht

➤ Dynamisches Gleichgewicht



\Rightarrow dynamisches Gleichgewicht

$$v_{Hin} = v_{Rück}$$

$$K_{Hin} \cdot C_A^a \cdot C_B^b = K_{Rück} \cdot C_X^x \cdot C_Y^y$$

$$\rightarrow K_C = \frac{K_{Hin}}{K_{Rück}} = \frac{C_X^x \cdot C_Y^y}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad \Rightarrow \text{Massenwirkungsgesetz}$$

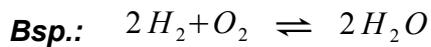
alternative Formulierung:

$$K_C = \frac{[X]^x \cdot [Y]^y}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

- die Gleichgewichtskonstante K ist temperaturabhängig
- die Gleichgewichtskonstante K ist unabhängig von:
 - ◆ der Stoffmenge
 - ◆ der An- / Abwesenheit eines Katalysators

3.2.4.3 Lage des chemischen Gleichgewichtskonstante

- $K \gg 1$: Gleichgewicht liegt auf der Seite der Produkte; $\Delta G \ll 0$



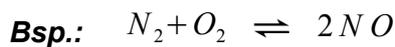
$$\Delta G = -228,6 \text{ kJ/mol} \quad , \quad K \approx 10^{80}$$

- $K \approx 1$: echtes, stabiles Gleichgewicht ; $\Delta G \approx 0$



$$\Delta G \approx 0 \quad , \quad K = 0,0218$$

- $K \ll 1$: Gleichgewicht liegt auf der Seite der Edukte ; $\Delta G \gg 0$



$$\Delta G = +86,7 \text{ kJ/mol} \quad , \quad K \approx 10^{-31}$$

$$K_p = \frac{P_X^x \cdot P_Y^y}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

K_p : Gleichgewichtskonstante bezogen auf Partialdrücke

$$K_p = k_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta u}$$

Δu : Differenz der stochiometrischen Faktoren

Anm.: Zu K_p siehe Kapitel 3.2.1. (ideales Gasgesetz).

3.2.4.4 Verschiebung der Gleichgewichtslage

➤ Prinzip des kleinsten Zwanges / Prinzip von CHATELIER und BRAUN:

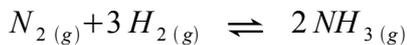
→ Ein im Gleichgewicht befindliches System weicht einem Zwang aus und es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein.

Gleichgewichtsreaktion:



$$K_p = \frac{p(NH_3)^2}{p(H_2) \cdot p(N_2)^3}$$

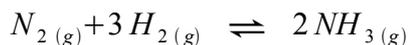
Änderung der Konzentration:



Konzentrationserhöhung → Konzentrationserniedrigung

- ◆ Konzentrationserhöhung auf der Seite der Edukte → mehr NH_3
- ◆ Konzentrationserniedrigung auf der Seite der Produkte → mehr NH_3

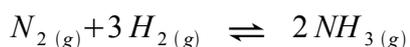
Änderung des Drucks:



Druckerhöhung → Druckerniedrigung

- ◆ Druckerhöhung auf der Seite der Edukte → mehr NH_3
- ◆ Druckerniedrigung auf der Seite der Produkte → mehr NH_3

Änderung der Temperatur:



Temperaturerniedrigung → Temperaturerhöhung

- ◆ Temperaturerniedrigung auf der Seite der Edukte → mehr NH_3
- ◆ Temperaturerhöhung auf der Seite der Produkte → mehr NH_3

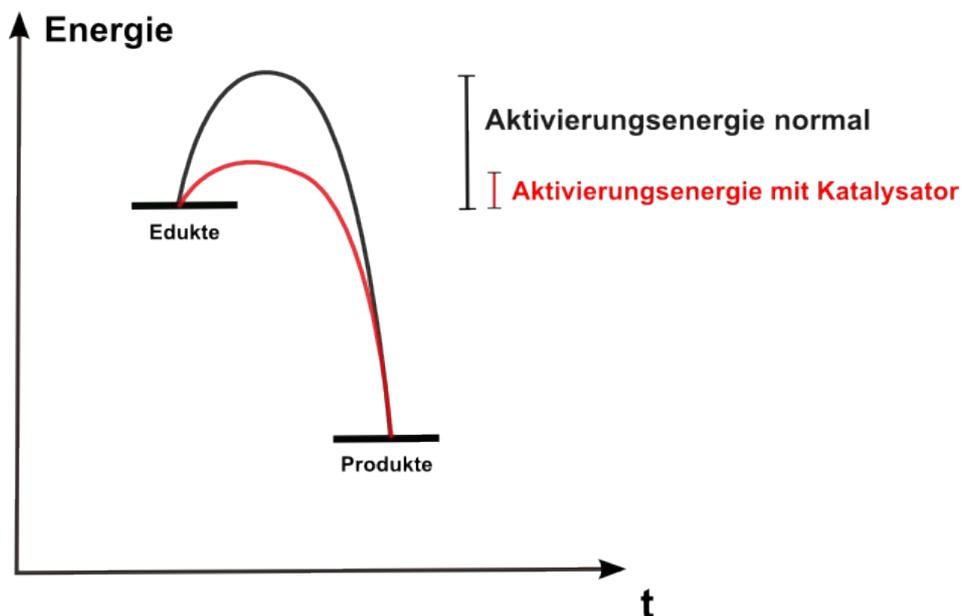
3.2.4.5 Metastabile Systeme

- Die Gleichgewichtskonstante K sagt nur etwas über die Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewicht aus, nicht aber etwas darüber, wie schnell sich ein Gleichgewicht einstellt.
- Ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein, bezeichnet man das System als metastabil.



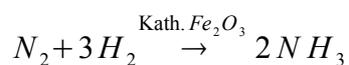
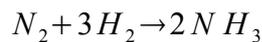
→ metastabile Systeme sind kinetisch gehemmt

- Die kinetische Hemmung kann durch Aktivierung (Licht, Strom, Wärme) aufgehoben werden.
- Die Aktivierungsenergie kann durch Zugabe eines Katalysators herabgesetzt werden



→ Katalysatoren sind Stoffe, die den Reaktionsmechanismus verändern, aber die in der Bruttoreaktion nicht auftreten, da sie in der Reaktion weder verbraucht noch erzeugt werden.

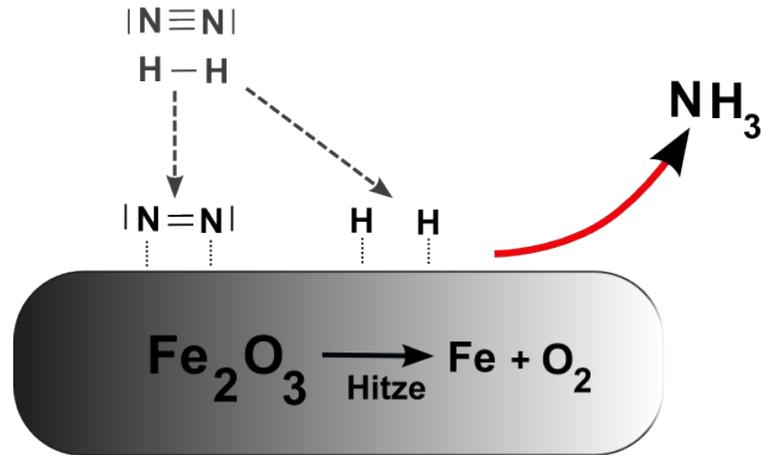
Bsp: Ammoniak



Funktionsweise des Katalysators im Ammoniakhochofen:

Durch Wechselwirkungen mit dem Eisenoxid Fe_2O_3 , werden die Molekülverbindungen der O_2 und N_2 Atome geschwächt und können leichter gebrochen werden und damit besser die Reaktion zu NH_3 eingehen.

Hierbei ist es egal, ob man elementares Eisen oder Eisenoxid in den Hochofen schmelzt, da das Eisenoxid bei den Temperaturen im Hochofen sowieso reduziert wird.



→ Katalysatoren verändern nie die Gleichgewichtslage! Er verändert nur die Reaktionsgeschwindigkeit, meist indem er die Aktivierungsenergie heruntersetzt.

- *Homogene Katalyse*: die reagierenden Stoffe und der Katalysator liegen in der selben Phase vor
- *Heterogene Katalyse*: die reagierenden Stoffe und der Katalysator liegen nicht in der selben Phase vor

3.3 Säuren- und Basengleichgewicht

3.3.1 Säure-Base-Theorien

3.3.1.1 Arrhenius (1883):

➤ Säure: Wasserstoffverbindung, die in wässriger Lösung ein H^+ -Ion abgibt.
Bsp.: HCl , HF etc.

➤ Basen: Hydroxylverbindung, die in wässriger Lösung OH^- -Ion abgibt.
Bsp.: $NaOH$, $Mg(OH)_2$ etc.

➤ Neutralisation:



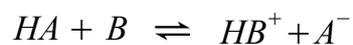
➔ Die Definition des Arrhenius ist auf H_2O als Lösungsmittel beschränkt.

3.3.1.2 Brönstedt (1923):

➤ Säuren sind Protonendonatoren $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

➤ Basen sind Protonenakzeptoren $H^+ + B \rightleftharpoons HB^+$

➤ Protolysegleichgewicht:

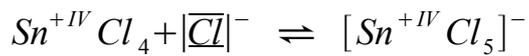
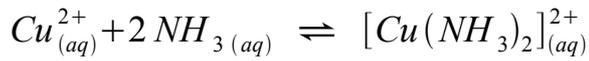
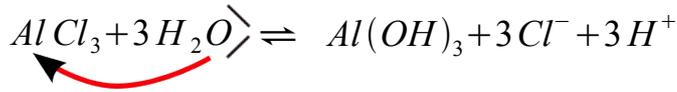


➤ Erweiterung:

- ◆ nicht wässrige Systeme
- ◆ Basen (z.B. NH_3)

3.3.1.3 Lewis (1923):

- Säuren sind Elektronenpaarakzeptoren
- Basen sind Elektronenpaardonatoren

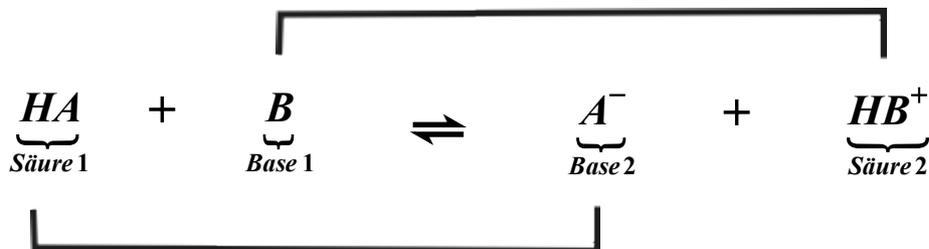


Versuch:

(Lösung in H_2O)

$NaCl$	Na_2CO_3	NH_4Cl	$Al(SO)_3$	$FeCl$
neutral	alkalisch	neutral	sauer	sauer

- Die Protonenabgabe durch eine Säure kann nur erfolgen, wenn eine Base (hier H_2O) zugegen ist, die das Proton bindet. Folgerichtig kann eine Protonenannahme durch eine Base nur dann erfolgen, wenn eine Säure zugegen ist, die das Proton abgibt.



➔ korrespondierende Säure- / Base-Paare

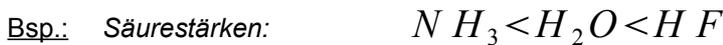
3.3.2 Abschätzen der Säurestärken von Verbindungen

3.3.2.1 Elementwasserstoffsäuren

1. Elektronegativität:

Je größer die Elektronegativität des Verbindungspartners des Wasserstoffs, desto stärker kann dieser das Elektron des Wasserstoffs binden. Dies führt nun dazu, dass das ionisierte H^+ aus der Verbindung leichter abgegeben werden kann, die Verbindung also eine starke Säure ist.

Daraus folgt: Je höher die Elektronegativität innerhalb einer Periode im PSE, desto stärkere Wasserstoffsäuren kann dieses Element bilden.



2. Bindungsabstand:

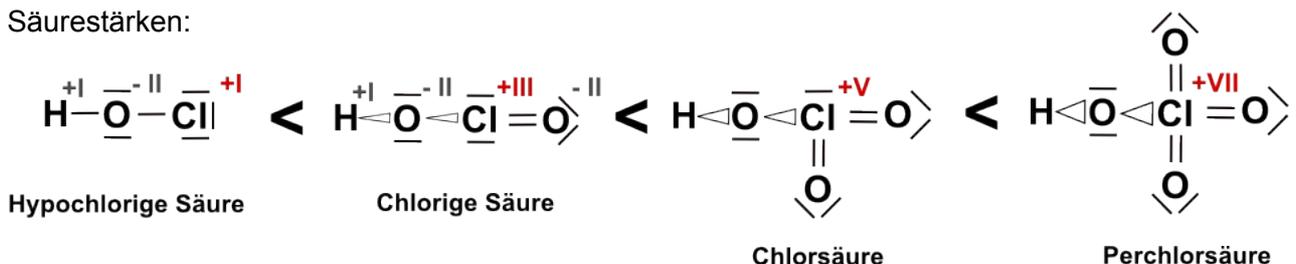
Innerhalb einer PSE-Gruppe (hier die Halogene) gilt: Je größer der Atomradius, desto größer auch die Säurestärke. Denn je größer ein Atom ist, desto größer ist auch seine Valenzelektronenwolke und daher ist diese auf einen größeren Raum verteilt und kann das H^+ nicht so gut binden. Daher geben die Elemente mit größeren Atomradien auch eher ein Proton ab, sind also stärkere Säuren.



3.3.2.2 Elementsauerstoffsäuren

Die Säurestärken von Elementsauerstoffsäuren nimmt zu, je mehr Sauerstoffatome um das Zentralatom (hier Cl) angelagert sind. Das kommt, da das Chloratom die Elektronen des Sauerstoffs der O-H-Bindung umso stärker anzieht, je höher seine Oxidationszahl ist. Dies führt wiederum dazu, dass in der der O-H-Bindung das Sauerstoffatom das Elektron des Wasserstoffs umso stärker anzieht und damit die Abspaltung des H^+ erleichtert.

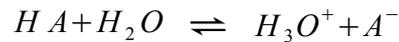
Säurestärken:



Anmerkung: Die Verteilung der Elektronenpaarbindungen (gekennzeichnet durch \triangleleft) sollen nur zur Veranschaulichung dienen und sind nicht chemisch korrekt

3.3.3 Berechnung von pH-Werten

Beispielreaktion:



Daraus können wir das Säuregleichgewicht bilden:

$$K_S = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}}$$

Nun gilt reaktionsbedingt, dass $C_{H_3O^+} = C_{A^-}$:

$$K_S = \frac{C_{H_3O^+}^2}{C_{HA}} \quad \rightarrow K_S \cdot C_{HA} = C_{H_3O^+}^2$$

Nun ist die Konzentration von HA gegeben durch $C_{HA} = C_0 - C_{H_3O^+}$:

$$\begin{aligned} \rightarrow K_S \cdot (C_0 - C_{H_3O^+}) &= C_{H_3O^+}^2 \\ \Leftrightarrow C_{H_3O^+}^2 + K_S \cdot C_{H_3O^+} - K_S \cdot C_0 &= 0 \end{aligned}$$

Daraus folgt für die Konzentration des $C_{H_3O^+}$:

$$C_{H_3O^+} = -\frac{K_S}{2} + \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S \cdot C_0}$$

→ Diese Gleichung gilt jedoch nur für nicht zu stark konzentrierte oder verdünnte Lösungen.

3.3.3.1 Standardlösungsmittel (Wasser)



$$K_C = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}^2} = 3,24 \cdot 10^{-18} \quad (\text{bei } 25^\circ)$$

Da die Gleichgewichtskonstante sehr klein ist, liegt das Gleichgewicht sehr stark auf der Seite des H_2O :

$$K_C \cdot C_{H_2O}^2 = C_{H_3O^+} \cdot C_{OH^-}$$

$$\mathbf{K_W} = C_{H_3O^+} \cdot C_{OH^-} \quad (\text{Ionenprodukt des Wassers})$$

$$\rightarrow K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2 = C_{H_3O^+}^2 = C_{OH^-}^2$$

$$\rightarrow C_{H_3O^+} = C_{OH^-} = \sqrt{K_W} = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

3.3.3.2 Definition des pH-Werts

➤ Begriff: „*potentia hydrogenii*“ (lat.)

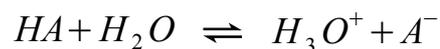
$$pH = -\lg (C_{H_3O^+})$$

$$(\rightarrow pOH = -\lg (C_{OH^-}))$$

pH = 7 -> neutrale Lösung
 pH < 7 -> saure Lösung
 pH > 7 -> basische / alkalische Lösung

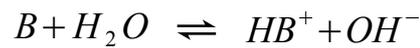
3.3.4 Säure-Base-Gleichgewichte

➤ Säuren:



$$\rightarrow K_C = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA} \cdot C_{H_2O}}$$

➤ Basen:



$$\rightarrow K_C = \frac{C_{HB^+} \cdot C_{OH^-}}{C_B \cdot C_{H_2O}}$$

➔ für nicht zu konzentrierte Lösungen gilt: C_{H_2O} konstant!

$$K_S = K_C \cdot C_{H_2O} = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}} \quad (\text{Säurenkonstante})$$

$$K_B = K_C \cdot C_{H_2O} = \frac{C_{HB^+} \cdot C_{OH^-}}{C_B} \quad (\text{Basenkonstante})$$

Es gilt zudem:

$$x \quad pK_S = -\lg K_S \quad pK_B = -\lg K_B$$

x Für Säure und korrespondierende Base:

$$K_S \cdot K_B = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}} \cdot \frac{C_{HB^+} \cdot C_{OH^-}}{C_B} = C_{H_3O^+} \cdot C_{OH^-} = K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2/l^2$$

(da $B = A^-$ und $HA = HB^+$)

$$x \quad pK_S + pK_B = -\lg \left[\frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}} \right] - \lg \left[\frac{C_{HB^+} \cdot C_{OH^-}}{C_B} \right] = -\lg \left[\frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}} \cdot \frac{C_{HB^+} \cdot C_{OH^-}}{C_B} \right]$$

$$= -\lg [C_{H_3O^+} \cdot C_{OH^-}] = -\lg [10^{-14} \text{ mol}^2/l^2] = 14$$

3.3.4.1 Unterteilung der Säurestärken und Säuren

- starke Säuren: $pK_S \leq 0$
- mittelstarke Säuren: $0 \leq pK_S \leq 4$
- schwache Säuren: $4 \leq pK_S$

3.3.4.1.1 Experimentelle Bestimmung von K_S/K_B :

- pH-Messung: Durch pH-Messung bekommt man die Konzentrationen von H_3O^+ und OH^- und kann diese dann in das MWG von K_S oder K_B einsetzen
- Leitfähigkeitsmessung
- kolligative Eigenschaften (z.B. Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckerniedrigung)
- Spektroskopische Messungen

3.3.4.1.2 Vereinfachung für starke Säuren:

- starke Säuren sind vollständig dissoziiert
- $pK_S < 0$, $pK_{S(\text{starke Säure})} < pK_{S(H_3O^+)}$

$$\rightarrow \boxed{C_{H_3O^+} = C_{0(\text{Säure})}}$$

Beispiel: (Salzsäure HCl)

$$M = \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

$10^{-1} M$	-> pH = 1
$10^{-2} M$	-> pH = 2
$10^{-3} M$	-> pH = 3
$10^{-4} M$	-> pH = 4
$10^{-5} M$	-> pH = 5
$10^{-8} M$	-> pH = 8

nicht alkalisch !!!

- ➔ hier können wir die Autoprotolyse des Wassers nicht mehr vernachlässigen, da die Konzentration der Säure sehr klein ist.

