



Emerich Eichhorn

Allgemeine und Anorganische Chemie

für Pharmazeuten



S. Hirzel Verlag

Emerich Eichhorn

Allgemeine und Anorganische Chemie

für Pharmazeuten

Mit 374 Abbildungen,
22 Tabellen und zahlreichen Formelzeichnungen



Hirzel Verlag

Zuschriften an

lektorat@dav-medien.de

Anschrift der Autors

Dr. Emerich Eichhorn
Grunewaldstr. 18
93053 Regensburg

Alle Angaben in diesem Werk wurden sorgfältig geprüft. Dennoch kann der Autor und der Verlag keine Gewähr für deren Richtigkeit übernehmen.

Ein Markenzeichen kann markenrechtlich geschützt sein, auch wenn ein Hinweis auf etwa bestehende Schutzrechte fehlt.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet unter <https://portal.dnb.de> abrufbar.

Jede Verwertung des Werkes außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Übersetzungen, Nachdrucke, Mikroverfilmungen oder vergleichbare Verfahren sowie für die Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen.

1. Auflage 2022

ISBN 978-3-7776-2565-2 (Print)

ISBN 978-3-7776-3279-7 (E-Book, PDF)

© 2022 S. Hirzel Verlag

Birkenwaldstraße 44, 70191 Stuttgart

www.hirzel.de

Printed in Germany

Satz: primustype Hurler GmbH, Notzingen

Druck und Bindung: Aumüller Druck, Regensburg

Umschlagabbildung: Holo Art/stock.adobe.com

Umschlaggestaltung: deblik, Berlin

Vorwort

Das vorliegende Lehrbuch richtet sich in erster Linie an Studierende der Pharmazie, die im Vorstudium, in der Regel im 1. Semester, in die Grundlagen der Chemie eingeführt werden sollen. Es kann aber auch für Biologie- und Medizinstudenten nützlich sein. Der Hauptschwerpunkt der stoffchemischen Themen konzentriert sich daher sehr auf die Chemie in wässriger Lösung. Dieser Teil der Anorganischen Chemie ist vor allem für Studierende mit medizinisch-biologischer oder chemischer Ausrichtung spannend. Gebiete wie Kristallographie, Metalle in niedrigen Oxidationsstufen, Metallkomplexe mit komplizierten Liganden, Metallurgie, Magnetochemie und andere Stoffgebiete, die auf dem Lehrplan für Chemie stehen, werden hingegen kaum oder nicht berücksichtigt. Nach den Erfahrungen des Autors haben Studentinnen und Studenten der Pharmazie zu Beginn ihres Studiums oft große Probleme, die typischen Eigenschaften der verschiedenen chemischen Elemente zu benennen. Das vorliegende Lehrbuch soll hier eine Orientierungshilfe sein, aber kein Lexikon darstellen.

Das Grundwissen in Allgemeiner und Anorganischer Chemie wird nicht als Faktensammlung mit Anspruch auf Berücksichtigung aller Details präsentiert. Ein solches Lehrkonzept ist vor allem für Anfänger ungeeignet. Daran sollten sich hoch qualifizierte Fachleute immer wieder erinnern. Das Grundwissen in Chemie soll mithilfe sehr einfacher, anschaulich dargelegter Konzepte vermittelt werden. Chemie funktioniert nach Regeln, und Regeln kennen Ausnahmen, was sie von Gesetzen unterscheidet. Dabei sollte man nicht jede Ausnahme als Gegenbeweis für die Regel sehen. Regeln schaffen Orientierung, und jede Ausnahme kann man sich bewusst machen und nach deren Ursachen suchen. Findet man welche, dann hat man sehr viel mehr gelernt, als wenn man sich eine Unmenge Fakten und Details bulimisch und ohne Sicht auf größere Zusammenhänge einfach einpaukt. In diesem Sinne soll dieses Lehrbuch auch eine Anleitung zum verständnisorientierten Lernen sein.

►Kap. 1 ist eher einfach gehalten. Es soll auch jenen Studenten einen Einstieg in das Fach Chemie ermöglichen, die während ihrer schulischen Vorbildung noch nicht viel von Chemie gehört haben. In den folgenden Kapiteln werden Themen angesprochen, die als anspruchsvoll und schwierig gelten, die nach Auffassung des Autors aber nicht notwendigerweise so präsentiert werden müssen. Die als äußerst schwierig und unanschaulich geltende Quantenmechanik erklärt die Regeln, nach denen sich Atome zu Molekülen verbinden. Die höhere Mathematik wird in diesem Buch durch die sehr anschauliche Diskussion stehender Wellen auf schwingungsfähigen Körpern ersetzt.

In ►Kap. 1 und ►Kap. 2 werden die wichtigsten Grundregeln vorgestellt, mit denen im Folgenden ständig gearbeitet wird. Es sind dies die Pearson-Theorie und das Modell der Hybridisierung, aus dem sich das Konzept von *Gillespie* und *Nyholm* ableitet. Die Pearson-Theorie beschreibt, welche Elemente sich gerne untereinander verbinden, die Gillespie-Regeln sagen uns, wie die Moleküle räumlich aussehen, die daraus hervorgehen. In ►Kap. 1 sind auch die wichtigsten Prinzipien erklärt, wie die Gestalt der Moleküle die physikalischen Eigenschaften der ihr zugrunde liegenden Stoffe beeinflusst.

In ►Kap. 3 wird vor allem erläutert, wie die Symmetrie von Molekülen dargestellt werden kann. Auch dieses Kapitel wirkt, vor allem für Anfänger, ausgesprochen anspruchsvoll. Das Arbeiten mit Symmetrieargumenten hebt den Lehrbuchtext durchaus auf ein Niveau, das über dem der meisten Anfängervorlesungen liegt. Dies geschieht aber nicht aus dem Bedürfnis heraus, den Studenten zugunsten einer hochwertigeren Ausbildung

ein Mehr an Stoff zuzumuten. Der Autor ist der festen Überzeugung, dass Symmetrieargumente ein wirksames Instrument darstellen, den Zugang zur vielschichtigen Stoffchemie deutlich zu erleichtern. Dabei ist es nicht so wichtig, dass Punktgruppen und Symmetrierassen in allen, z. B. auch in schwierigen Fällen akkurat bestimmt werden können. Wichtig ist, dass verstanden wird, auf welche Weise Symmetrieargumente die Gestalt und Stabilität der Moleküle beeinflussen. In den meisten Fällen ist das Arbeiten mit den Schoenflies- und Mulliken-Symbolen entbehrlich, weil die wichtigsten Wirkungen der Umgebungssymmetrie auf die Orbitale auch anschaulich erklärt werden. Dennoch sind sie im Text eingearbeitet, und interessierte Leser können das Arbeiten mit ihnen erlernen. Das Arbeiten mit den Orbitaldiagrammen sollte geübt werden und ist auch Bestandteil der meisten Vorlesungen und Prüfungen. ▶ Kap. 4 behandelt die Grundlagen der Thermodynamik und Kinetik. Dies sind oft keine beliebten Themen, weil sie sehr rechenintensiv gestaltet werden können. In der Auswahl der angesprochenen Teilgebiete wurde nur das Nötigste berücksichtigt. Daher kann das Kapitel kein Lehrbuch der physikalischen Chemie ersetzen. Dieses Nötigste ist aber ausführlich dargelegt, daher kann die Bearbeitung dieses Kapitels den Einstieg in Lehrbücher der physikalischen Chemie erleichtern.

Beim Rechnen mit dem Massenwirkungsgesetz und mit der Nernst-Gleichung wurde allergrößter Wert daraufgelegt, dass der wichtigste Unterschied zwischen Aktivität und Konzentration darin liegt, dass die Aktivität eine dimensionslose Relativgröße ist, während die Konzentration immer eine Dimension trägt. Leider wird in manchen Lehrveranstaltungen dieser Unterschied nicht deutlich gemacht, was vor allem beim Logarithmieren zu Verletzungen mathematischer Regeln führt. Diese werden hier nicht als unbedeutend verniedlicht und streng vermieden.

Während ▶ Kap. 1–4 zur Vorbereitung und Einführung dienen, bilden ▶ Kap. 5–8 das Herzstück dieses Lehrbuchs. Es werden fast alle chemischen Elemente mit ihren typischen Eigenschaften und Verbindungen vorgestellt. Dabei wird grundsätzlich auf das in den ▶ Kap. 1–4 Gelernte Bezug genommen und damit gearbeitet. Zu jedem Element wird in mehr oder weniger umfangreichen Kastenelementen auf die Relevanz des Elements in Biologie und Medizin hingewiesen. Dabei stellt sich das Problem, dass einerseits damit kein Lehrbuch der Physiologie oder Biochemie ersetzt werden kann und darf. Andererseits sollen die Texte so abgefasst sein, dass man nicht unbedingt ein Biochemiebuch benötigt, um die Kapitel verstehen zu können. Der Autor betont, dass er selbst Chemiker und kein Mediziner oder Biologe ist. Daher wurden medizinische Fachbegriffe, wenn überhaupt, nur sehr sparsam verwendet und die Texte sind in einer eher anschaulichen, allgemeinverständlichen Sprache abgefasst. Die Botschaft, die von den Kastenelementen „Bedeutung für Biologie und Medizin“ ausgehen soll, ist, dass die Anorganische Chemie sehr wohl eine Bedeutung auch für die belebte Natur hat.