3.3.4.1.3 Vereinfachung für schwache Säuren:

- schwache Säuren sind so schwach dissoziiert, dass man sagen kann:

$$\rightarrow C_{0(HA)} \approx C_{HA}$$

- Daraus folgt als Massenwirkungsgesetz:

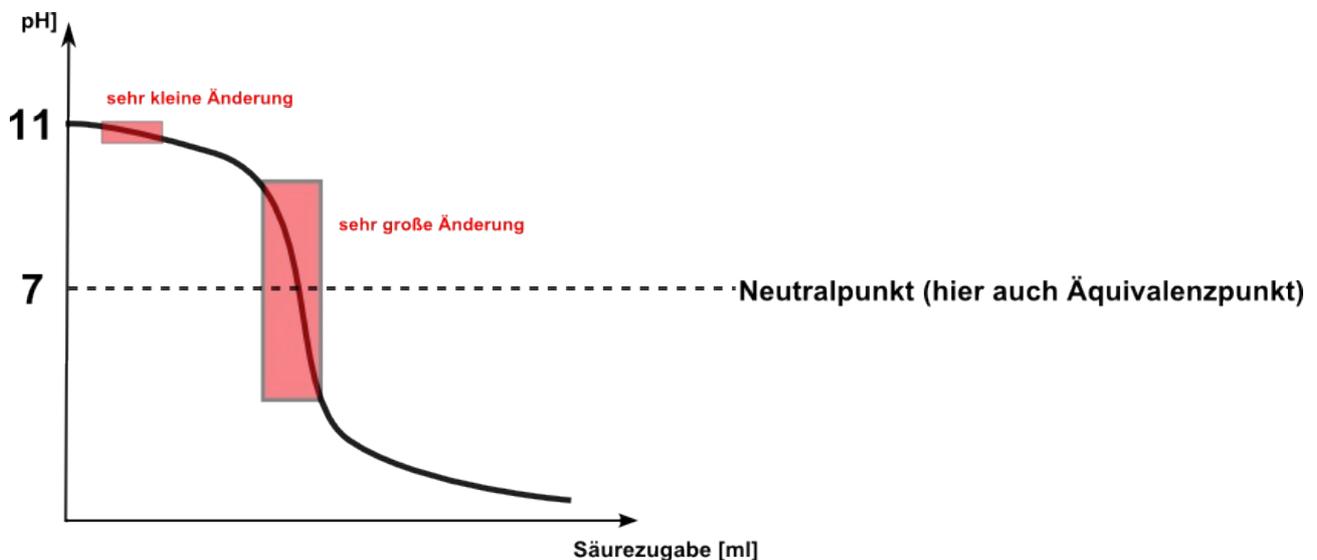
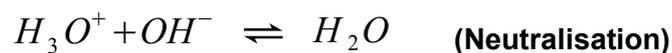
$$K_S = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}} = \frac{C_{H_3O^+}^2}{C_{HA}}$$

$$\rightarrow K_S \cdot C_{HA} \approx K_S \cdot C_{0(HA)} = C_{H_3O^+}^2$$

$$\Leftrightarrow C_{H_3O^+} = \sqrt{K_S \cdot C_{0(HA)}}$$

3.3.4.2 Versuch (Bestimmung von Säuren- / Basenkonzentrationen)

- Vorlage $NaOH$: Titration mit HCl [0,1M]



3.3.4.3 Allgemeine Berechnung von pH-Werten (inkl. großer Verdünnungen)

1.) **Massenwirkungsgesetz:**

$$K_S = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}}$$

2.) **Massenerhaltung:**

$$C_0 = C_{HA} + C_{A^-}$$

3.) **Elektronenneutralität:**

$$C_{H_3O^+} = C_{OH^-} + C_{A^-}$$

4.) **Ionenprodukt des Wassers:**

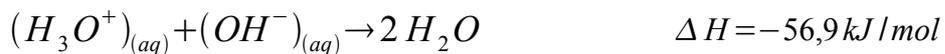
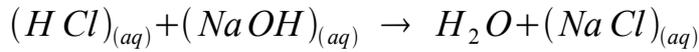
$$K_W = C_{OH^-} \cdot C_{H_3O^+}$$

→ Gleichung 3. Grades in $C_{H_3O^+}$:

$$C_{H_3O^+}^3 + K_S \cdot C_{H_3O^+}^2 - (K_W + K_S \cdot C_0) \cdot C_{H_3O^+} - K_W \cdot K_S = 0$$

3.3.4.4 Neutralisation

- Eine Neutralisation ist die Reaktion von äquivalenten Mengen Säure und Base zu Wasser und dem entsprechenden Salz.

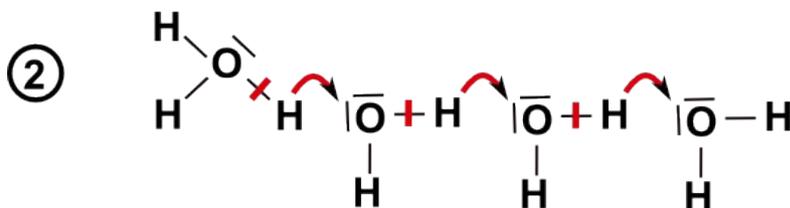
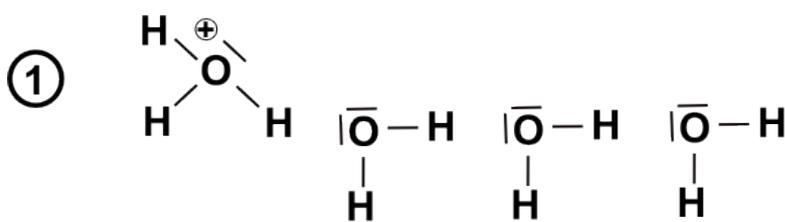


➔ Die Neutralisation ist eine exotherme Reaktion

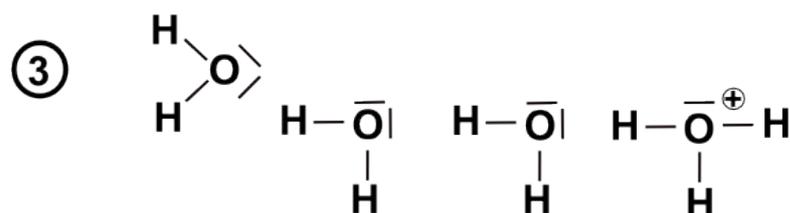
- Die Neutralisation ist zudem abhängig von der Temperatur des Wassers:

T [°C]	0	25	50	100
$K_w = C_{H_3O^+} \cdot C_{OH^-}$	$10^{-14,93}$	$10^{-13,98}$	$10^{-13,25}$	$10^{-12,24}$
PH (neutral)	7,46	6,99	6,62	6,12

3.3.4.5 Autoprotolyse:



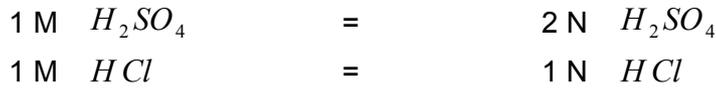
**Autoprotolyse
des Wassers**



3.3.4.6 Normalität / Molarität

- Molarität (auch Stoffmengenkonzentration) ist der Quotient aus Stoffmenge pro Liter.
- Normalität: Gibt an, wie viele H_3O^+ bzw. OH^- ein Äquivalent eines Teilchens liefert.

→ Bsp.:



Molarität

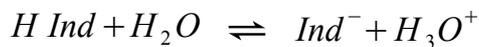
Normalität

→ Bsp.: Normalität = 2 Molarität -> 2 = Wertigkeit der Base/Säure

3.3.4.7 Bestimmung des Äquivalenzpunktes

1.) Verwendung von Säure / Base - Indikatoren

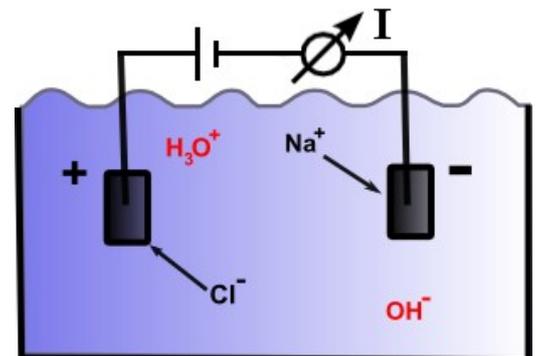
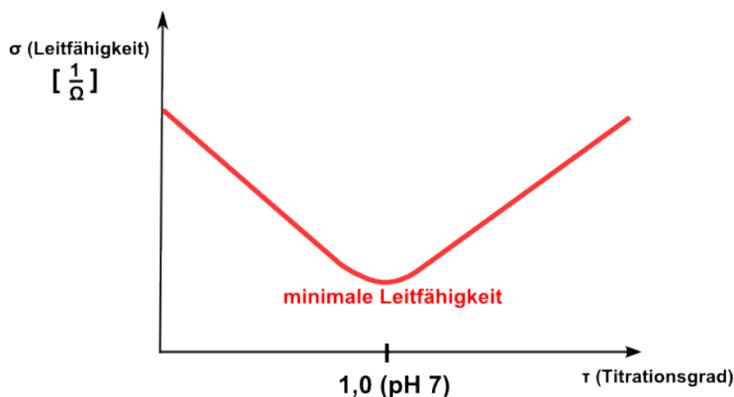
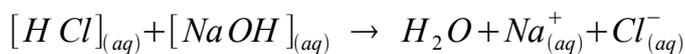
- Indikatoren zeigen Äquivalenzpunkt (i.d. Regel) durch Farbwechsel an.
- Indikatoren sind selbst Säuren bzw. Basen:



$$\rightarrow K_{H \text{ Ind}} = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{\text{Ind}^-}}{C_{H \text{ Ind}}}$$

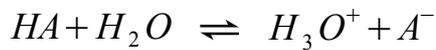
2.) Bestimmung elektrochemischer Potentiale mit der Glaselektrode

3.) Bestimmung der Ionenleitfähigkeit



3.3.4.8 Puffersysteme

- Pufferlösungen sind Lösungen schwacher Säuren und ihrer korrespondierenden Basen (bzw. schwacher Basen und ihrer korrespondierenden Säuren), die bei Zugabe von anderen Säuren und Basen schwacher Konzentrationen den pH-Wert annähernd konstant halten.



$$\rightarrow K_S = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{A^-}}{C_{HA}} \quad \rightarrow C_{H_3O^+} = K_S \cdot \frac{C_{HA}}{C_{A^-}} \quad (*)$$

- ◆ HA ist eine schwache Säure, d.h. kaum dissoziiert:

$$C_{HA} \approx C_0(HA)$$

- ◆ A^- ist eine schwache Base, d.h. kaum dissoziiert:

$$C_{A^-} \approx C_0(A^-)$$

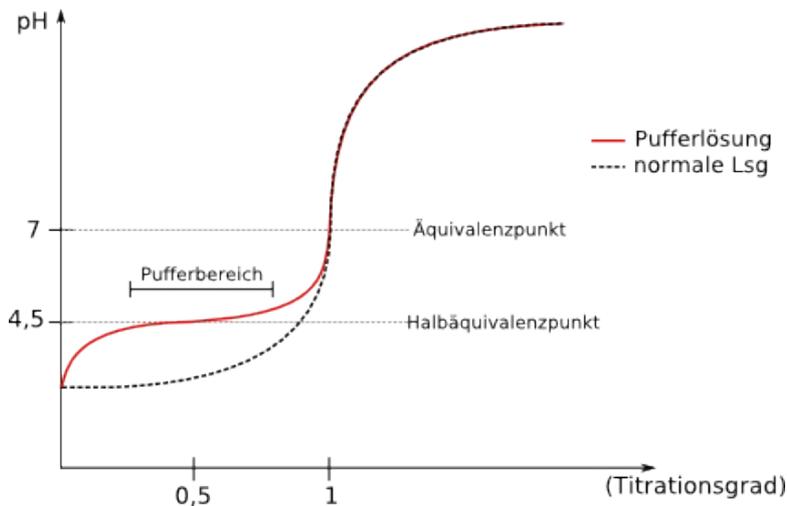
➔ Daraus folgt für (*):

$$C_{H_3O^+} = K_S \cdot \frac{C_0(HA)}{C_0(A^-)} \quad \cdot -\lg$$

$$\rightarrow pH = pK_S + \lg \frac{C_0(A^-)}{C_0(HA)} \quad \rightarrow \text{Gleichung von HENDERSON – HASSELBALCH}$$

- Bei gleichen Konzentrationen der Säure und ihrer korrespondierenden Base stellt sich genau der pK_S Wert ein, da $\lg 1 = 0$ ist.

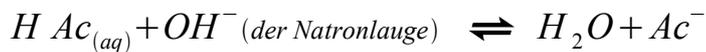
3.3.4.8.1 Titrationskurve für Puffersysteme (z.B. Essigsäure und Natriumacetat):



„Titration von Essigsäurepuffer-system mit Natronlauge“

(der Titrationsgrad ist das Verhältnis der Stoffmenge von Hydroxid- (OH-) und Hydroniumion (H₃O⁺) in der Lösung bezogen auf die zugesetzte Menge. Hier gilt also: je höher der Titrationsgrad, desto mehr Na(OH) wird hinzu gegeben)

Neutralisationsreaktion:

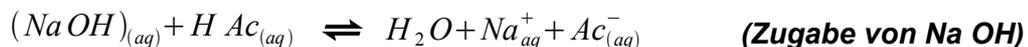
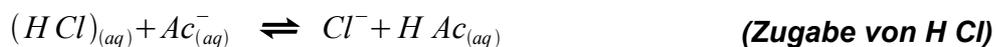


Am Halbäquivalenzpunkt liegen äquivalente / gleiche Mengen HAc und Ac^{-} vor:

→ **Pufferpunkt**

Die durch die Natronlauge entstandenen OH^{-} reagieren mit der Essigsäure zu Wasser und dem zugehörigen Acetat-Ion. Dadurch wird die Natronlauge „neutralisiert“. Dasselbe könnten wir nun mit der Zugabe einer Säure machen. Hier würden nun die Acetat-Ionen mit dem abgegebenen H^{+} zu Wasser und Essigsäure reagieren.

Beispielreaktionen:



Am Pufferpunkt:

$$pH = pK_S + \lg \frac{C_{Base}}{C_{Säure}} \quad \text{am Pufferpunkt: } C_{Säure} = C_{Base}$$

$$pH_{\text{Pufferpunkt}} = pK_S + \lg 1 = pK_A + 0 = pK_S$$

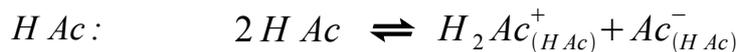
3.3.4.8.2 verschiedene Puffersysteme:

$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	$pH \approx 2$	} am Pufferpunkt
HAc/Ac^-	$pH = 4,75$	
H_2CO_3/HCO_3^-	$pH = 6,5$	
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	$pH = 7,2$	
NH_4^+/NH_3	$pH = 9,25$	
HCO_3^-/CO_3^{2-}	$pH = 10,4$	

Anmerkung 1: Auch im Blut gibt es ein Puffersystem, das den pH-Wert konstant hält. Dieser „Blutpuffer“ enthält u.a. H_2CO_3/HCO_3^- .

Anmerkung 2: Um den pK_s Wert von „schwachen Säuren“ zu bekommen, muss man nur äquivalente Mengen der Säure und ihrer korrespondierenden Base in Wasser geben.
Dies funktioniert jedoch nur bei schwachen Säuren/Basen, da starke Säuren / Basen (fast) vollständig dissoziiert sind und somit keine Stoffe mehr in der Lösung sind, die als „Puffer“ dienen.

3.3.4.9 Autoprotolyse nicht-wässriger Lösungsmittel



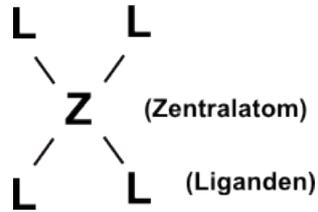
3.3.4.10 Supersäuren:

➤ um ein Vielfaches stärker sauer als konzentrierte Schwefelsäure (H_2SO_4)

<u>Säure</u>	<u>x-mal saurer als konz. H_2SO_4</u>
Dischwefelsäure ($H_2S_2O_7$)	10^{15}
Fluorschwefelsäure (HSO_3F)	10^{15}
Magische Säure ($[HSO_3F]_3SbF_5$)	$10^{21,5}$

3.4 Komplex-Gleichgewichte

- Komplex



- Zahl der Liganden wird durch die Koordinationszahl KZ angegeben.
- Ein Komplex steht im Gleichgewicht mit seinen konstituierenden Bestandteilen.

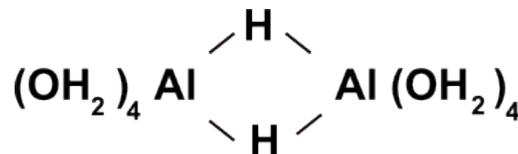


$$K_Q (\text{Dissotiationskonstante}) = \frac{C_Z \cdot C_L^n}{C_{Z L_n}}$$

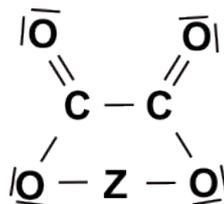
$$K_B = \frac{1}{K_Q} \quad K_B: \text{Bildungskonstante}$$

3.4.1 Bindungsverhältnisse im Komplexen

- das Zentralatom fungiert als Elektronenpaarakzeptor
- die Liganden fungieren als Elektronenpaardonator
- ➔ Bindung im Komplexen bezeichnet man als **koordinative Bindung**.
- ➔ Bindung im Komplexen ist elektrostatischer Natur und polarisiert.
- Bindung von Liganden zu mehr als einem Zentralatom



- Mehrfachkoordination eines Liganden an einem Zentralatom



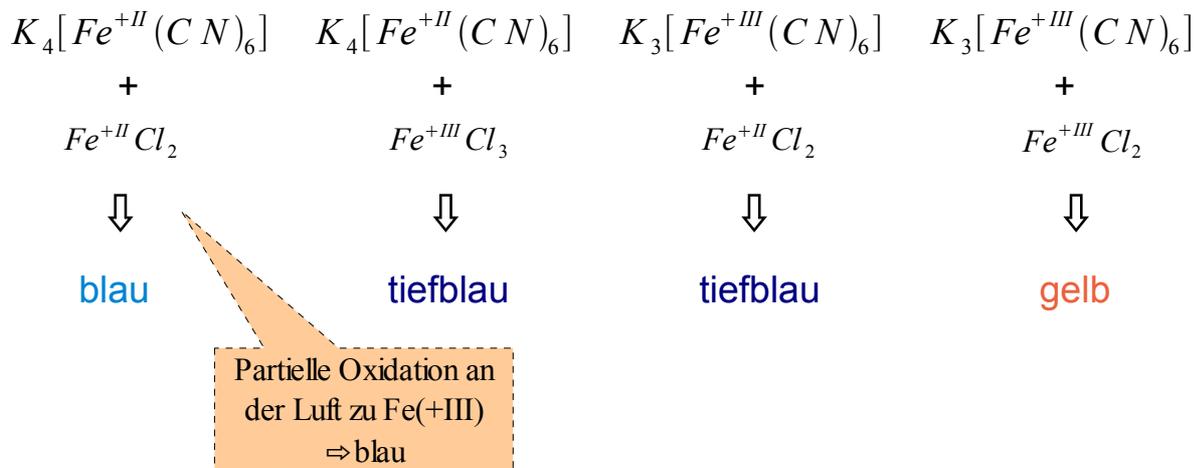
➔ **Chelatkomplex (hier mit zweizähligen Liganden)**

- ➔ Bestimmung von Komplexbildungskonstanten / komplexometrische Titration: gebundene Liganden und ungebundene Liganden können unterschiedliche Farben aufweisen.

3.4.2 Aufbau und Eigenschaften von Komplexen

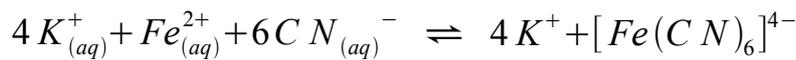
- ein Komplex besitzt andere chemisch-physikalische Eigenschaften als die isolierten Einzelkomponenten.