Zuletzt sei noch auf etwas hingewiesen. Der Autor bemerkt ein deutlich verändertes Lernverhalten heutiger Studentengenerationen im Vergleich zu denen, die vor Jahrzehnten ausgebildet wurden. In der Vergangenheit war es aufwendiger, Informationen und Fakten zu besorgen, als es das heute ist. Folglich war die Bereitschaft, diese Informationen zu behalten und sie zu nutzen, entsprechend groß. Bedingt durch die elektronischen Medien ist es heute sehr einfach, sich mit Informationen zu versorgen. Entsprechend verschwenderisch geht man mit ihnen um. Man ermittelt Fakten, erledigt damit eine Arbeit und vergisst sie dann. Dies ermöglicht in vielen Fällen ein effizientes Arbeiten, es schafft aber keine beständige Kompetenz. Eine tiefes, beständiges Sachverständnis muss eine akademische Ausbildung aber nach wie vor vermitteln. Studenten haben heute vor allem

in den frühen Semestern viel größere Schwierigkeiten mit dem autodidaktischen Lernen, als manche Dozenten es ihnen zubilligen. Hier ist Tadel völlig unangemessen und erhöhte Ansprüche an das studentische Leistungsvermögen allein sind kontraproduktiv. Nötig ist Hilfe durch verstärkte und intelligentere Anstrengungen in der Wissensvermittlung. Im vorliegenden Lehrbuch wird diesem Problem dadurch begegnet, dass ähnliche Argumentationen wiederholt an den dafür geeigneten Stellen ausgeführt werden. Die Vorstellung: „Einmal erklärt ist genug“ erweist sich heute als nicht mehr tragfähig. Dadurch ergeben sich im Text oft viele Wiederholungen, die aber den Studenten die wichtigen Argumentationen eingängig machen und es ihnen erleichtern sollen, Allgemeines von Speziellem zu unterscheiden. Auch wenn dieser Stil sachkundigen Lesern langweilig erscheinen mag, wird den Anfängern damit sehr viel Sicherheit geboten. Das selbstständige Lernen soll dadurch erleichtert und gefördert werden.

In diesem Sinne werden gute Lehrbücher auch in Zukunft dringender benötigt denn je. Der Autor hat versucht, dazu einen konstruktiven Beitrag zu leisten.

Regensburg, im Sommer 2022

Emerich Eichhorn

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	V
1 Einführung in die Anorganische und Allgemeine Chemie	1
1.1 Atome, Elemente und Periodensystem	1
1.1.1 Elemente und Verbindungen	1
1.1.2 Chemische Reaktionen	2
1.1.3 Aufbau von Atomen aus Elementarteilchen	2
1.1.4 Periodensystem der Elemente	4
1.1.5 Struktur der Atomhülle	5
1.2 Redoxprozess und Bindigkeit	6
1.2.1 Chemische Reaktionen durch Elektronenübertragung	6
1.2.2 Arten chemischer Bindungen	8
1.3 Lewis-Formeln, Elektronegativität und Dipolmoment	16
1.3.1 Beschreibung von Molekülen über Lewis-Formeln	16
1.3.2 Entstehung von Dipolmomenten in Molekülen	16
1.3.3 Einfluss von Dipolmomenten auf die Eigenschaften der Moleküle ...	17
1.4 Säure-Base-Reaktionen nach Brönsted	19
1.4.1 Austausch von Protonen zwischen Molekülen	19
1.4.2 Bildung von Brönsted-Säuren	20
1.4.3 Bildung von Brönsted-Basen	22
1.4.4 Ampholyte	23
1.4.5 Neutralisation	24
1.4.6 Autoprotolyse	25
1.5 Beschreibung von Bindungszuständen	25
1.5.1 Bestimmung von Formalladungen	25
1.5.2 Zusammenhang von Formalladung und Bindigkeit	27
1.5.3 Ermittlung von Oxidationsstufen	31
1.5.4 Formulierung von Redoxreaktionen	33
1.6 Stöchiometrische Grundlagen	35
1.6.1 Chemische Gleichungen ermöglichen quantitative Aussagen	35
1.6.2 Stoffmengen	36
1.6.3 Zusammenhang zwischen Stoffmenge und Volumen	37
1.6.4 Konzentrationsangaben	38
1.7 Intramolekulare Kräfte und ihre Auswirkungen auf physikalische Prozesse	40
1.7.1 Kinetisches Teilchenmodell für die Aggregatzustände	40
1.7.2 Dipolmomente beeinflussen Schmelz- und Siedepunkte	42
1.7.3 Dipolmomente beeinflussen Löslichkeiten	43

1.8 Säure-Base-Reaktionen nach Lewis	46
1.8.1 Ein Experiment führt zu einem neuen Säure-Base-Verständnis.....	46
1.8.2 Definition von Lewis-Säuren und -Basen	48
1.8.3 Komplexbildungen sind Lewis-Säure-Base-Reaktionen	50
1.9 Pearson-Konzept	52
1.9.1 Manche Lewis-Säuren bevorzugen bestimmte Lewis-Basen und meiden andere	52
1.9.2 Härte von Säuren und Basen.....	54
1.9.3 Bedeutung der Polarisierbarkeit für das Pearson-Konzept.....	54
1.9.4 Erweiterte Anwendung des Pearson-Konzepts.....	56
2 Atombau und chemische Bindung	59
2.1 Grundlagen aus der Quantenmechanik	59
2.1.1 Elektron und Tennisball im eindimensionalen Rohr	59
2.1.2 Stehende Wellen	65
2.1.3 Postulate der Quantenmechanik	67
2.1.4 Elektronenspin	69
2.2 Licht- und Elektronenstrahlung	70
2.2.1 Erzeugung von Licht.....	70
2.2.2 Charakterisierung von Licht.....	71
2.2.3 Beugung von Licht	71
2.2.4 Teilcheneigenschaft von Licht	72
2.2.5 Beugung von Elektronen	73
2.3 Chladnische Klangfiguren	74
2.3.1 Stehende Wellen auf dreidimensionalen Körpern	74
2.3.2 Elektronen im zweidimensionalen Käfig	75
2.3.3 Elektronen im kugelförmigen Käfig	78
2.4 Aufbau der Atomhülle	79
2.4.1 Elektronenbewegung im Wasserstoffatom	79
2.4.2 Elektronenbewegung in Mehrelektronensystemen	83
2.5 Chemische Bindung am Beispiel des Wasserstoffmoleküls	86
2.5.1 Wechselwirkungen zweier Wasserstoffatome.....	86
2.5.2 Molekülorbitaltheorie	88
2.5.3 Valenzbindungstheorie.....	90
2.6 Molekülorbitalschemata zweiatomiger Moleküle	91
2.6.1 Räumliche Wechselwirkungen zwischen den Atomorbitalen	91
2.6.2 Magnetische Eigenschaften am Beispiel von Fluor und Sauerstoff ...	93
2.6.3 Zweiatomige Moleküle mit Konfigurationswechselwirkung	97
2.7 Räumliche Anordnung von Atomen in einem Molekül	100

2.8	Konzept nach Gillespie und Nyholm	104
2.8.1	Geometrie einfacher AX_n -Systeme	104
2.8.2	Einfluss freier Elektronenpaare auf die Strukturgeometrie	106
2.8.3	Molekülgeometrie und Dipolmoment	108
2.8.4	Erweiterte Gillespie-Regeln	110
2.9	Mesomerie und ihre Darstellung in der MO-Theorie	112
3	Grundlagen aus der Mathematik	117
3.1	Lineare Gleichungen	117
3.1.1	Der Stoffumsatz einer Reaktion als Beispiel für ein lineares Problem	117
3.1.2	Steigung und Achsenabschnitt als Merkmale einer linearen Gleichung	119
3.1.3	Lösung einer linearen Gleichung am Beispiel einer Mischungsrechnung	122
3.2	Quadratische Gleichungen und Polynome	123
3.2.1	Ein Beispiel für ein nichtlineares Problem: Das Federkraftgesetz	123
3.2.2	Merkmale quadratischer Gleichungen	125
3.2.3	Gemischt quadratische Gleichungen	125
3.2.4	Kubische Gleichungen und Polynome	127
3.3	Exponentialfunktion und Logarithmus	128
3.4	Differenzialrechnung	131
3.4.1	Steigungsproblem	131
3.4.2	Ableitungen von Polynomen	133
3.5	Integralrechnung	134
3.5.1	Flächenproblem	134
3.5.2	Approximative Darstellung der Fläche unter einer Funktionskurve	135
3.5.3	Genauere Lösung des Flächenproblems	136
3.5.4	Hauptsatz der Differenzial- und Integralrechnung	136
3.5.5	Bestimmte Integrale	137
3.5.6	Einschränkungen im Definitionsbereich bestimmter Integrale	139
3.6	Symmetrieeigenschaften von Molekülen und Vektoren	140
3.6.1	Symmetrie von Körpern	140
3.6.2	Symmetrie von Vektoren	147
4	Quantitative Beschreibung chemischer Reaktionen	156
4.1	Ideale Gase	156
4.1.1	Temperatur und Wärme	157
4.1.2	Druck	160
4.2	Innere Energie und isochore Wärmekapazität	167
4.3	Enthalpie und isobare Wärmekapazität	174