1.) Komplexionen zeigen häufig charakteristische Farben



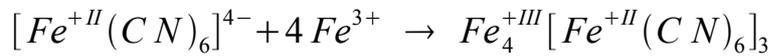
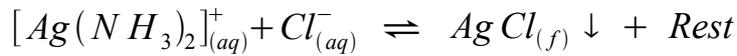
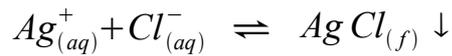
2.) Veränderung der elektrolytischen Eigenschaften

Bsp.:



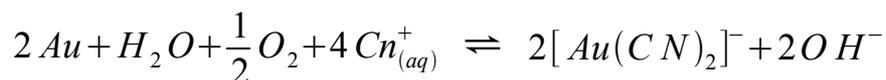
(Ionenleitfähigkeit ändert sich)

3.) Veränderung der Löslichkeit



→ Berliner Blau : ist blau, da sowohl Fe^{+II} als auch Fe^{+III} Ionen in der Verbindung vorkommen

4.) Veränderung von Redoxpotentialen



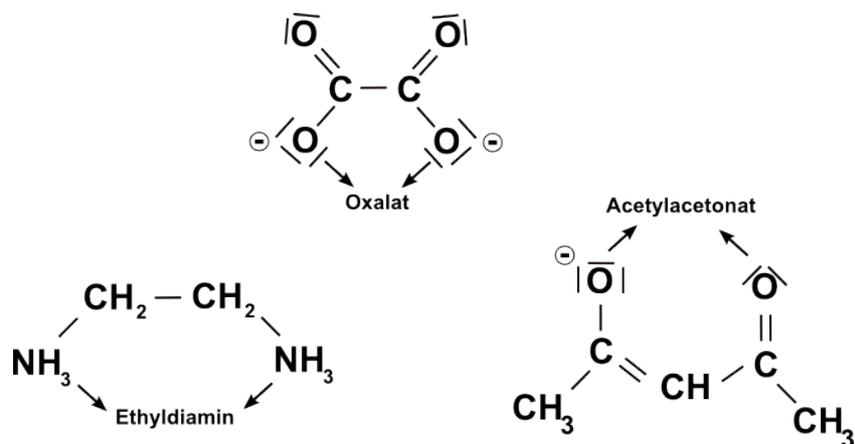
Cyanitlaugerei

Cyanit

3.4.3 Verschiedene Liganden

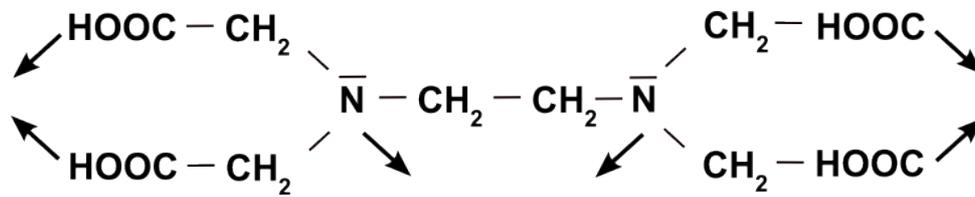
➤ *einzählige Liganden:* F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CO_3^{2-} , NH_3 , S^{2-} , CO , NO , NO_2 , N , ...

➤ *zweizählige Liganden:*

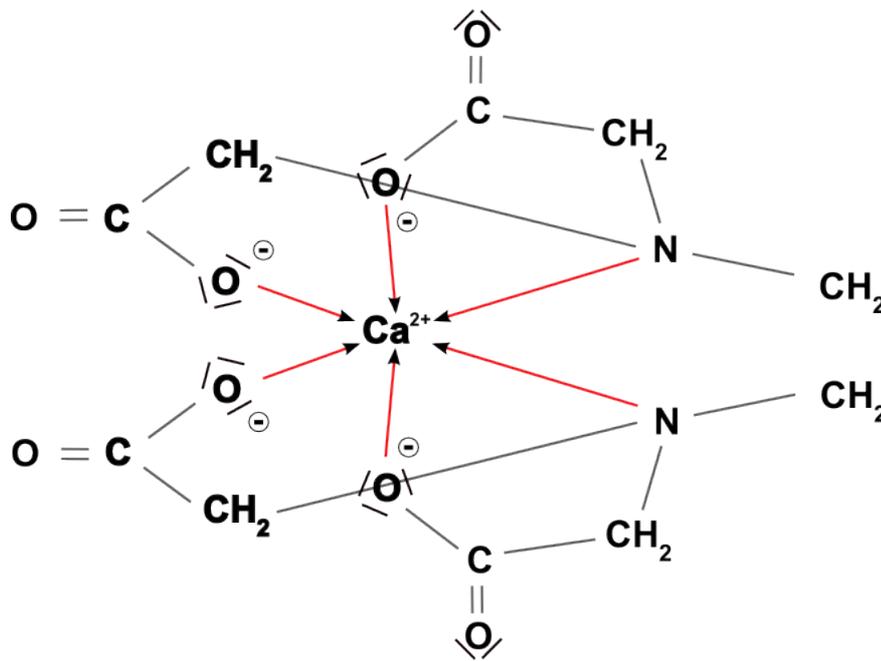


➤ sechszählige Liganden:

→ EDTA \triangleq Ethyldiamintetraessigsäure



In Verbindung mit Ca:



3.4.4 Nomenklatur der Komplexverbindungen

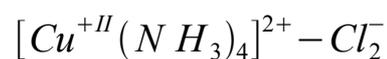
Kationischer Komplex:

Anzahl der Liganden	Ligand	Zentralteilchen	Oxidationszahl
---------------------	--------	-----------------	----------------

Di- ammin- silber- (I) chlorid



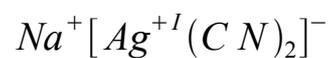
Tetra- ammin- kupfer- (II) chlorid



Anionische Komplexe:

Anzahl der Liganden	Ligand	Zentralteilchen	Endung - at	Oxidationszahl
---------------------	--------	-----------------	-------------	----------------

Natrium- di- Cyano- argent- at (I)



Anm: Negativ geladene Liganden (wie etwa Cyano) enden auf -o.

3.4.5 Besetzung der Orbitale des Komplexes

Die Elektronenpaare des Liganden füllen die Orbitale des Fe auf.

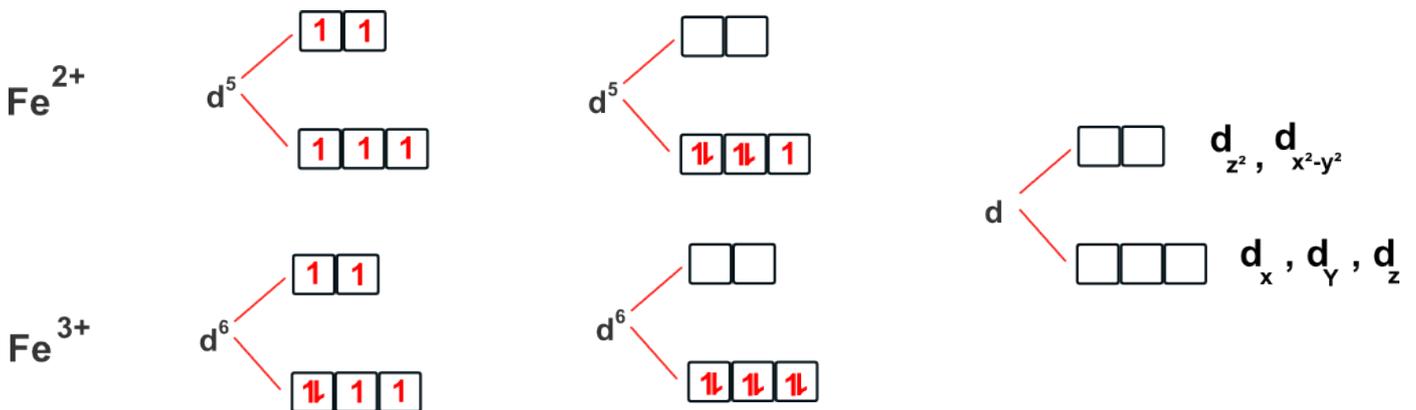
		s	d					p			
$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$	d^6	CN	1↓	1↓	1↓	CN	CN	CN	CN	CN	CN
$[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$	d^5	CN	1↓	1↓	1	CN	CN	CN	CN	CN	CN

- low-spin Komplexe
- Durchdringungskomplex

		s	d					p		
$[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	d^6		1↓	1	1	1	1			
$[Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+}$	d^5		1	1	1	1	1			

- high-spin Komplexe
- Anlagerungskomplex

3.4.5.1 Erörterung zu high-spin und low-spin



high-spin Komplex: die Elektronen liegen hauptsächlich ungepaart vor --> HUND'sche Regel wird beachtet.

low-spin Komplex: die Elektronen liegen hauptsächlich gepaart vor --> HUND'sche Regel wird nicht beachtet.

3.4.6 Komplexisomerie

Isomere:

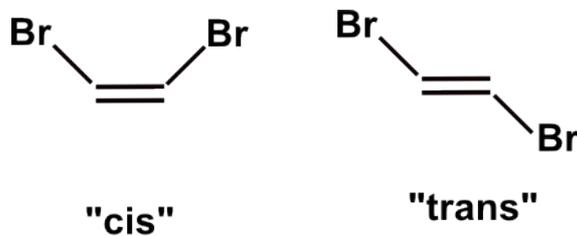
Isomere sind Verbindungen gleicher Summenformel, aber unterschiedlichem Aufbau. Sie unterscheiden sich häufig in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften.

➤ Stereoisomerie:

Hier gibt es 2 mögliche Fälle, sodass die beiden Liganden (hier Br bzw. Cl) entweder beieinander an der gleichen Seite („cis“) oder an gegenüberliegenden Seiten („trans“)liegen.

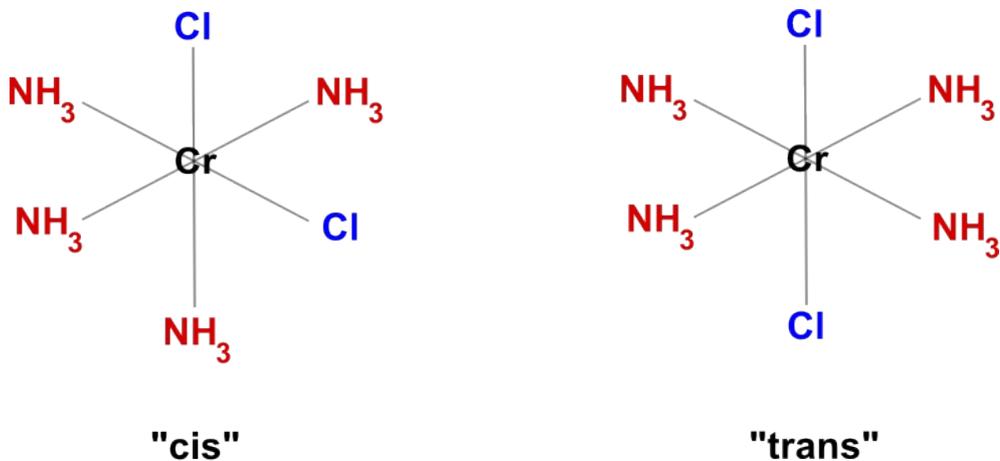
Bsp.:

→ organische Chemie



-isomer

→ anorganische Chemie



-isomer

3.5 Heterogene Gleichgewichte

- **Phase:** Stoff oder Stoffgemisch, das als homogener Teil der Materie durch eine Trennfläche (Phasengrenze) von anderen Phasen getrennt ist. Phasen können chemisch einheitlich oder nicht einheitlich sein (Mischphase).

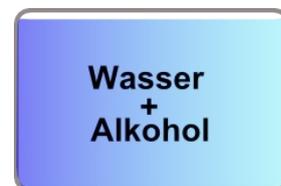
Bsp. Phase:

Ether und Wasser

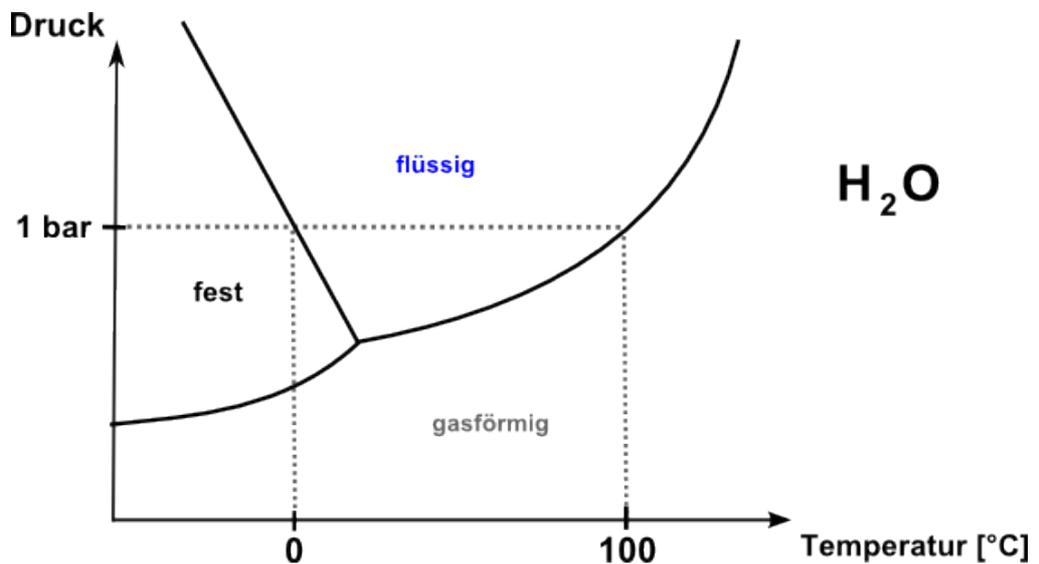


Bsp. Mischphase:

Wasser und Alkohol

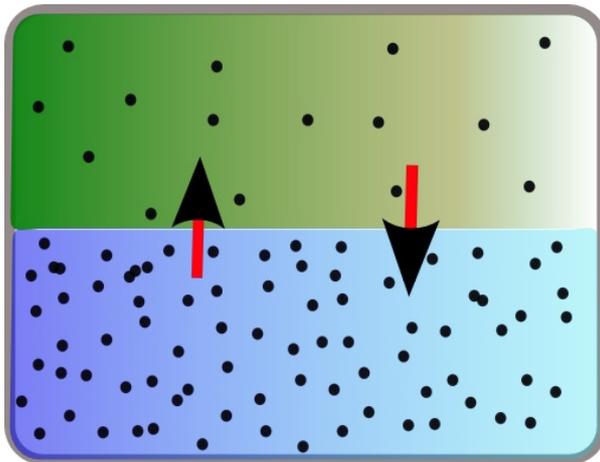


- Zustandsdiagramm (Phasendiagramm):



- heterogene Systeme: bestehend aus zwei oder mehreren Phasen
- homogene Systeme: bestehend aus einer Phase

3.5.1 Verteilungsgleichgewichte in heterogenen Systemen

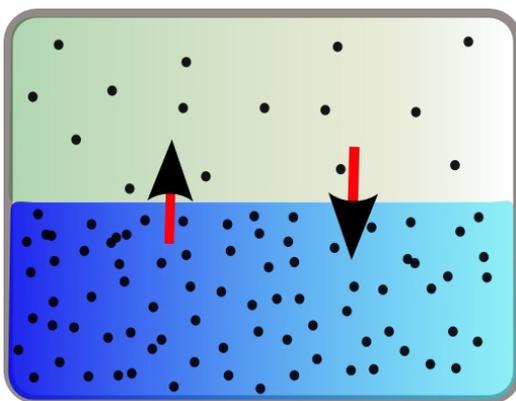


Flüssigphase I
Flüssigphase II
gelöster Stoff

$$K_C = \frac{C_A}{C_B}$$

→ **NERNST'sches Verteilungsgesetz:** Das Verhältnis der Konzentrationen eines sich zwischen zwei Phasen verteilenden Stoffes ist konstant K_C .

3.5.2 Verteilungsgleichgewichte zw. Flüssig- und Gasphase

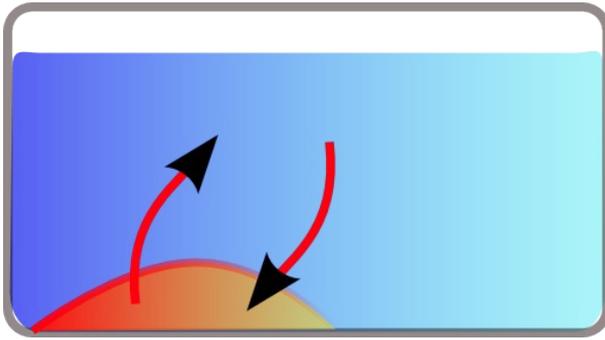


Gasphase
Flüssigphase
gelöster Stoff

$$K_C = \frac{C_{\text{gelöstes Gas in der Flüssigphase}}}{P_{\text{Partialdruck der Gasphase}}}$$

– **HENRY'sches Verteilungsgesetz:** Die Konzentration eines Gases in einer Flüssigkeit ist dem Druck des Gases über der Flüssigkeit proportional.

3.5.3 Verteilungsgleichgewicht zw. Flüssig- und Festphase (Lösungsgleichgewichte)

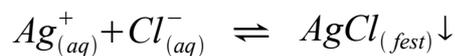


Flüssigphase

Feststoff

- die Lösung eines Stoffes über dem festen Bodenkörper dieses Stoffes ist immer gesättigt
- Die Konzentration eines Stoffes in einer gesättigten Lösung bezeichnet man als Sättigungskonzentration oder Löslichkeit des Stoffes

Reaktionsgleichung:



$$\rightarrow K_C = \frac{C_{\text{Ag}^{+}} \cdot C_{\text{Cl}^{-}}}{C_{\text{AgCl}}}$$

Man kann nun sagen, dass $C_{\text{AgCl}} \approx \text{konstant}$:

$$\rightarrow K_L = K_C \cdot C_{\text{AgCl}} = C_{\text{Ag}^{+}} \cdot C_{\text{Cl}^{-}}$$

K_L : Löslichkeitskonstante

Aus der Reaktionsgleichung ergibt sich $C_{\text{Cl}^{-}} = C_{\text{Ag}^{+}}$:

$$\rightarrow K_L = C_{\text{Ag}^{+}} \cdot C_{\text{Cl}^{-}} = C_{\text{Ag}^{+}}^2 = C_{\text{Cl}^{-}}^2 = C_S^2$$

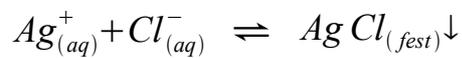
$$C_{\text{Ag}^{+}} = C_{\text{Cl}^{-}} = C_S = \sqrt{K_L}$$

→ C_S ist hierbei die „Sättigungskonzentration“ des Stoffes.

3.5.4 Zusammenhang zwischen C_S und K_C

$$C_S = \sqrt[m+n]{K_C \frac{(K_n A_m)}{m^m \cdot n^n}}$$

3.5.5 Einfluss / Verschiebung von Löslichkeitsgleichgewichten



Wenn wir nun das Gleichgewicht zugunsten einer Seite verschieben möchten, können wir folgendes tun:

- ◆ Durch Zugabe von $NaCl$ führt dazu, dass sich die Cl^- -Konzentration auf der Lösung erhöht und somit mehr $AgCl$ gebildet wird.
- ◆ Durch Entnahme von Ag^+ Ionen (Beispielsweise durch Komplexieren durch Zugabe von Ammoniak zu $[Ag(NH_3)_2]$) wird das Gleichgewicht zugunsten der linken Seite verschoben.