4.4	Adiabatische Zustandsänderung	179
4.5	Reaktionsenthalpie	181
4.6	Freie Reaktionsenthalpie und Entropie	186
4.6.1	2. Hauptsatz der Thermodynamik	191
4.7	Chemische Gleichgewichte und Massenwirkungsgesetz	191
4.8	Berechnung von Gleichgewichtslagen aus dem Massenwirkungsgesetz	197
4.9	Beeinflussung chemischer Gleichgewichte	201
4.10	Säure-Base-Gleichgewichte	203
4.10.1	Protolysereaktionen starker Protolyte	203
4.10.2	Stärke von Säuren und Basen	206
4.10.3	Gemische schwacher Säuren und Basen	212
4.11	Löslichkeitsgleichgewichte	219
4.12	Quantitative Beschreibung von Redoxgleichgewichten	225
4.12.1	Halbreaktionen und Standardredoxpotenzial	225
4.12.2	Nernst-Gleichung	229
4.12.3	Spezielle Elektrodentypen	234
4.13	Kopplung von Gleichgewichtsreaktionen	242
4.14	Beschreibung realer Mischungen	246
4.14.1	Aktivitätskoeffizienten	251
4.15	Bezugspunkt für verdünnte Reaktanden in realer Lösung: der 1-molare Standard	257
4.16	Geschwindigkeit chemischer Reaktionen	260
4.16.1	Definition der Reaktionsgeschwindigkeit	260
4.16.2	Konzentrations-Zeit-Gesetze	262
4.16.3	Komplexe Reaktionen	267
4.16.4	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten	271
5	Chemie der Hauptgruppenelemente	275
5.1	Elemente der 1. Hauptgruppe: Wasserstoff und Alkalimetalle	275
5.1.1	Wasserstoff	275
5.1.2	Alkalimetalle: Lithium, Natrium und Kalium	279
5.2	Elemente der 2. Hauptgruppe: Erdalkalimetalle	284
5.2.1	Oxide und Hydroxide	285
5.2.2	Wasserlösliche Salze	286
5.2.3	Schwerlösliche Fluoride	286
5.2.4	Schwerlösliche Sulfate	287
5.2.5	Schwerlösliche Carbonate	288
5.2.6	Schwerlösliche Phosphate	288

5.3	Elemente der 3. Hauptgruppe: Bor-Gruppe	292
5.3.1	Bor	293
5.3.2	Aluminium	298
5.3.3	Gallium, Indium und Thallium	302
5.4	Elemente der 4. Hauptgruppe: Kohlenstoff-Gruppe	304
5.4.1	Kohlenstoff	304
5.4.2	Silicium	315
5.4.3	Germanium	319
5.4.4	Zinn	320
5.4.5	Blei	324
5.5	Elemente der 5. Hauptgruppe: Stickstoff-Gruppe	329
5.5.1	Stickstoff	329
5.5.2	Phosphor	341
5.5.3	Arsen	350
5.5.4	Antimon	353
5.5.5	Bismut	357
5.6	Elemente der 6. Hauptgruppe: Chalkogene	359
5.6.1	Sauerstoff	359
5.6.2	Schwefel	366
5.6.3	Selen	380
5.6.4	Tellur	383
5.7	Elemente der 7. Hauptgruppe: Halogene	384
5.7.1	Fluor	384
5.7.2	Chlor, Brom und Iod	386
5.7.3	Interhalogenverbindungen	394
5.8	Elemente der 8. Hauptgruppe: Edelgase	399
6	Chemie der Komplexverbindungen	403
6.1	Herleitung von Komplexstrukturen mithilfe des Kästchenmodells	404
6.2	Ligandenfeldtheorie	411
6.2.1	Oktaedrisches Ligandenfeld	412
6.2.2	Tetraedrisches Ligandenfeld	417
6.2.3	Quadratisch-planares Ligandenfeld	419
6.2.4	Pentakoordinierte Komplexe	424
6.2.5	Jahn-Teller-Effekt	428
6.2.6	Vergleich von Kästchenschema und Ligandenfeldtheorie	433
6.3	Isomerie von Komplexmolekülen	435
6.3.1	Isomeriebegriff	435
6.3.2	Konstitutionsisomerie	437
6.3.3	Konfigurationsisomerie	438
6.4	Nomenklatur von Komplexverbindungen	452

7	Chemie der Nebengruppenelemente	456
7.1	Elemente der 3. Nebengruppe	458
7.1.1	Scandium	458
7.1.2	Yttrium	460
7.1.3	Lanthan	460
7.1.4	Lanthanoiden-Elemente	461
7.2	Elemente der 4. Nebengruppe	464
7.2.1	Titan	464
7.2.2	Zirkonium	469
7.2.3	Hafnium	471
7.2.4	Schlussbetrachtungen	471
7.3	Elemente der 5. Nebengruppe	474
7.3.1	Vanadium	474
7.3.2	Niob und Tantal	480
7.4	Elemente der 6. Nebengruppe	482
7.4.1	Chrom	482
7.4.2	Molybdän	497
7.4.3	Wolfram	501
7.5	Elemente der 7. Nebengruppe	503
7.5.1	Mangan	503
7.5.2	Technetium und Rhenium	518
7.6	Elemente der 8. Nebengruppe	520
7.6.1	Eisen	522
7.6.2	Ruthenium	545
7.6.3	Osmium	548
7.6.4	Cobalt	549
7.6.5	Rhodium	559
7.6.6	Iridium	561
7.6.7	Nickel	562
7.6.8	Palladium	571
7.6.9	Platin	573
7.7	Elemente der 1. Nebengruppe	577
7.7.1	Kupfer	577
7.7.2	Silber	589
7.7.3	Gold	595
7.8	Elemente der 2. Nebengruppe	598
7.8.1	Zink	599
7.8.2	Cadmium	605
7.8.3	Quecksilber	607

8	Kernchemie	620
8.1	Zusammensetzung des Atomkerns	620
8.1.1	Elemente und Isotope	620
8.1.2	Was hält die Nukleonen im Atomkern zusammen?	621
8.1.3	Stabilität von Nukliden	622
8.2	Materie und Antimaterie	624
8.2.1	Entstehung von Materie und Antimaterie	624
8.2.2	Erzeugung unterschiedlicher Teilchenpaare	625
8.3	Nukleonen im Potenzialtopf	626
8.4	Radioaktivität	629
8.4.1	β -Zerfall	629
8.4.2	β^+ -Zerfall und Elektroneneinfang	631
8.4.3	α -Zerfall	634
8.4.4	γ -Zerfall	635
8.4.5	Natürliche Zerfallsreihen	636
8.5	Kinetik des radioaktiven Zerfalls	638
8.6	Messung und Wirkung radioaktiver Strahlung	641
8.7	Radioaktivität in der Medizin	645
8.8	Wichtige Kernreaktionen	647
8.8.1	Kernspaltung	647
8.8.2	Kernfusionen	656
8.8.3	Sonstige Kernreaktionen	660
	Sachregister	663
	Der Autor	701

1 Einführung in die Anorganische und Allgemeine Chemie

1.1 Atome, Elemente und Periodensystem

1.1.1 Elemente und Verbindungen

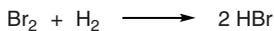
In der Chemie ist man stets versucht, die Eigenschaften von Stoffen aus der Struktur ihrer kleinsten Teilchen heraus zu erklären. Diese kleinsten Teilchen von **chemischen Elementen** sind **Atome**. Atome können sich zu Assoziaten, den sogenannten **Molekülen** zusammenschließen. Diese bilden die kleinsten Teilchen der **chemischen Verbindungen**. Zur Verdeutlichung der Begriffe ein Beispiel: Die Stoffe Brom und Wasserstoff sind gasförmige Elemente. Es gibt keine Methode, diese beiden Stoffe in einfachere Stoffe zu zerlegen. Ferner unterscheiden sich beide Gase in Farbe, Geruch und Siedepunkt. Gasförmiges Brom wird bei 60 °C flüssig, hat eine braungelbe Eigenfarbe und einen üblen Geruch. Bei geringem Druck kann man Brom aber auch bei tiefer Temperatur gasförmig halten. Wasserstoff kann erst bei sehr viel tieferer Temperatur verflüssigt werden. Wasserstoff ist farblos und geruchlos. Werden beide Gase in ein Gefäß gefüllt, dann bildet sich ein Gasgemisch. Es entsteht dabei kein neuer Stoff. Bei Abkühlung des Systems zum Beispiel mit Eis, wird die Hauptmenge des Broms flüssig, der Wasserstoff wird gasförmig bleiben. Mit dieser einfachen Methode können beide Stoffe wieder getrennt werden.