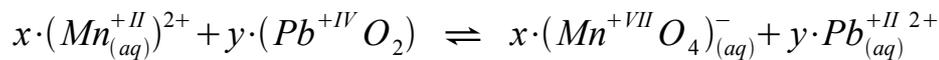
3.6 Redoxreaktionen

- Eine Redoxreaktion ist mit einer Änderung von Oxidationsstufen vorhanden!
 - ➔ Oxidation ist Abgabe von Elektronen
 - ➔ Reduktion ist Aufnahme von Elektronen

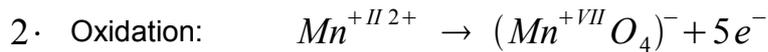
3.6.1 Einrichten von Redoxgleichungen

- (1) Zerlegung der Reaktionsgleichung in 2 Teilgleichungen (Oxidation / Reduktion)
- (2) Ausgleichen der Elektronenbilanz (-> kleinstes gemeinsames Vielfaches)
- (3) Ausgleichen der Ionenladungen (Gesamtladungsbilanz)
- (4) Stöchiometrie einrichten (Anzahl der beteiligten Atome müssen gleich sein)

Bsp.:

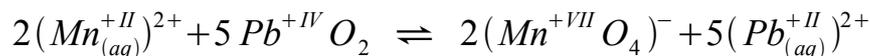


1) Aufstellen der 2 Teilgleichungen:



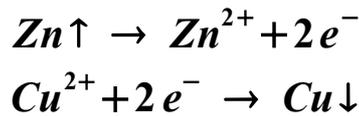
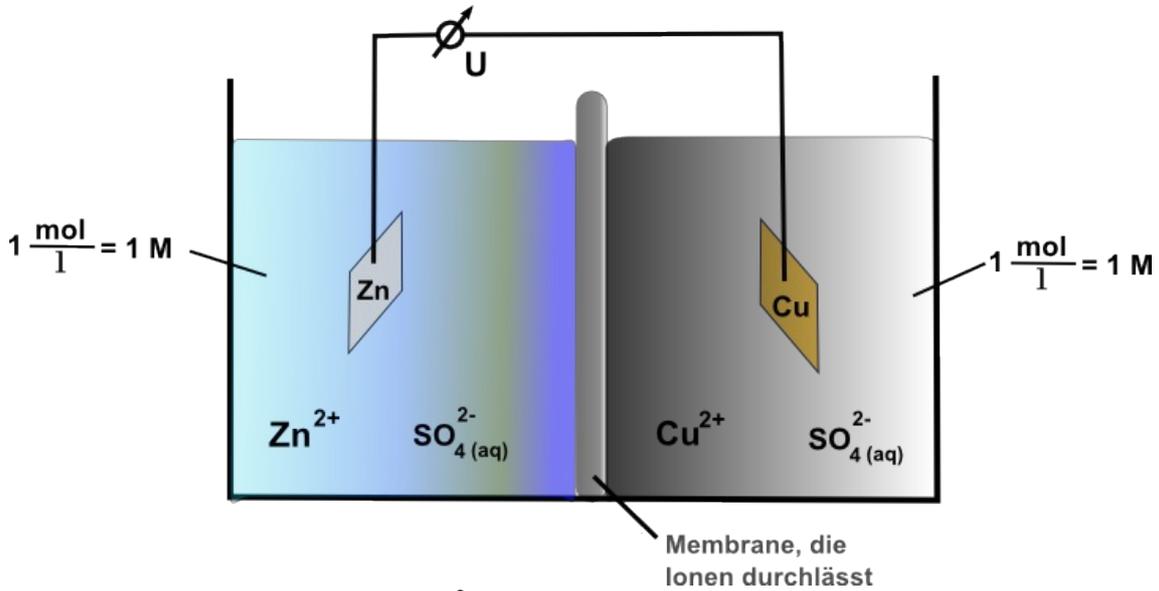
2.) Ausgleichen der Elektronenbilanz:

Wie in den beiden Teilgleichungen zu sehen, ist das kleinste gemeinsame Vielfache der Elektronenbilanz 10. Somit muss es 5PbO_2 und 2Mn in der Reaktion geben:



3.7 Das elektrochemische Potential

Aufbau eines galvanischen Elements

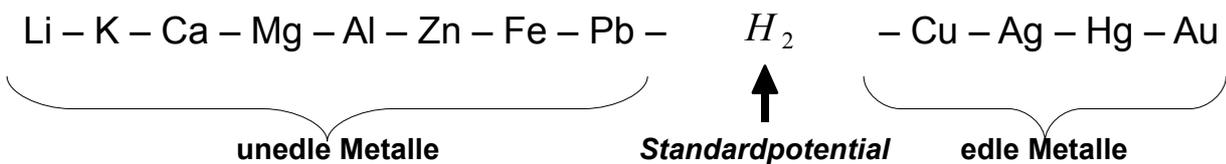


Es gilt: Je edler das zu reduzierende Metall und je unedler das zu oxidierende Element, desto größer wird die zu messende Spannung.

Def: Elektromotorische Kraft (EMK)

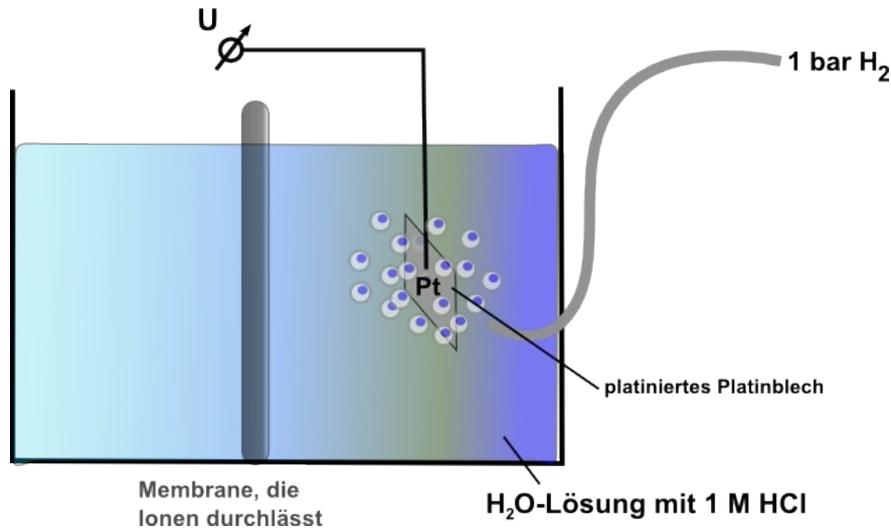
Die ohne Stromfluss gemessene Spannung eines galvanischen Elements bezeichnet man als „Elektromotorische Kraft“. Aufgrund dieser Potentialdifferenz (Spannung) kann eine galvanische Zelle Arbeit verrichten.

3.7.1 Elektrochemische Spannungsreihe



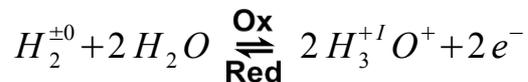
Die Potentiale der Elemente sind alle bezogen auf das Standardpotential des H_2 . Die Standardbedingungen sind: Raumtemperatur / 1 bar / 1 mol.

3.7.2 Die Normalwasserstoffelektrode (NHE)



Bei einer Normalwasserstoffelektrode handelt es sich um folgenden Aufbau. In einer Wasserlösung mit 1 M Chlorwasserstoff wird ein platinisiertes Platinblech gehalten (platinisiert, damit das Blech eine größere Oberfläche besitzt und sich bildendes H_2 -Gas besser abscheiden kann). Dieses wird mit Wasserstoffgas (Druck 1 bar) umspült. Dabei reagiert das Wasserstoffgas mit dem Wasser und bildet dabei unter Abgabe von Elektronen H_3O^+ -Ionen. Dies geschieht so lange bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat (denn das Platinblech lädt sich nun durch die Elektronen langsam negativ auf und die H_3O^+ -Ionen werden davon wieder angezogen und reduziert).

Reaktion:



Das Potential der NHE wird nun als Standardpotential definiert mit $E_0 = 0 V$. Das Potential einer beliebigen Elektrode kann man nun durch Anschluss an die NWE erhalten.

3.7.3 Konzentrationsabhängigkeit des elektrochemischen Potentials (NERNST'sche Gleichung)

➤ Für Nichtmetalle:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{C_{\text{oxidierter Stoff}}}{C_{\text{reduzierter Stoff}}} \right) = E_0 + 2,303 \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \lg \left(\frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{i}}} \right) = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \left(\frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{i}}} \right)$$

E : Potential

E_0 : Standardpotential

R : Universelle oder molare Gaskonstante

T : Temperatur (RT = 298 °K)

n : Anzahl der übertragenen Elektronen

F : Faraday-Konstante

Bsp.: $\text{Oxidierter Stoff} + n \cdot e^- \rightarrow \text{reduzierter Stoff}$

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \left(\frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}} \right)$$

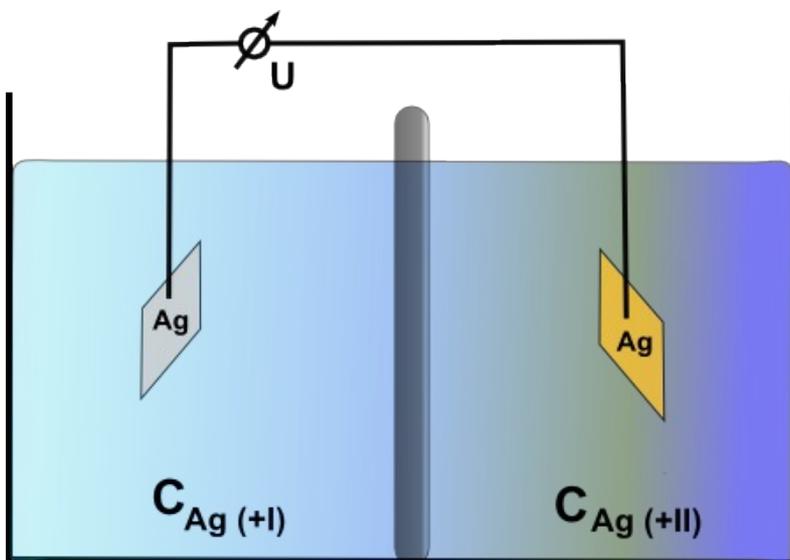
➤ für Metalle:

→ $C_{\text{Metall}} \approx \text{konstant}$

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg (C_{\text{M}^+})$$

3.7.4 Sonderfälle

3.7.4.1 Konzentrationsketten

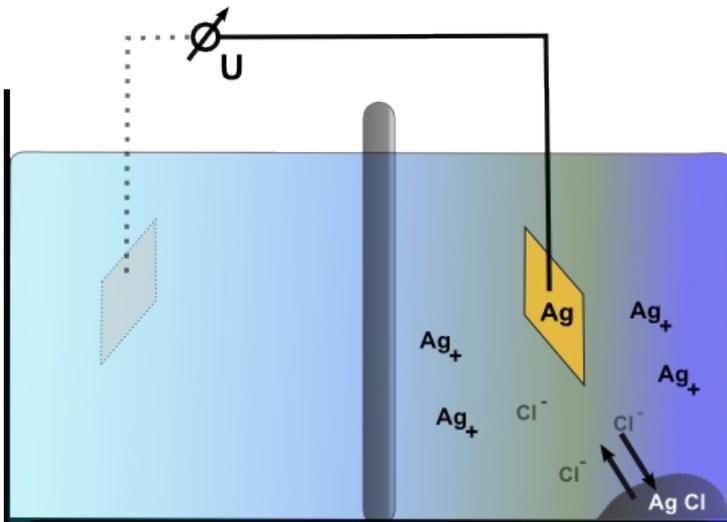


$$\Delta E = E_{\text{Ag}^{+I}} - E_{\text{Ag}^{+II}}$$

$$\rightarrow \Delta E = E_0 + 0,059 \cdot \lg C_{\text{Ag}^{+I}} - (E_0 + 0,059 \cdot \lg C_{\text{Ag}^{+II}})$$

$$\Delta E = 0,059 \cdot \lg \left(\frac{C_{\text{Ag}^{+I}}}{C_{\text{Ag}^{+II}}} \right)$$

3.7.4.2 Elektroden 2. Art



Durch Zugabe von $AgCl$ bleibt das Gleichgewicht in der Lösung auch dann bestehen, wenn Strom fließt, da durch die zusätzliche Substanz immer wieder Ag^+ gelöst werden kann.

$$E = E_0 + 0,059 \cdot \lg C_{Ag^+}$$

$$K_L = C_{Ag^+} \cdot C_{Cl^-}$$

$$\rightarrow E = E_0 + 0,059 \cdot \lg \frac{K_L}{C_{Cl^-}}$$

Vorteile:

- leicht herstellbar
- Potentiale sind gut reproduzierbar
- Potentiale können über längeren Zeitraum aufrecht erhalten werden

3.7.4.3 Standardwasserstoffelektrode

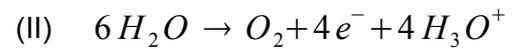
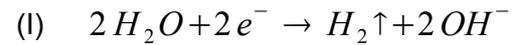
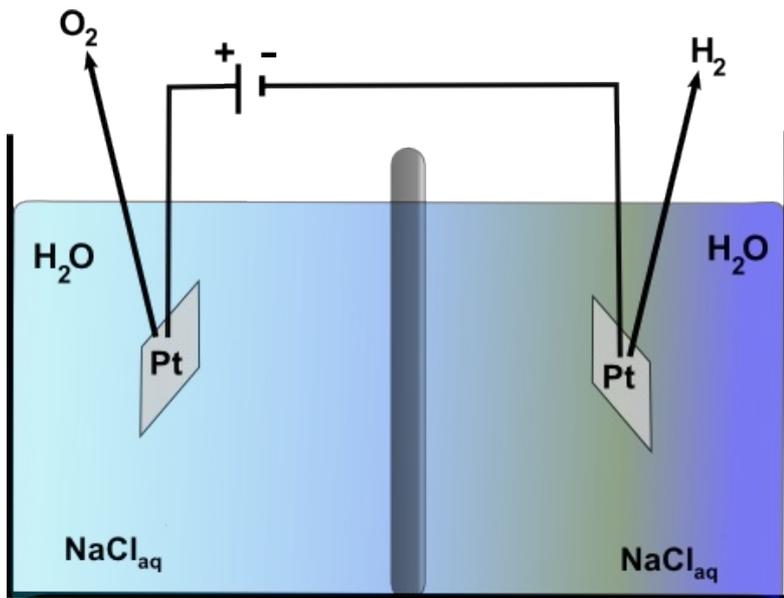
- ◆ elektrochemische Bestimmung von pH -Werten:



$$\rightarrow E = E_0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{C_{H_3O^+}}{p_{H_2}}$$

- ➔ Wir können nun elektrochemisch den pH-Wert ($\cong \lg C_{H_3O^+}$) messen.

3.7.4.4 Zersetzungsspannung



$$(I) \quad -0,83 \text{ V}$$

$$(II) \quad - \quad 1,23 \text{ V}$$

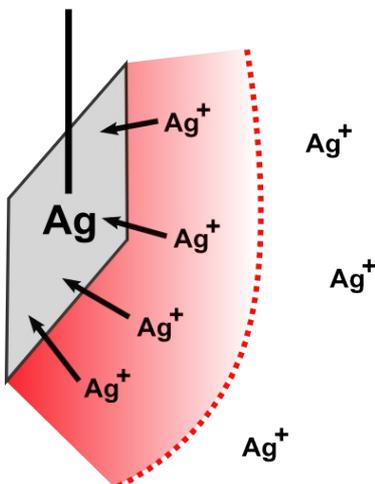
$$2,06 \text{ V}$$

(Potentialunterschied, der für die Zersetzung der beiden Stoffe notwendig ist)

3.7.4.5 Überspannung

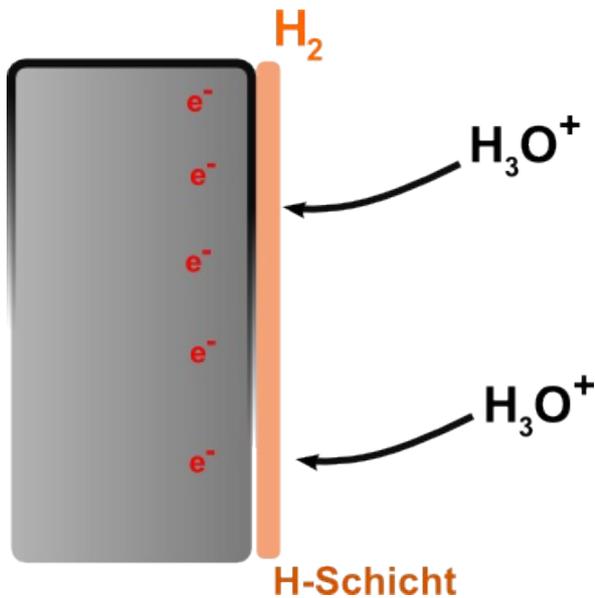
- Wenn eine Elektrolyse ein höheres Potential benötigt als das, welches man es aus den Redoxpotentialen berechnet hat, so spricht man von einer Überspannung.
- Der Betrag der Überspannung hängt ab von:
 - ◆ Elektrodenmaterial
 - ◆ Oberflächenbeschaffenheit
 - ◆ Stromdichte
 - ◆ Konzentrationen der Stoffe
 - ◆ ...

3.7.4.5.1 Diffusionsüberspannung



Eine Erhöhung der Elektronendichte am Blättchen (Stromdichtenerhöhung) führt nicht automatisch zu mehr Reduzierung, denn nur die Ag^+ , die zu dem jeweiligen Zeitpunkt in einem bestimmten Abstand vom Blättchen sind, können reduziert werden. Erst wenn weitere Ag^+ nachgerückt sind, können diese wieder reduziert werden.

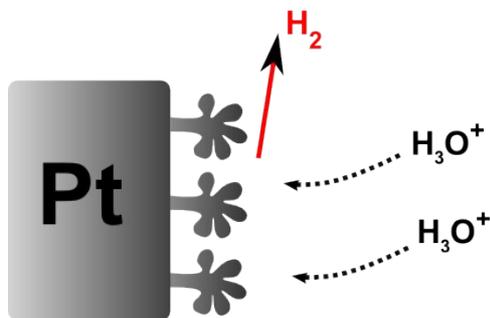
3.7.4.5.2 Durchtrittsüberspannung



Durch die Reduktion der H_3O^+ bildet sich eine Wasserstoffschicht. Diese „isoliert“ die Kathode, sodass eine Überspannung benötigt wird, sodass die H_3O^+ durch diese Schicht hindurch reduziert werden können.

Durch Nutzung einer platinieren Platinelektrode ist die Oberfläche der Elektrode deutlich größer, sodass das Wasserstoffgas an den „Ästchen“ hängen bleibt und aufsteigt. Somit kann eine Durchtrittsüberspannung verhindert oder reduziert werden.

Anm.: „Platinierte Platinelektrode“



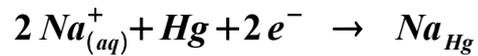
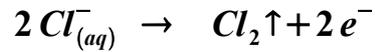
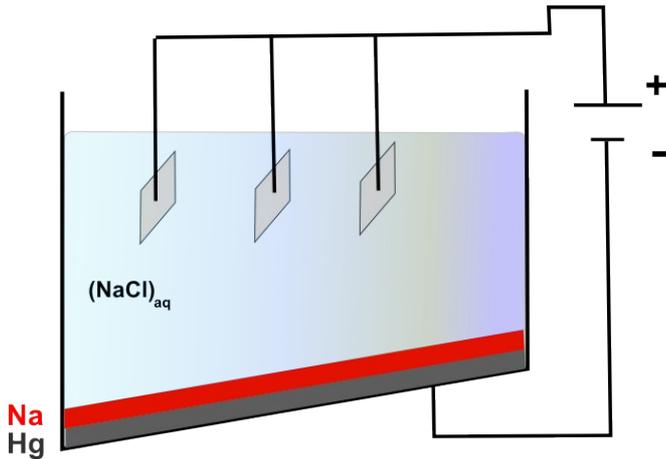
Durch die strukturierte, große Oberfläche der platinieren Platinelektrode reißt der Gasfilm sehr schnell und es entsteht keine H-Schicht. So kann z.B. die Spannung der NHE sehr genau bestimmt werden.

Art der Elektrode	$H_2/1\text{ mol HCl}/25^\circ\text{C}/\text{Stromdichte } 10^{-3} \frac{A}{\text{cm}^2}$
Pt (platinieren)	0,01 V
Pt (blank)	0,12 V
Ni	0,33 V
Fe	0,4 V
Pb	0,67 V
Hg	1,04 V

(sehr hohe Überspannung, das Hg flüssig ist und damit eine sehr glatte Oberfläche hat)

(Durchtrittsüberspannungen)

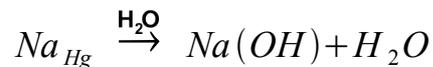
3.7.4.6 Chloralkali-Elektrolyse



In der Chloralkali-Elektrolyse nutzen wir die hohe Durchtrittsüberspannung des Quecksilbers, sodass sich statt des Wasserstoffes nun das Na^+ an der Quecksilberelektrode abscheidet, da das Hg die H_2 Bildung unterdrückt. Somit wird das Na nun exotherm gebildet.