Der britische Chemiker *John Dalton* hat sich Atome als starre Kugeln vorgestellt. Die Atome verschiedener Elemente unterscheiden sich nach *Dalton* im Wesentlichen durch ihr Gewicht. Es gibt also Bromatome und Wasserstoffatome. Die Bromatome sind dabei wesentlich schwerer als die Wasserstoffatome. Wasserstoffatome sind die leichtesten Atome, die in der Natur vorkommen. Ein Bromatom ist fast 80-mal schwerer als ein Wasserstoffatom. Die Zahl 80 ist die **relative Atommasse** von Brom. Entsprechend ist die relative Atommasse von Wasserstoff 1. Elemente werden durch Elementsymbole abgekürzt. Die Elementsymbole leiten sich von den griechischen und lateinischen Namen der Elementstoffe her. Das Element Brom (griech. *bromos*, Gestank) erhält das Symbol Br und dem Element Wasserstoff (lat. *hydrogenium*) wird das Symbol H zugeordnet. Nur wenige Elemente haben aber isolierte Atome als kleinste Bausteine. Sowohl bei Wasserstoff als auch bei Brom verbinden sich die Atome zu zweiatomigen Molekülen. Dabei verbinden sich die beiden Atome so fest zu einem Teilchen, sodass man die entstandene Bindung nur unter sehr großem Energieaufwand trennen kann. Die kleinsten Teilchen der Elemente sind in den meisten Fällen ebenfalls Moleküle. Elemente sind es aber gleichwohl, da ihre

Moleküle nur aus einer einzigen Atomsorte bestehen. Die kleinsten Teilchen des Elements Brom sind also Brommoleküle, Schreibweise Br_2 . Entsprechend gilt für Wasserstoffmoleküle H_2 . Beim Erhitzen des H_2/Br_2 -Gasgemischs kommt es im System zu einigen Veränderungen. So verschwindet die braune Farbe des Broms und das Gasgemisch gibt Wärme an die Umgebung ab. In diesem Fall liegt eine **chemische Reaktion** vor. Es entsteht ein völlig neues Gas. Dieses ist farblos, hat einen stechenden Geruch, wird bei Eiskühlung nicht flüssig und löst sich hervorragend unter saurer Reaktion in Wasser. Das entstandene Gas besteht ebenfalls aus zweiatomigen Molekülen, die aber aus einem Wasserstoffatom und einem Bromatom zusammengesetzt sind. Bei diesem Vorgehen wurde also eine chemische Verbindung, in diesem Fall Bromwasserstoff (HBr), hergestellt.

1.1.2 Chemische Reaktionen

Chemische Reaktionen werden mithilfe chemischer **Reaktionsgleichungen** beschrieben. Die Herstellung zusammengesetzter Verbindungen aus einfachen Stoffen bezeichnet man als **Synthese**. Die Synthese von Bromwasserstoff aus den Elementen lässt sich über die folgende Gleichung formulieren:



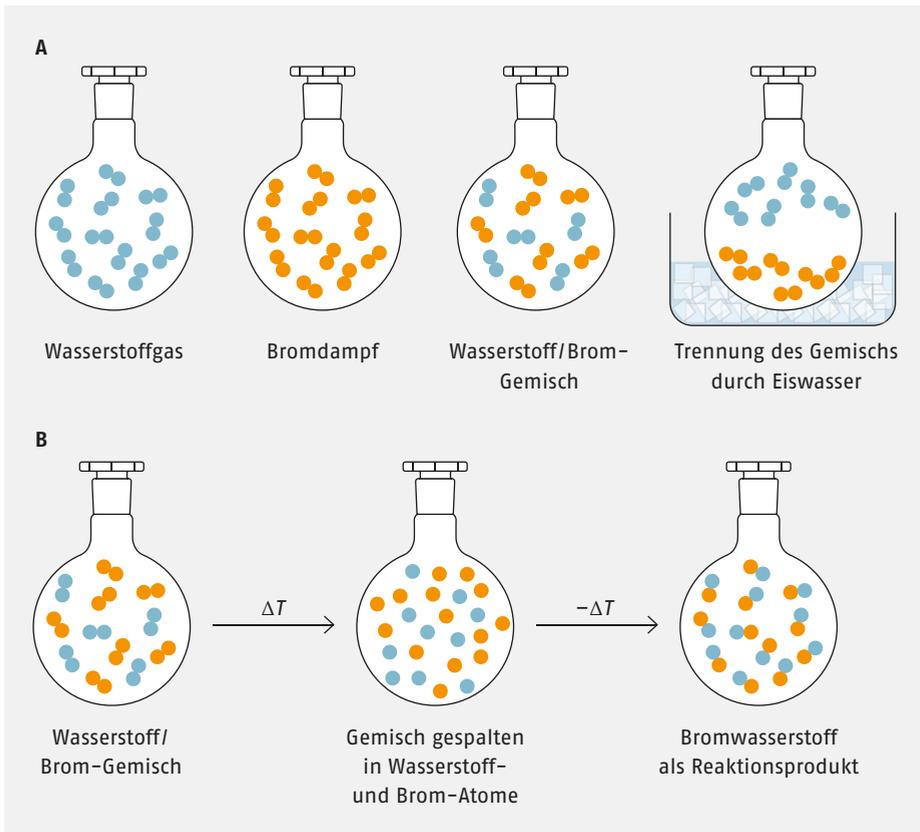
Brom und Wasserstoff reagieren zu Bromwasserstoff. Oder genauer: Ein Brommolekül, bestehend aus zwei Bromatomen, reagiert mit einem Wasserstoffmolekül, bestehend aus zwei Wasserstoffatomen, zu zwei Bromwasserstoffmolekülen, bestehend aus einem Wasserstoff- und einem Bromatom.