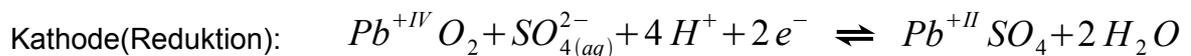
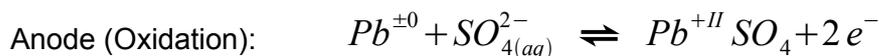
Anwendung

Wenn man nun das entstandene Natriumamalgam (Na_{Hg}) in Wasser gibt, so entsteht Natronlauge ($\text{Na}(\text{OH})$):



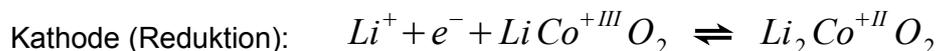
3.7.4.7 Batterien

Blei-Akkumulator:



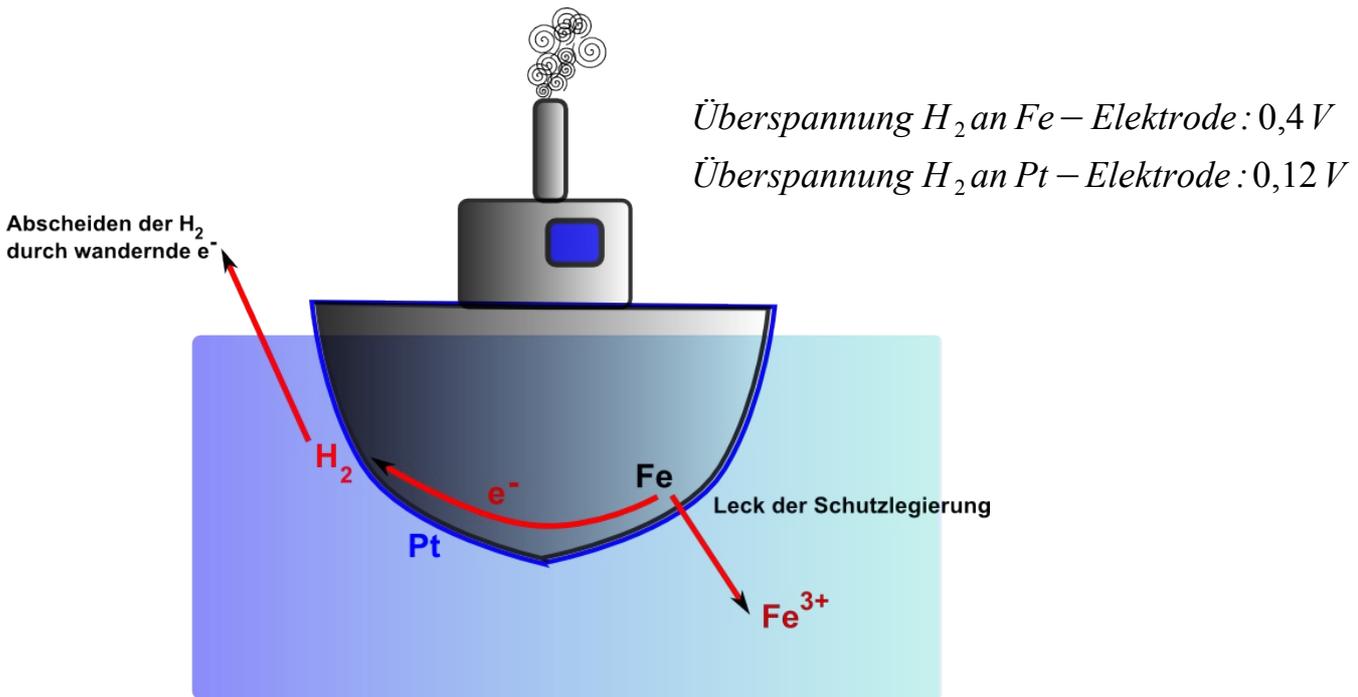
Zellspannung: 2,01 V

Li-Akkumulator:

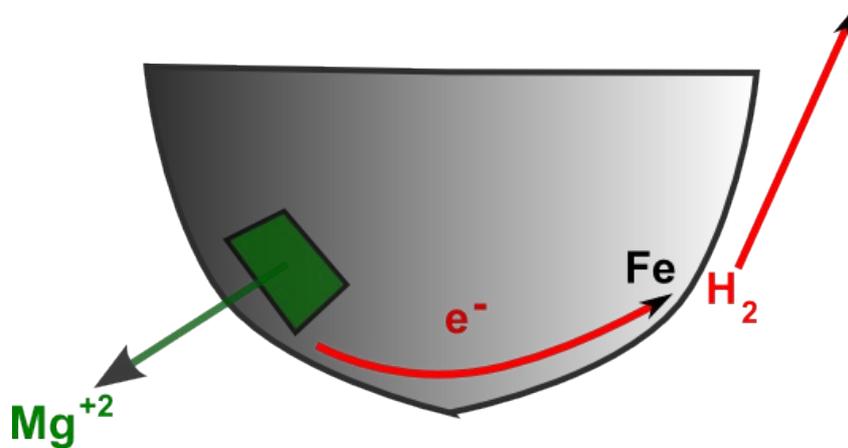


Zellspannung: 3,7 V

3.7.4.8 Lokalelemente und Passivierung



Wenn z.B. in einem Schiffsrumpf mit einer Platinlegierung ein Leck wäre, so würde sich das Eisen relativ schnell auflösen und in Wasser gehen, wobei die freiwerdenden Elektronen nun mit OH^- Ionen zu Wasserstoffdampf reduziert würden.



Dies würde nicht passieren, wenn man ein so genanntes Opfermetall als Legierung verwenden würde. Ein Opfermetall ist ein noch unedleres Metall als hier Eisen, sodass sich dieses als erster auflösen würde und damit als besserer Korrosionsschutz dient.

4. Die Chemie der Elemente

→ charakteristische Chemie der Elemente

- Entdeckung
- natürliches Vorkommen / Verwendung
- Darstellung der Elemente
- Modifikationen / Strukturen der Elemente
- charakteristische Verbindungen:
 - ◆ binäre Verbindungen:
 - x mit Wasserstoff
 - x mit Sauerstoff, Schwefel, Halogenen
 - ◆ Verbindungen mit herausragenden / charakteristischen / ungewöhnlichen Eigenschaften

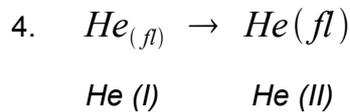
4.1 Die Edelgase (VIII. HG)

He	~>	helios (Sonne)
Ne	~>	neos (Neu)
Ar	~>	argos (träge)
Kr	~>	kryptos (verborgen)
Xe	~>	xenos (fremd)

4.1.1 Besonderheiten des Helium {He}

1. He reichert sich nicht in der Atmosphäre an
2. als einziges Element extraterrestrische Erstentdeckung
3. einziges Element, dass unter Normaldruck (1 bar) nicht verfestigt werden kann:

$$(He_{fest}: 0,9^{\circ} K, 25 \text{ bar})$$



4.1.2 Anwendung von Edelgasen

- Schutz- / Inertgase
- He als Kühlmittel
- Leuchtmittel (z.B. Neon-Röhren)

4.1.3 Gruppeneigenschaften

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Ionisierungsenergie [eV]	24,6	21,6	15,8	14,0	12,1
Siedepunkt [°C]	-269	-246	-186	-153	-108
Van-der-Vaals-Radien [pm]	120	160	190	200	220

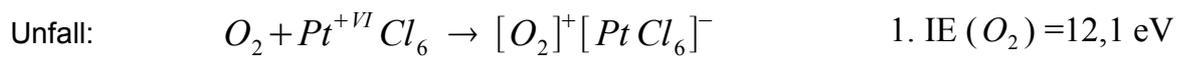
➔ Siedepunkte steigen mit zunehmendem Atomradius, da die Van-der-Vaals-WW zunehmen.

4.1.4 Verbindungen der Edelgase

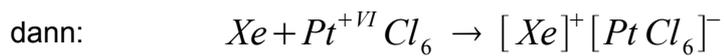


Hier werden die Edelgase als „Platzhalter zwischen der kugelförmigen Eisstruktur genutzt. Hier wirken dann Van-der-Vaals-Kräfte, also handelt es sich wirklich um eine Verbindung.

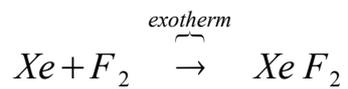
(2) 1962 N. Bartlett:



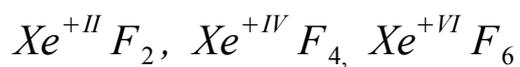
Sauerstoffverunreinigung



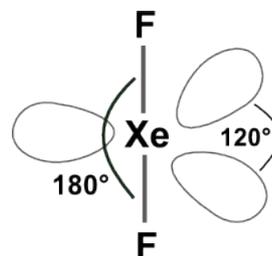
(3) 1962 R. Hoppe:



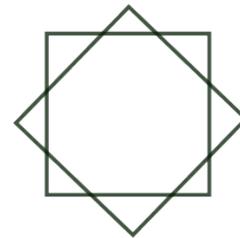
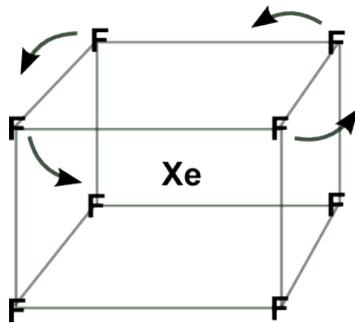
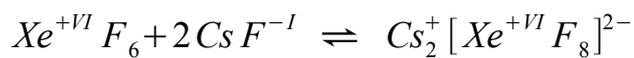
4.1.5 Halogenverbindungen der Edelgase



- Edelgasverbindungen sind bei Raumtemperatur gasförmig
- Geometrie im Raum: $Xe F_2$

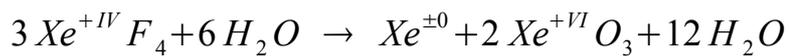


4.1.6 Säure- / Basereaktionen



"quadratisches Antiprisma"

4.1.7 Hydrolyse



4.1.8 Oxide der Edelgase

- $\text{Xe}^{+IV} \text{O}_2$, $\text{Xe}^{+VI} \text{O}_3$, $\text{Xe}^{+VIII} \text{O}_4$
- $\text{Xe}^{+VIII} \text{O}_4$ stark exotherm

Anm.: $\text{Xe}^{+VIII} \text{F}_8$ existiert nicht, da ein Xe^{+VIII} ein zu kleines Zentralatom ist, als dass 8 Fluoratome sich darum orientieren könnten. Mit Sauerstoff kann ein Xe^{+VIII} jedoch eine Verbindung eingehen (auch wenn diese sehr bestrebt ist, wieder zu zerfallen), da sich hier nur 4 Sauerstoffatome um das Xe-Zentralatom anordnen müssen.

4.2 Die Halogene / VII. HG

➤ Halogen (gr. „Salzbildner“)

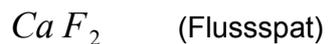
Fluor	~>	fließend
Chlor	~>	gelbgrün
Brom	~>	Gestank
Iod	~>	Veilchenfarbe

4.2.1 Gruppeneigenschaften

	F	Cl	Br	I
Ionisierungsenergie	17,5	13,0	11,8	10,4
Nichtmetallcharakter		nimmt ab →		
Reaktionsfähigkeit		nimmt ab →		
Siedepunkt [°C]	-188	-34	59	185
Dissoziationsenergie [kJ / mol]	158	244	193	151
Bindungslänge [pm]	142	199	228	267

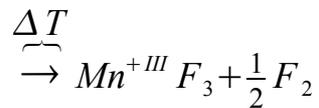
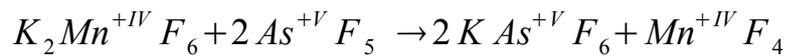
4.2.2 Vorkommen / Darstellung der Elemente

4.2.2.1 Darstellung von Fluor {F}



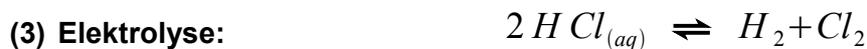
➤ Elektrolyse von $K F / H F$ Lösungen

- chemische Darstellung von Fluor (nach K. O. CHRISTE)



- ➔ Aufbewahrung von F_2 in *Cu-Ni*-Legierungen ⇨ Passivierung durch Metallfluoride

4.2.2.2 Darstellung von Chlor {Cl}



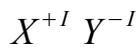
4.2.3 Verwendung von Halogenen

- organische Synthese / organische Verbindungen
- Halogenwasserstoffsäuren (insbesondere HI , HCl)
- AgX ($X = Cl, Br, I$) ⇨ Photographie
- $HCl^{+I}O$, $MClO$ ⇨ Bleich- / Desinfektionsmittel
- Chlor (Cl_2) ⇨ Trinkwasseraufbereitung (z.B. Schwimmbad)
- $MCl^{+V}O_3$ ⇨ Feuerwerkskörper
- $NH_4Cl^{+VII}O_4$ ⇨ Raketentreibstoff

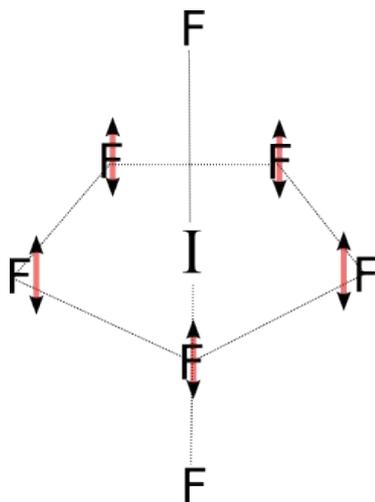
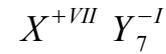
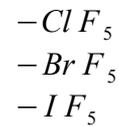
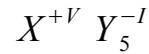
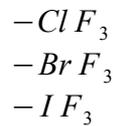
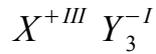
4.2.4 Verbindungen der Halogene

4.2.4.1 Interhalogene

- Verbindungen der Halogene mit sich selbst



alle Kombi-
nationen be-
kannt

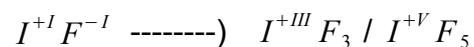
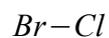
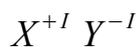


"pentagonale Bipyramide"

frustriertes System: Die Winkel in der Ebene sind mit $360^\circ/5 = 72^\circ$ sehr klein. Damit die Winkel größer werden, „schwingen“ die Liganden aus der Ebene heraus.

(Räumliche Geometrie von $I^{+VII} F_7$)

- Stabilität der diatomaren Interhalogene:



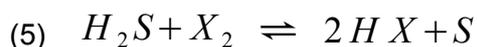
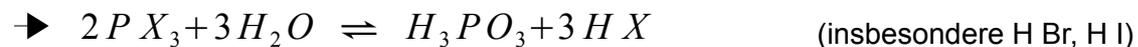
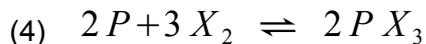
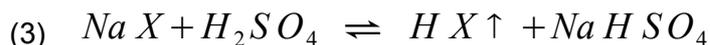
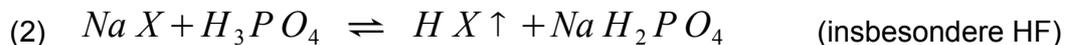
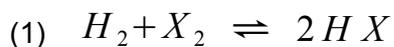
(Disproportionierung unter Einfluss von F_2)

- $I^{+I} F^{-I}$ müsste sehr einfach herzustellen sein. In der Praxis reagiert es aber aufgrund der sehr starken Elektronegativität von Fluor schnell (unter Einfluss von F_2) zu IF_3 oder IF_5 weiter.

4.2.4.2 Halogenwasserstoffsäuren (HX)

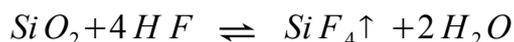
	H F	H Cl	H Br	H I
Bildungsenthalpie [kJ/mol]	-271	-92	-36	+27
Siedepunkte [°C]	+20	-85	-67	-35
Säurestärke	—————▶			
	nimmt zu (da der Bindungsabstand zunimmt und somit das Jod das H^+ leichter abgibt)			

4.2.4.2.1 Darstellung von HX



4.2.4.2.2 Besondere Eigenschaften von HF (Flusssäure)

- mittelstarke Säure
- hoher Siedepunkt (wegen H-Brückenbindung)
- HF greift Glas an:



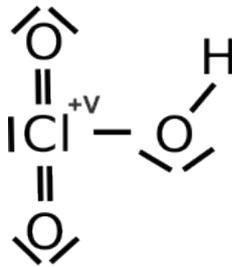
- Ag F ist als einziges Silberhalogenid nicht schwerlöslich.
- HF greift die Knochenstrukturen unter Bildung von schwerlöslichen $Ca F_2$ an.

4.2.4.3 Sauerstoffsäuren der Halogene

Beispiel: Sauerstoffsäuren des Chlors

Säurestärke ↓ ↑			Salze	Konz. Lsg.
	$HCl^{+I}O$	Hypochlorige Säure	Hypochloride	25 %
	$HCl^{+III}O_2$	Chlorige Säure	Chloride	Zersetzung
	$HCl^{+V}O_3$	Chlorsäure	Chlorate	40%
	$HCl^{+VII}O_4$	Perchlorsäure	Perchlorate	100%
	Oxidationskraft ↑ ↓			

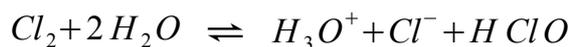
Skizze von $HCl^{+V}O_3$:



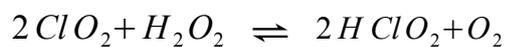
Mehr über
Chlorsauerstoffsäuren
im Kapitel 3.3.2.2.

4.2.4.3.1 Darstellung der Halogensauerstoffsäuren

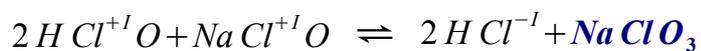
- ♦ $HClO$:



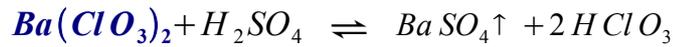
- ♦ $HClO_2$:



- ♦ $HClO_3$:

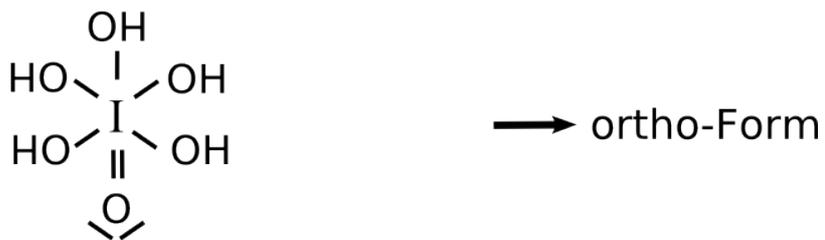
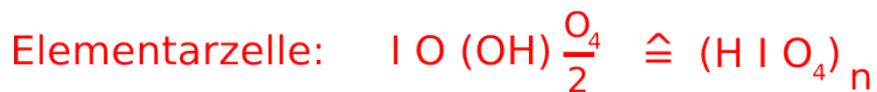
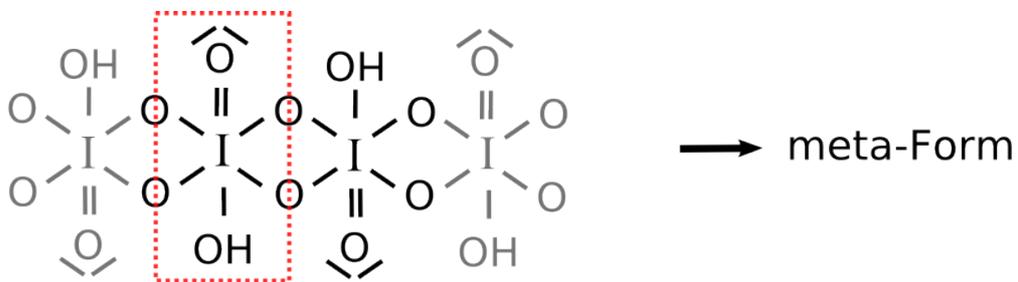
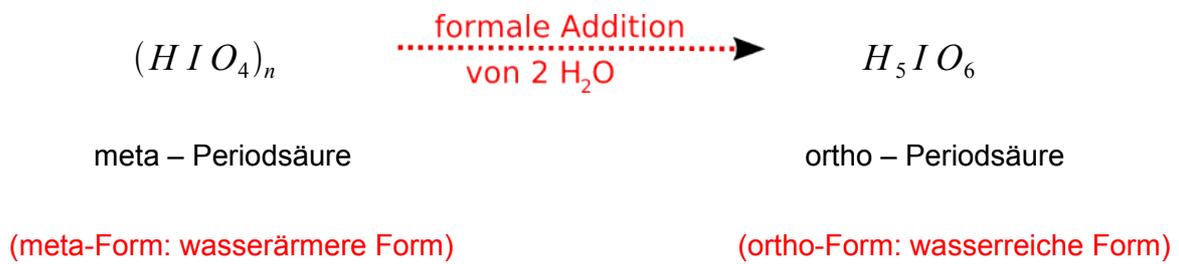


Darstellung der freien Säure aus dem Chlorat ($X(ClO_3)$):



- ◆ $HClO_4$: Darstellung durch Elektrolyse

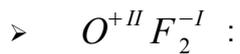
4.2.4.4 Periodsäure



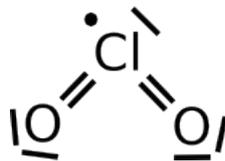
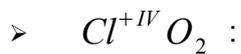
4.2.4.5 Halogensauerstoffsäuren des Fluors:



4.2.4.6 Oxide der Halogene

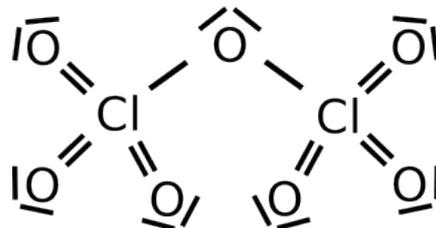
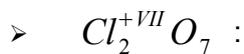
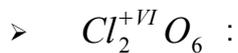


➔ Oxide von Cl, Br, I sind in der Regel molekulare Verbindungen, die sehr instabil bzgl. Zerfall in die Elemente sind



(19 e^- -Spezies / radikalisch)

- x stark oxidierend
- x Dimerisierung mit langer Cl - Cl - Bindung
- x Anwendung: Desinfizierung von Mehl



➤ $I_2 O_5$: einziges Halogenoxid, das thermodynamisch stabil ist.

4.3 Die Chalkogene / VI. HG

- Chalkogen (gr. „Erzbildner“)
- chemische / physikalische Eigenschaften:

	O	S	Se	Te
Farbe	hellblau	gelb	rot / grau	braun-schwarz
Smp. [°C]	-219	+120	+120	+450
Sdp. [°C]	-183	+445	+685	+1390

- Dissoziationsenergie [kJ / mol]

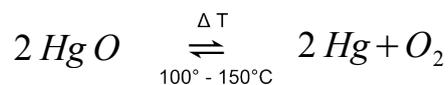
$X_{2(g)}$	499	430	308	225
------------	-----	-----	-----	-----

- Elektronegativität (nach Pauling):

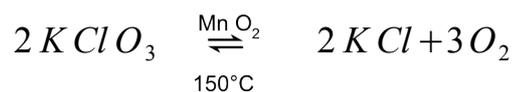
χ_P	3,5	2,4	2,5	2,0
----------	-----	-----	-----	-----

4.3.1 Sauerstoff {O}

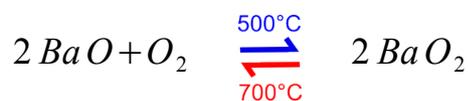
- häufigstes Element in der Erdkruste
- Darstellung:
 - ◆ Zersetzung therm. labiler / instabiler Oxide:



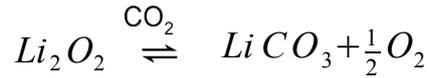
- ◆ Erhitzen von KClO_3 :



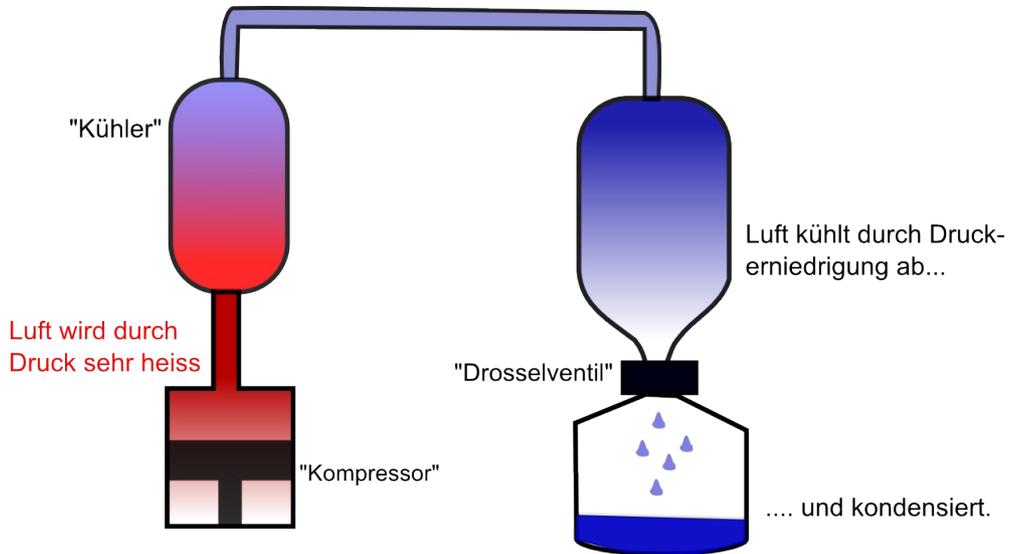
- Technik:
 - ◆ Elektrolyse von Wasserlösung
 - ◆ Zersetzung von Bariumoxid:



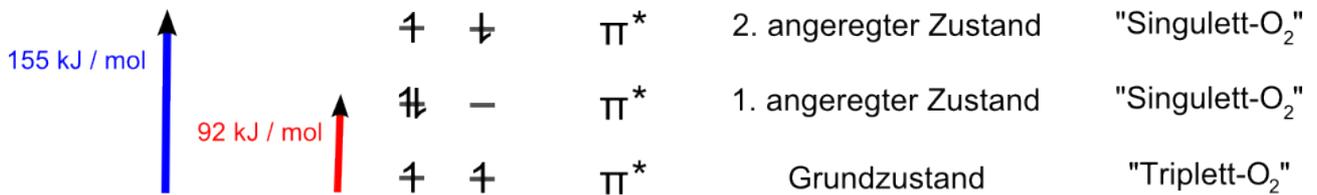
➤ Raumfahrt:



4.3.1.1 Luftverflüssigung / fraktionierte Destillation („LINDE“-Verfahren)



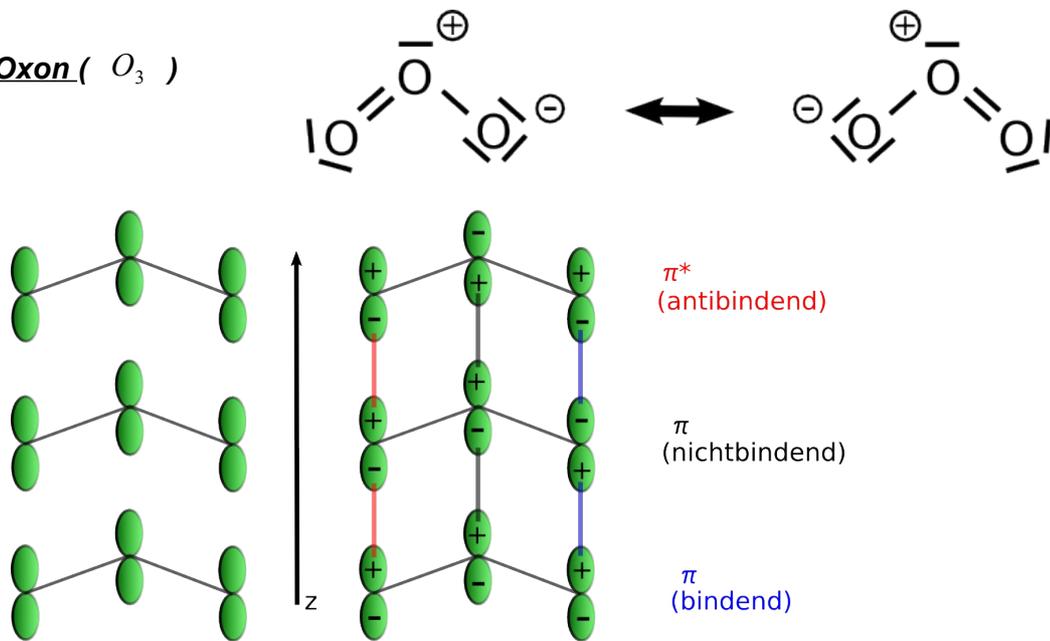
4.3.1.2 Singulett- / Triplet- Sauerstoff



4.3.1.3 Diatomare Spezies des Sauerstoffs:

	<u>Anzahl der Valenzelektronen</u>	<u>Bindungsgrad</u>	<u>Bindungslänge [pm]</u>	<u>Dissoziationsenergie</u>
O_2^+	11	2,5	112	628
O_2	12	2	121	499
O_2^- (Hyperoxid)	13	1,5	129	398
O_2^{2-} (Peroxid)	14	1	149	126

4.3.1.4 Oxon (O_3)



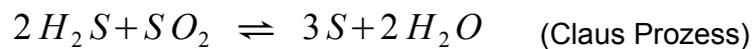
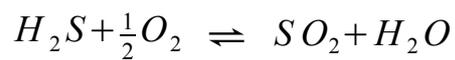
→ Herstellung von O_3 (z.B. unter Einfluss von UV-Strahlung):



4.3.2 Schwefel {S}

4.3.2.1 Darstellung:

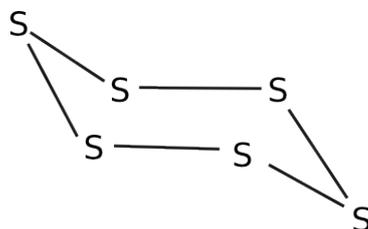
➤ Austreiben von elementarem Schwefel mit Wasserdampf (→ FRASH-Verfahren)



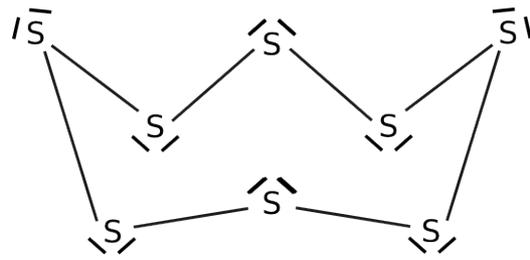
➤ Abfallstoff aus der Erdöl- / Erdgasgewinnung

4.3.2.2 Modifikationen

➤ S_6

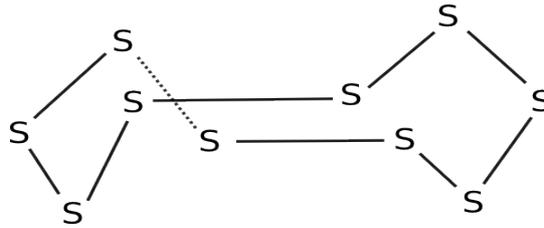


➤ S_8

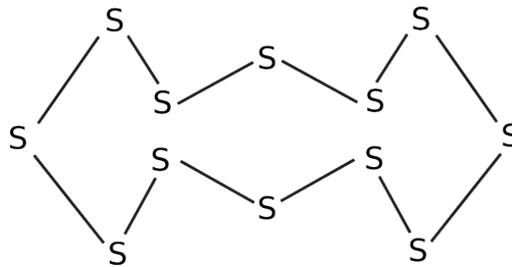


(Kronenform)

➤ S_{10}

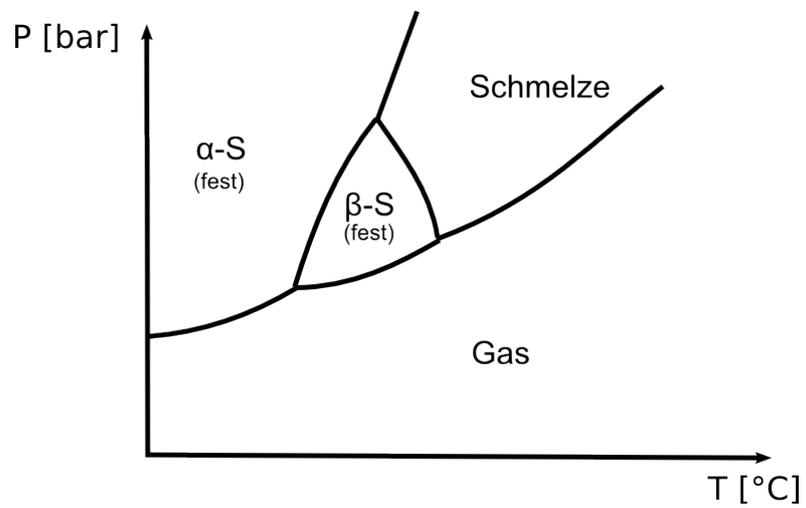


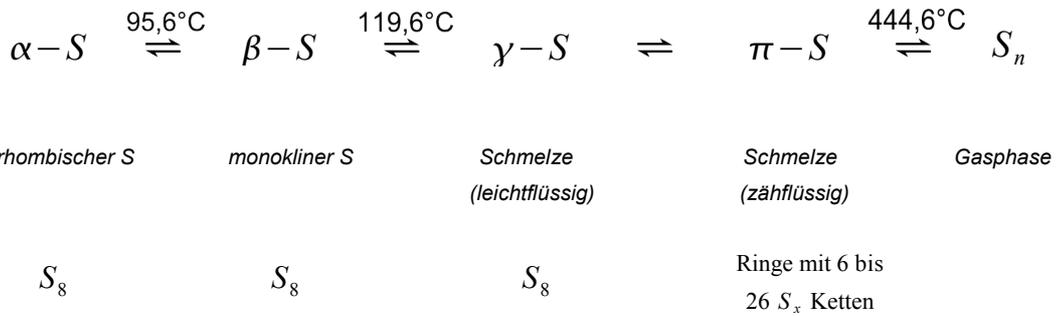
➤ S_{12}



➔ Der bisher größte bekannte Schwefelring ist das S_{32} .

4.3.2.3 Phasendiagramm





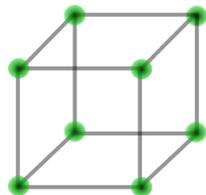
- Schmelzpunkt des reinen $\beta-S$: 119 °C
- realer Schmelzpunkt von Schwefel : 114 °C

4.3.3 Se / Te / Po:

Modifikationen:

- roter Selen:** Se_8
- grauer Selen:** spiralförmige Se_x –Ketten
- graues Tellur:** spiralförmige Te_x –Ketten

$\alpha-Po$:



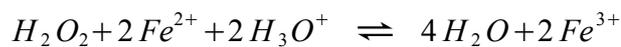
kubisch primitives Gitter

4.3.4 Verbindungen der Chalkogene

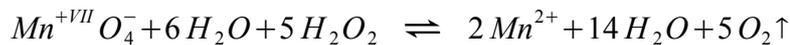
4.3.4.1 Verbindungen mit Wasserstoff

➤ H_2O_2 (Wasserstoffperoxid)

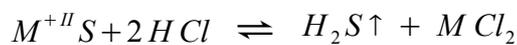
➔ Reaktion als Oxidationsmittel:



➔ Reaktion als Reduktionsmittel:



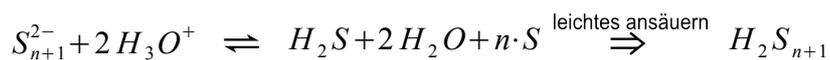
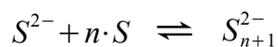
➤ H_2S :



➔ Schwerlöslichkeit von Metallsulfiden

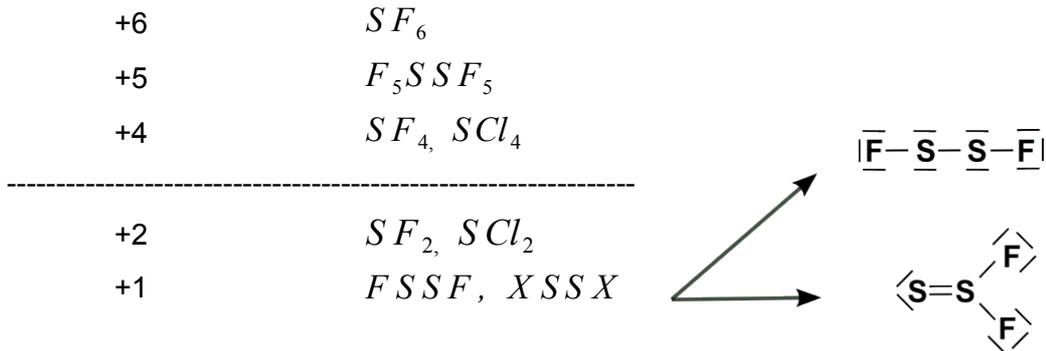
➔ Verwendung in quantitativer / qualitativer Analyse

➤ Polysulfide / Polysulfane:

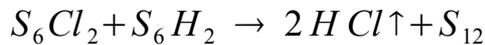


4.3.4.2 Halogene des Schwefels

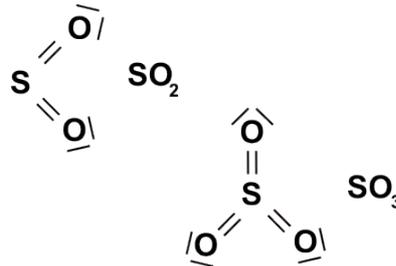
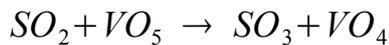
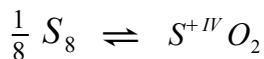
Oxidationsstufe des Schwefels



4.3.4.3 Gezielte Darstellung von S_n -Ringen

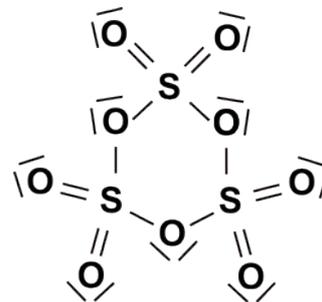


4.3.4.4 Oxide des Schwefels

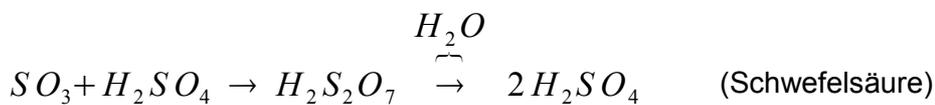


→ Bei der Verbrennung von SO_2 zu SO_3 dient das VO_5 als sauerstoffübertragender Katalysator. Durch Oxidation des VO_4 kann man den Katalysator wieder zurückgewinnen.

→ SO_3 kann durch cyclische Trimere einen Feststoff bilden:

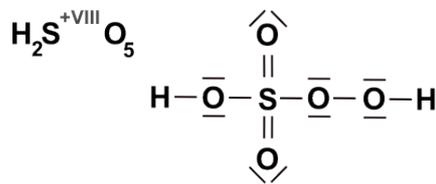


→ Schwefeloxide können u.a. verwendet werden, um Sauerstoffsäuren des Schwefels darzustellen:

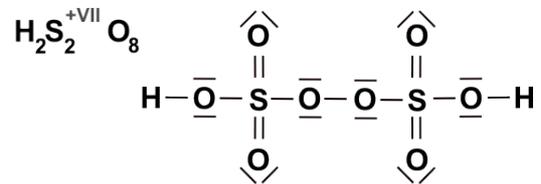


4.3.4.5 Sauerstoffsäuren des Schwefels

<u>Oxidationsstufe</u>	<u>Typ H_2SO_n</u>	<u>Typ $H_2S_2O_n$</u>
+I		$H_2S_2O_2$: Thioschweflige Säure
+II	H_2SO_2 : Sulfoxylsäure	$H_2S_2O_3$: Thioschwefelsäure
+III		$H_2S_2O_4$: Dithiorige Säure
+IV	H_2SO_3 : Schweflige Säure	$H_2S_2O_5$: Dischweflige Säure
+V		$H_2S_2O_6$: Dithionsäure
+VI	H_2SO_4 : Schwefelsäure	$H_2S_2O_7$: Dischwefelsäure (Sonderfall: Keine S-S-Bindung)



"Peroxoschwefelsäure"



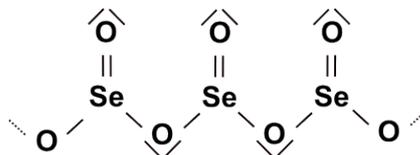
"Peroxydischwefelsäure"

4.3.4.6 Oxide von Selen / Tellur:

- Säurestärke steigt
- Stabilität der hohen Oxidationsstufen nimmt ab
- Neigung zur Koordinationsaufweitung (insbesondere Tellen)
- Neigung zur Bildung polymerer Strukturen

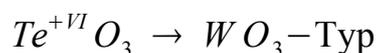
- ◆ Selen (SeO_2):

x Festkörper:



x Gasphase analog zu SO_2

- ◆ Tellen:



4.4 Die Pnictide / V. HG

- Neigung zur Bildung von Doppelbindungen
 - ◆ prominente Beispiele:

Molekül	O_2	N_2	CO_2
Polymer	S_8/S_x	P_4/P_x	$(SiO_2)_x$

- Bindungsenergie / Atom [kJ / mol]:

C—C	48	N—N	80
C=C	299	N=N	210
C≡C	391	N≡N	473

4.4.1 Stickstoff {N}

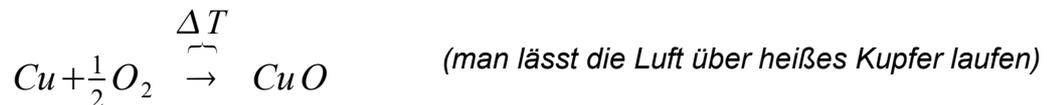
4.4.1.1 Modifikation



4.4.1.2 Darstellung

- technisch: Luftverflüssigung / fraktionierte Destillation
- Labor:

- ◆ Abtrennung von O_2 der Luft:



- ◆ Zersetzung N-haltiger Verbindungen:



4.4.1.3 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs

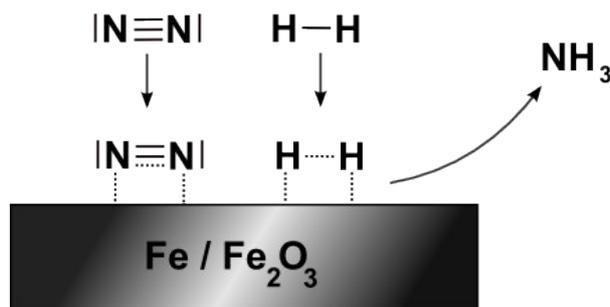
NH_3 : Darstellung nach dem HABER-BOSCH-Verfahren (alternative Darstellung von N_2 -
Bindungen: Reaktion mit Li oder Mg $\rightarrow Li_3N^{-III}, Mg_3N_2^{-III}$)



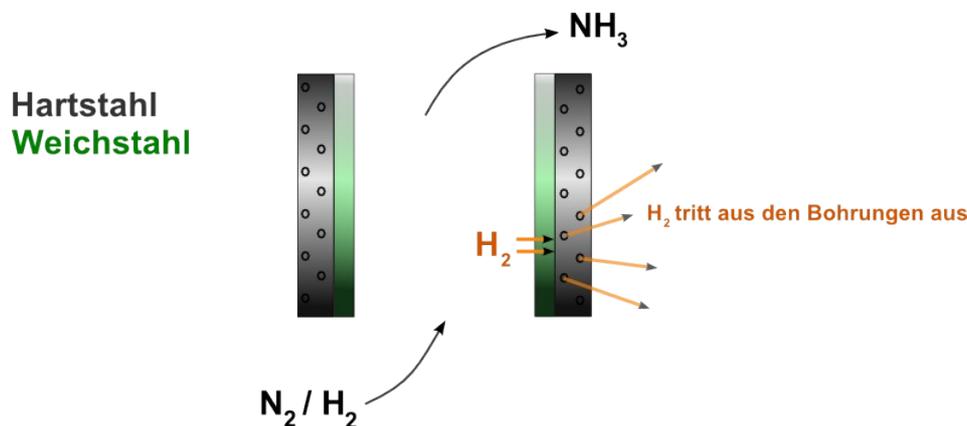
Durchführung bei ca. 200 bar und 350°C. Fe oder Fe_2O_3 dient als Katalysator.

4.4.1.3.1 Wirkungsweise des Eisenkatalysators bei der Ammoniakdarstellung

Der Katalysator schwächt die **N-N** und **C-C** Bindungen und „bricht“ sie auf, sodass N_2 und H_2 zu NH_3 reagieren:



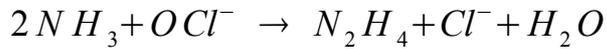
- technisches Problem: H_2 lagert sich in den Stahl ein (es diffundiert hindurch) und macht ihn somit weich.
- Lösung: Auf den Hartstahl wird eine Schicht Weichstahl aufgetragen, durch das der Wasserstoff nur noch sehr langsam diffundiert. Es kann nun jedoch trotzdem noch Wasserstoff zum Hartstahl durchkommen. Um nun Bläschenbildung zwischen Hart- und Weichstahl zu verhindern, werden Bohrungen eingelassen, durch die der Wasserstoff sich verflüchtigen kann.



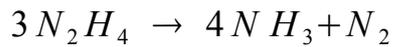
4.4.1.4 Hydrazin



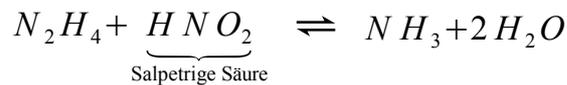
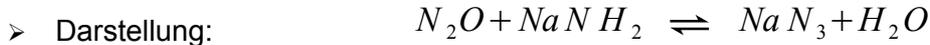
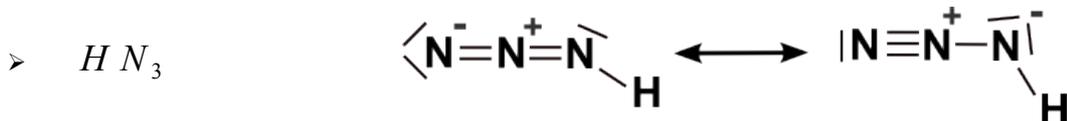
➤ Herstellung:



➤ Zerfall:



4.4.1.5 Stickstoffwasserstoffsäure



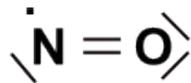
4.4.1.6 Oxide des Stickstoffs

1) Oxidationsstufe +I: $N_2^{+I}O$



- ◆ „Lachgas“
- ◆ Verwendung als Treibgas / Betäubungsmittel

2) **Oxidationsstufe +II:** $N^{+II}O$



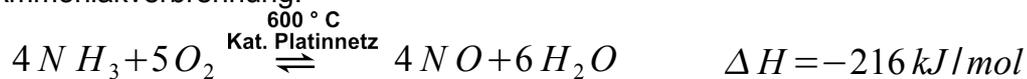
- ◆ Neigung zur Dimerisierung (da Radikal)



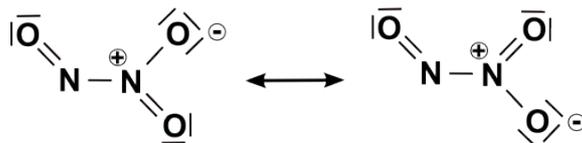
- ◆ Darstellung:



- x Ammoniakverbrennung:



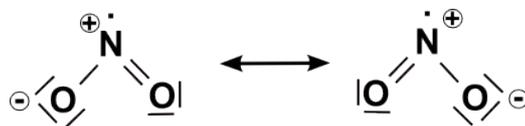
3) **Oxidationsstufe +III:** $N_2^{+III}O_3$



- ◆ existiert als blaue Flüssigkeit
- ◆ Zersetzung ab $-10^\circ C$
- ◆ Darstellung:



4) **Oxidationsstufe +IV:** $N^{+IV}O_2$

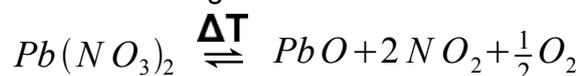


- ◆ Darstellung:

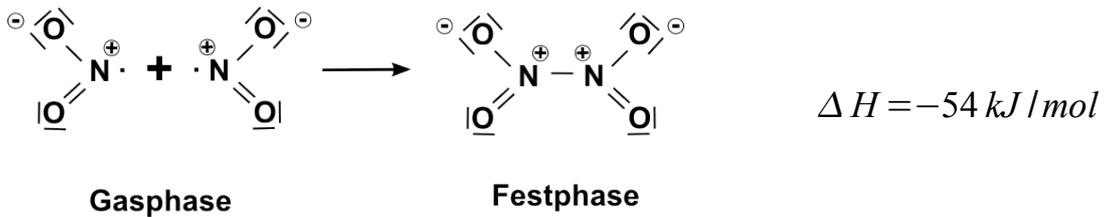
- x Durch Verbrennung von Stickstoffmonooxid:



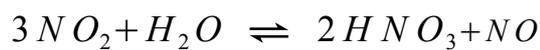
- x Durch Zersetzung von Metallnitrat:



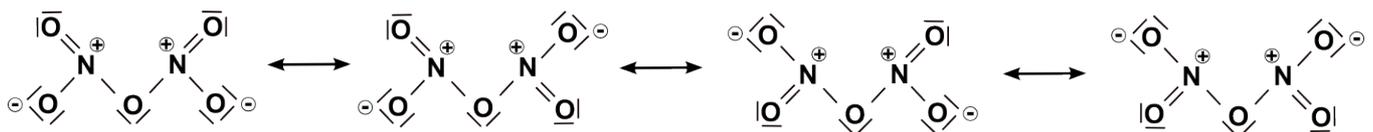
- ◆ Neigung zur Dimerisierung:



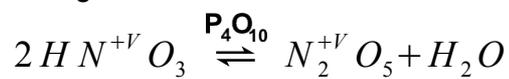
- ◆ wichtigste Verwendung von NO_2 : Darstellung von HNO_3 (Salpetersäure)



5) Oxidationsstufe +V: $\text{N}_2^{+V} \text{O}_5$



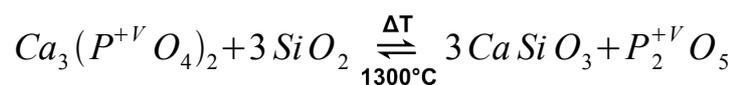
- ◆ Darstellung:



4.4.2 Der Phosphor {P}

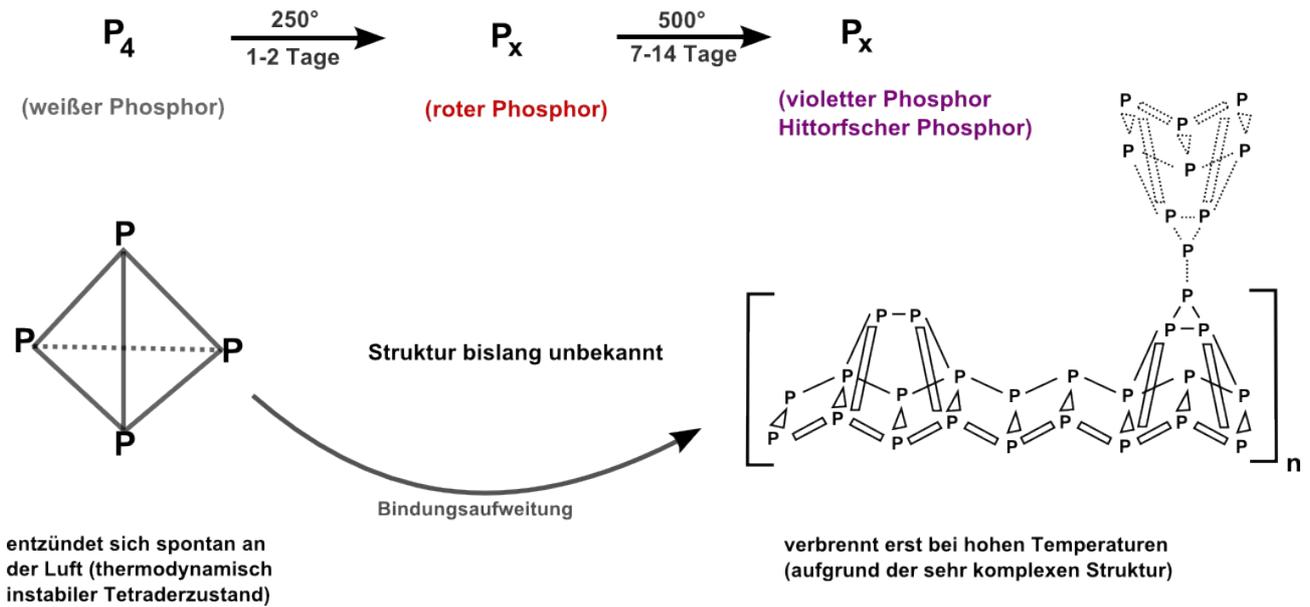
- Vorkommen: „**Apatit**“ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{X})$
(X = F, Cl, Br, I, OH)

- Darstellung:



4.4.2.1 Elementmodifikationen

4.4.2.1.1 Weißer, roter und violetter Phosphor



4.4.2.1.2 Schwarzer Phosphor

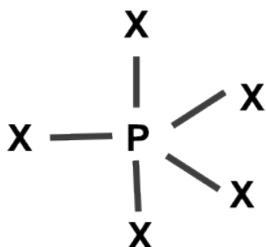


4.4.2.2 Phosphorhalogenide

$PX_3 \rightarrow$ alle bekannt (tetraedrische Moleküle)

$PX_5 \rightarrow PF_5, PCl_5, PBr_5$

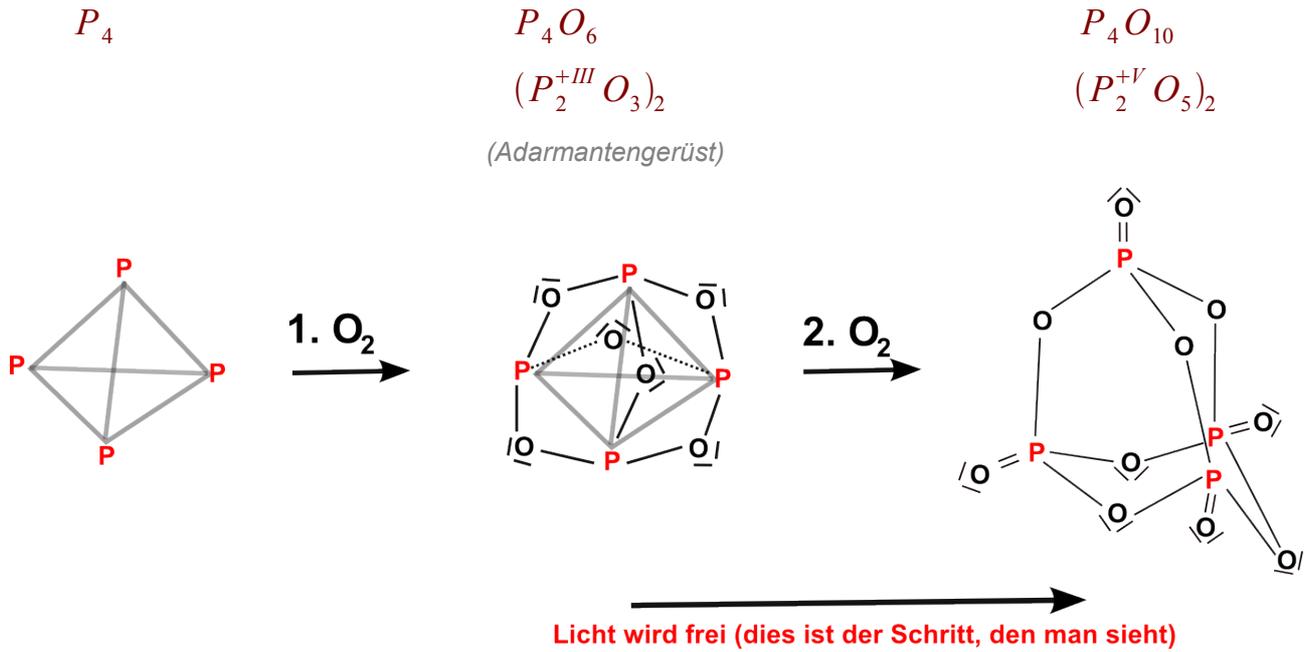
GASPHASE



FESTKÖRPER

PF_5 -Molekül, $[PCl_4]^+ [PCl_6]^-$, $[PBr_4]^+ Br^-$

4.4.2.3 Oxide des Phosphors



4.4.2.3.1 Reaktion der P-Oxide mit Wasser



sehr exotherm
 (daher ist P_4O_{10} ein ausgesprochen starkes Trockenmittel)

4.4.3 As / Sb / Bi

➤ Vorkommen:	As_2S_3	(Auripigment) → falsches Gold
	Sb_2S_3	(Grauspießglanz)
	Bi_2S_3	(Wismutglanz / Bismutglanz)
	Bi_2O_3	(Bismutocker)

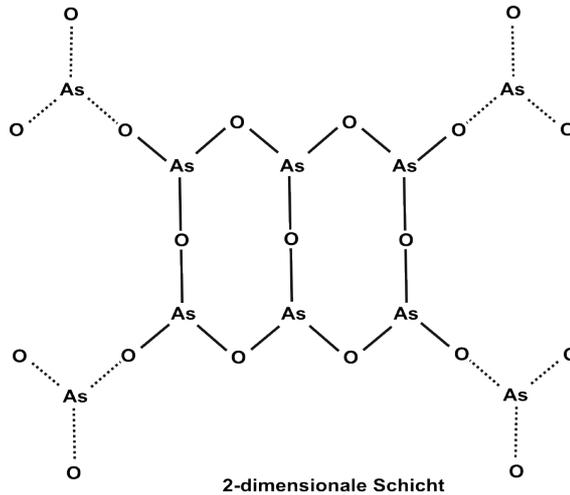
4.4.3.1 Elementmodifikationen

- As:
 - ◆ gelbes As: As_4
 - ◆ graues As: } As_6/Sb_6 -Ringe (trans-Verknüpfung)
- Sb:
 - ◆ graues Sb
- Bi: Metall → „**dichteste Kugelpackung**“

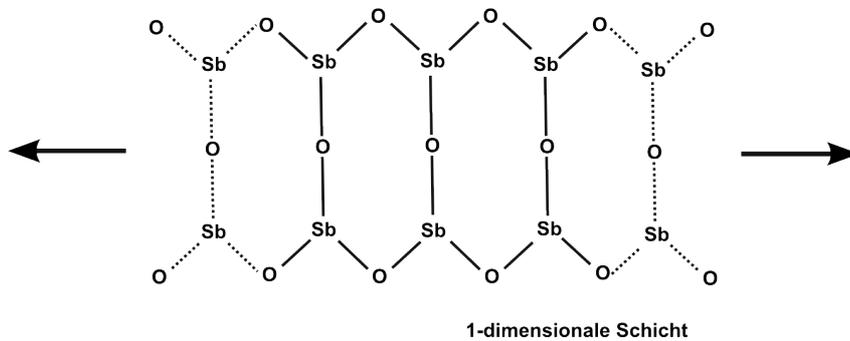
4.4.3.2 Molekulare Strukturen / zunehmende Vernetzung

am Bsp.: As_2O_3 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3

As_4O_6



Sb_4O_6



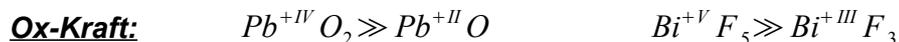
$Bi_2O_3 = CaF_2$ -Defekttyp



Schichtstruktur (dKP)

4.4.4 Stabilität der höchsten Oxidationsstufe

- Stabilität der Gruppenwertigkeit nimmt bei den Hauptgruppenelementen im PSE von oben nach unten ab:



- Effekt des „**inerten Paares**“: s^2 -Elektronen werden nur schwer abgegeben

- **Lanthanoidenkontraktion:**

- ◆ Atomradien [Å]:

Y: 1,78	Zr: 1,59	Sn: 1,4
Λ	V	}}
La: 1,87	Hf: 1,56	Pb: 1,44

Obwohl die Atomradien eigentlich mit zunehmender Ordnungszahl innerhalb einer Periode zunehmen müssten, tun sie dies hier nicht. Teilweise (wie z.B. beim Zr und Hf) ist sogar das Atom mit niedrigerer Ordnungszahl größer. Dies liegt daran, dass die Elemente ab dem La zusätzliche Elektronen in ihre f-Orbitale aufnehmen können.

- Ionenradien [Å]:

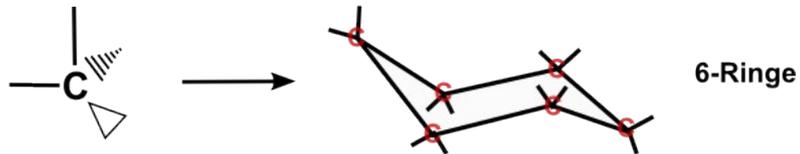
Y^{3+} : 0,93	Zr^{4+} : 0,74	Sn^{4+} : 0,71
La^{3+} : 1,15	Hf^{4+} : 0,75	Pb^{4+} : 0,84

4.5 Die Kohlenstoffgruppe / IV. HG

4.5.1 Kohlenstoff

4.5.1.1 Elementmodifikationen:

(1) Diamant:



tetraedrische Koordination an jedem C-Atom

Eigenschaften:

- ◆ härtesten bekanntes Material
- ◆ hohe Lichtbrechung
- ◆ elektrischer Isolator

(2) Graphit:

trigonal planare Koordination
 sp^2 -Hybridisierung
Schichtstruktur

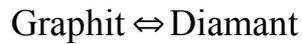


Eigenschaften:

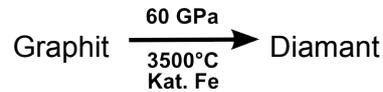
- ◆ spaltbar (Bsp. Bleistift)
- ◆ schwarz (wegen freier Ladungsträger in den Benzolringen nicht optisch durchlässig)
- ◆ elektrischer Leiter

Phasenumwandlung

Graphit bei Raumtemperatur thermodynamisch stabil:



Darstellung:



(3) Fullerene:

- Darstellung: Verdampfen von Graphit (bei ca 2000°-4000°C) und schnelles Abschrecken des C-Dampfes
- Prominentestes Beispiel: C_{60} (Fussballmolekül → 12 Fünfringe, 20 Sechsringe)

4.5.2 Allgemeine Modifikationen der Kohlenstoffgruppe

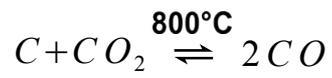
C:	Diamant-Typ,	Graphit, Fullarene	
Si:	Diamant-Typ,	x, x	
Ge:	Diamant-Typ,	x, x	
Sn:	Diamant-Typ	\longleftrightarrow	metallisches Zinn (dKP)
Pb:	x	x, x,	dichteste Kugelpackung / Metall

4.5.3 Oxide der IV. HG

	$M^{+II}O$	$M^{+IV}O_2$	Stabilität von M^{4+}	KZ	Bindungsart
C	CO	CO_2	↑	2	Moleküle (kovalente Bindung)
Si	---	SiO_2		4	⋮
Ge	GeO	GeO_2		4 / 6	⋮
Sn	SnO	SnO_2		6 (Rutil-Typ)	⋮
Pb	PbO	PbO_2		6	Ionengitter

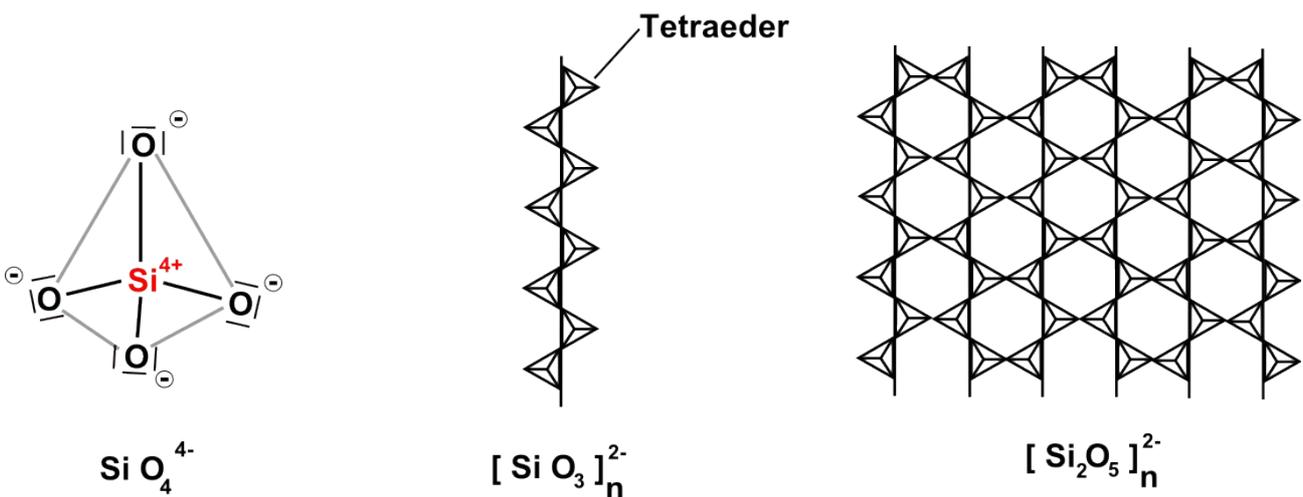
CO/CO₂

Darstellung:

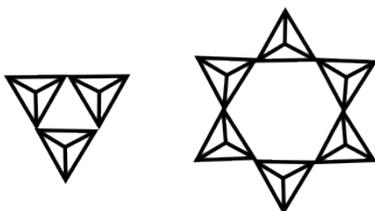


SiO_n

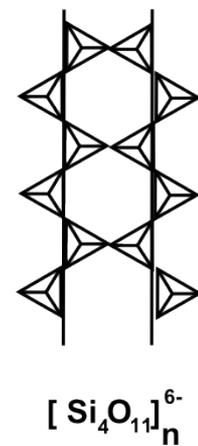
zunehmende Vernetzung



Ringsilikate



Bandsilikate



$SiO_2 \rightarrow SiO_4$ -Tetraeder nur eckenverknüpft

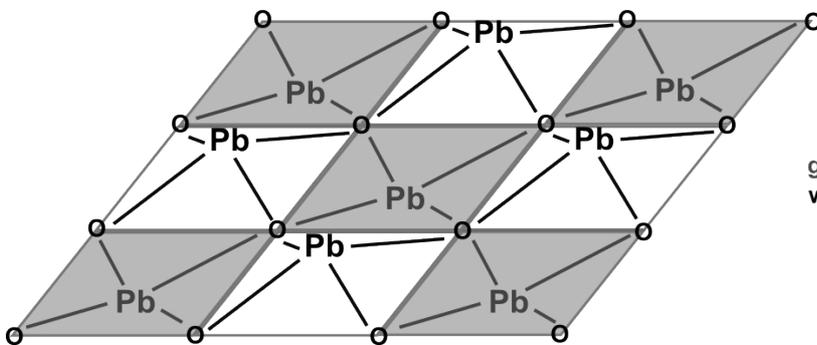
keine Kantenverknüpfung



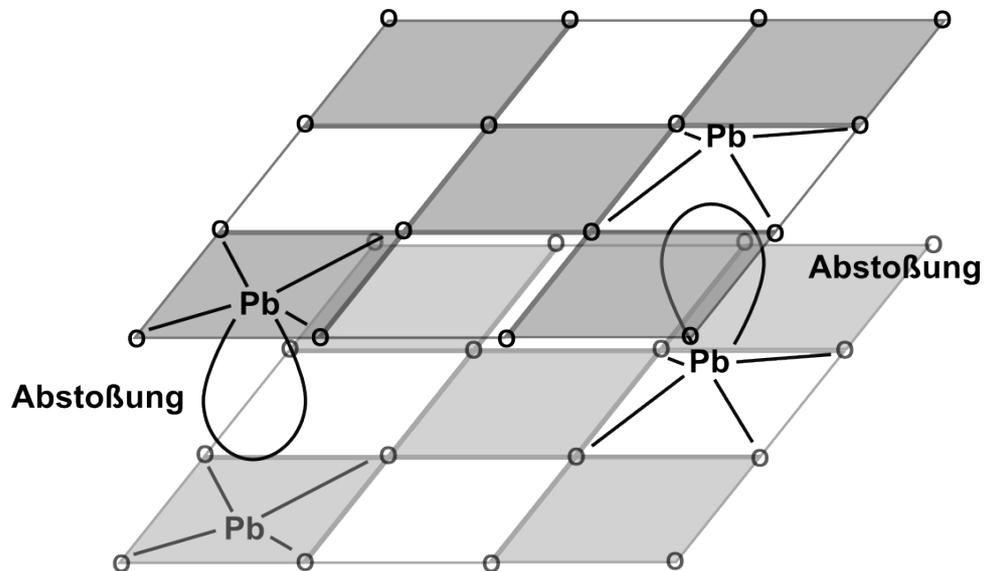
→ **elektrostatische Blockade**
→ **Abstoßung Si^{4+} / Si^{4+}**

SiS_2 sind jedoch kantenverknüpfte SiS_4 -Tetraeder

PbO: „Schachbrettstruktur“



graue Flächen: Pb unter dem Schachbrett
weisse Flächen: Pb über dem Schachbrett



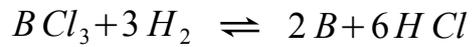
PbO₂:

- stark oxidierend
- Anodenmaterial in Bleiakkus

4.6 Die Borgruppe / 3. HG

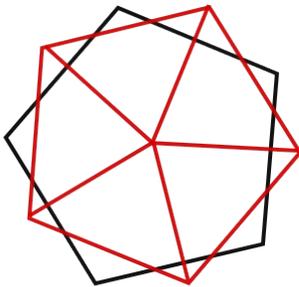
4.6.1 Bor

4.6.1.1 Darstellung:



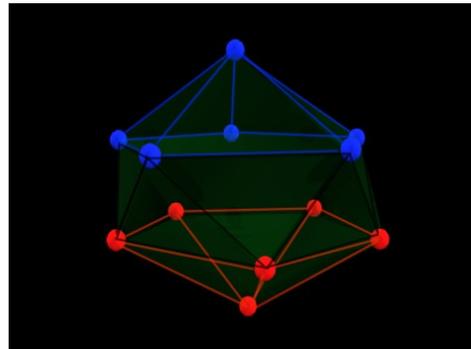
4.6.1.2 Elementmodifikationen des Bors:

- insgesamt 4 Modifikationen
- charakteristische Baueinheit: B_{12} -Ikosaeder

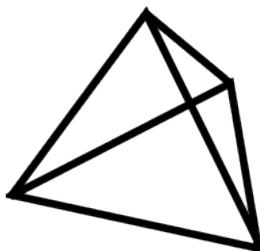


obere 5-basige Pyramide
untere 5-basige Pyramide

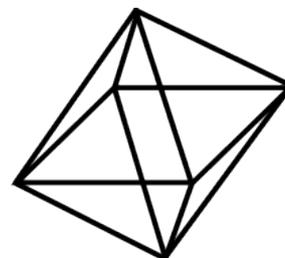
- Ikosaederflächen sind ausschließlich Dreiecke
- platonischer Körper (besteht nur aus gleichseitigen Dreiecken)



andere platonische Körper:

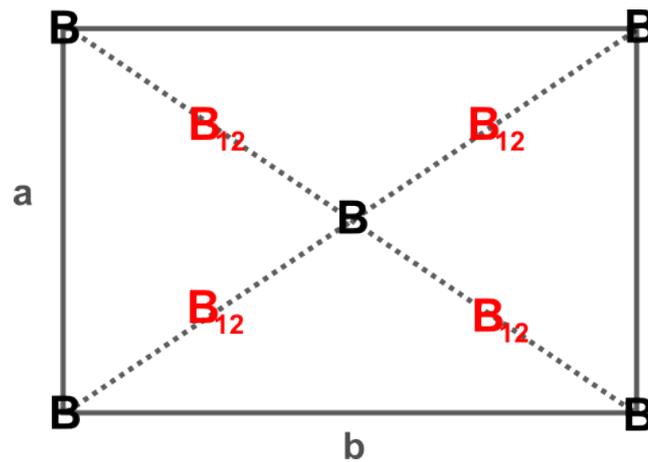


Tetraeder



Oktaeder

Bsp.: Tetragonales Bor als Elementmodifikation



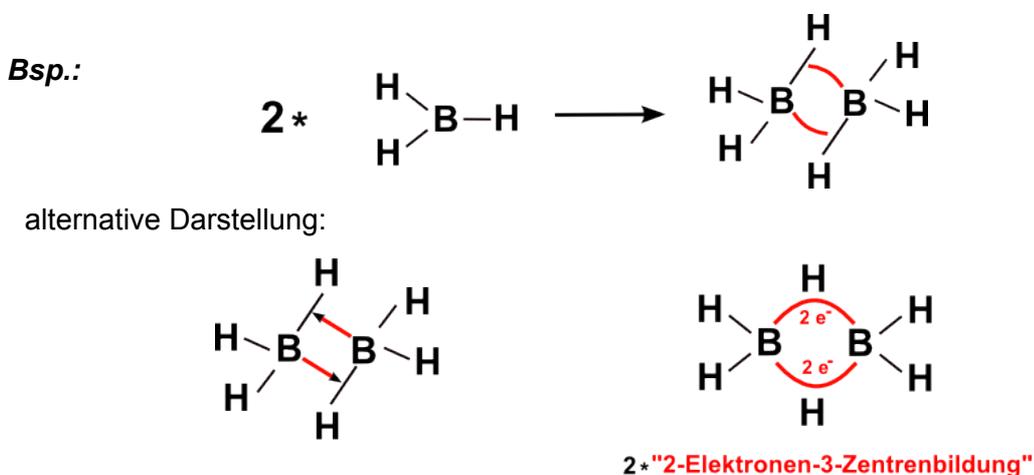
B_{12} -Icosaeder sind charakteristische Baueinheiten der Elementmodifikationen, der Legierungen, der Halogeniden und der Wasserstoffverbindungen des Bors.

4.6.1.3 Bor als Elektronenmangelement

Bor hat bei Bindungen einzigartige Eigenschaften. So besitzt es zu wenig Elektronen (nur 3) um eine vollständige kovalente Bindung einzugehen und die Edelgaskonfiguration zu erreichen. Es ist aber auch zu elektronegat, um die Elektronen einfach in ein „Elektronengas“ abzugeben wie in einer metallischen Bindung.

(1) Mehrzentrenbindung:

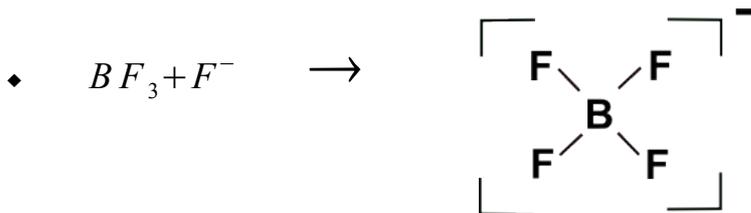
Das Bor kann nun sog. Mehrzentrenbindungen ausbilden. In einer normalen kovalenten Bindung werden zwei Atome durch ein gemeinsames Elektronenpaar zusammengehalten. Beim Bor können sich nun aber auch 3 oder mehr Atome an so einer Bindung beteiligen und so den Elektronenmangel ausgleichen:



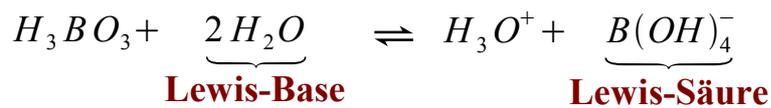
(2) Beteiligung nichtbindender Elektronenpaare des Partners



(3) Anlagerung von Lewis-Basen:



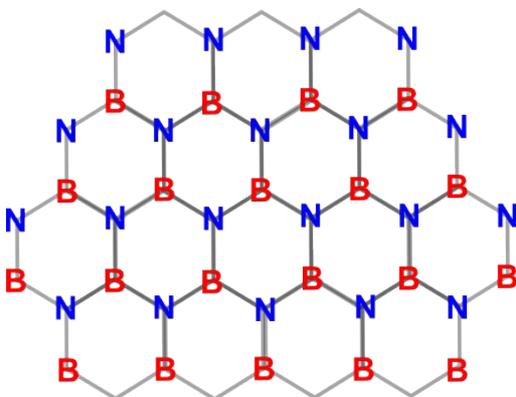
- ◆ Borsäure (H_3BO_3)



4.6.2 Weitere Verbindungen der Borgruppe

- Anorganischer Graphit ($\text{B}^{+III} - \text{N}^{-III}$)

- ◆ hexagonales Bornitrit:



Stickstoff elektronegativer (hält das Atom fest):
→ keine elektrische Leitfähigkeit

- ◆ kubisches Bornitrit:
→ isostrukturell zu Diamant

➤ Isoelektrische Verbindungen:



➔ Strukturchemie des $AlPO_4$ entspricht strukturell weitgehend der des SiO_2 .



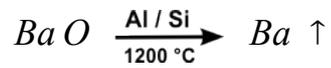
➔ Zintl-Verbindung (Elektronen in der Metallbindung werden formal dem elektronegativeren Element zugeschrieben)

➔ Tl^- entspricht in seiner Strukturchemie dem Kohlenstoff (Analogie zum Diamant)

4.7 Die Erdalkalimetalle / II. HG

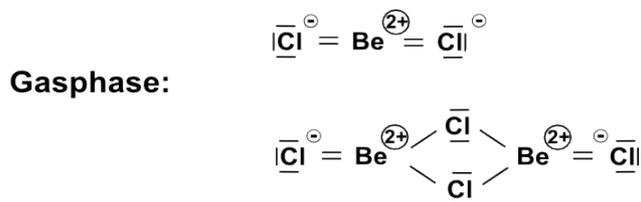
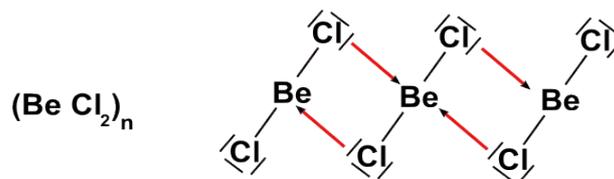
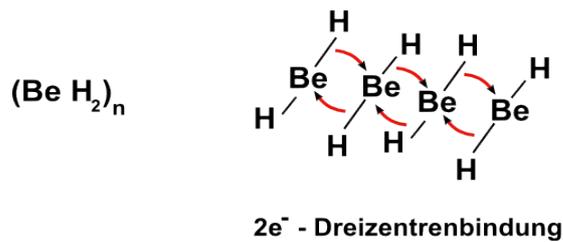
4.7.1 Darstellung:

- 1.) Schmelzflusselektrolyse
- 2.) Reduktion mit unedlen Metallen:



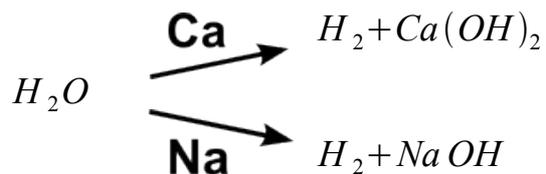
4.7.2 Sonderstellung des Be

- Elektronenmangelement



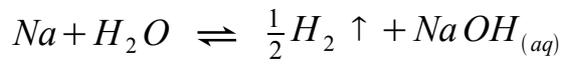
4.7.3 Ionische Hydride

- Alkalimetalle und Erdalkalimetalle bilden mit Wasser ionische Hydride



4.8 Die Alkalimetalle / I. HG

(1) Reaktion mit H_2O :



(2) Reaktion mit NH_3 :