Bei der Formulierung chemischer Reaktionsgleichungen sind strenge **Regeln** zu beachten. So gilt das Gesetz der **Massekonstanz**. Die Zahl der Atome eines jeden Elements muss auf der Seite der Ausgangsstoffe (**Edukte**) und auf der Seite der Produkte gleich groß sein. Es dürfen keine Atome verschwinden und es können keine Atome aus dem Nichts entstehen. Das Erwärmen oder Belichten des Eduktgemischs der Mischung von H_2 - und Br_2 -Molekülen bewirkte, dass sich die Wasserstoffmoleküle und die Brommoleküle in Atome aufgespalten haben. Diese Atome reagierten dann zu neuen Molekülen. Die Moleküle einer chemischen Verbindung bestehen dann aus mindestens zwei verschiedenen Atomsorten. • Abb. 1.1 veranschaulicht dieses kleine Experiment.

■ **MERKE** Die kleinsten Teilchen eines Stoffes sind im Regelfall Moleküle. Diese bestehen aus Atomen, die sich zu einem Teilchen, dem Molekül zusammengeschlossen haben. Chemische Elemente bestehen aus einer Sorte von Atomen. Es gibt also so viele verschiedene Atomsorten, wie es chemische Elemente gibt. Inzwischen sind 118 verschiedene chemische Elemente bekannt.

1.1.3 Aufbau von Atomen aus Elementarteilchen

Bisher wurden die Atome nur nach ihrer Masse unterschieden. Wie können diese Atome sich aber untereinander zu Molekülen verbinden? Die einfache Vorstellung, dass es sich bei Atomen um verschieden schwere Kugeln handelt, kann diese Frage nicht beantworten. Schon früh in der Zeit *Daltons* wurde vermutet, dass es die Kräfte der neuentdeckten Elektrizität sind, die die Atome zusammenhalten. Der britische Physiker *Rutherford* konnte zeigen, dass ein Atom aus einem kompakten **Atomkern** und einer sehr masselosen und durchlässigen **Atomhülle** besteht. Der Atomkern ist **elektrisch positiv** geladen,



• **Abb. 1.1** Bildung und Trennung eines Gasgemischs aus Wasserstoffgas und Bromdampf (A) sowie chemische Reaktion zu Bromwasserstoffgas (B)

die Atomhülle gleicht mit ihrer **elektrisch negativen** Ladung die Kernladung aus. Damit sind einfache Atome elektrisch neutrale Körper. Jede in der Natur vorkommende elektrische Ladung ist ein ganzzahliges Vielfaches einer **Elementarladung**, die den Wert von $1,6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb besitzt. Diese Elementarladungen sind an **Elementarteilchen** gebunden.

Der Atomkern besteht aus zwei Arten von Elementarteilchen, den **Protonen** und den **Neutronen**. Beide Teilchen sind etwa gleich schwer und die Masse beträgt $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg. Dies entspricht einer Einheit der relativen Atommasse. Das Proton ist Träger einer positiven Elementarladung; es ist einfach positiv geladen. Das Neutron ist elektrisch neutral und beeinflusst nur die Masse des Atoms. Ein so aufgebauter Atomkern wird von **Elektronen** umkreist. Ein Elektron ist ein Elementarteilchen, das eine negative Elementarladung trägt, aber kaum Masse besitzt. Die Masse eines Elektrons entspricht dem 1/1823-ten Teil der Masse eines Protons. Daher tragen die Elektronen zum Atomgewicht fast nichts bei, sie kompensieren aber die positive Kernladung. Ein Elektron ist also einfach negativ geladen. Je mehr Protonen der Atomkern besitzt, umso stärker ist er positiv geladen.

Die Zahl der Protonen im Kern wird als **Kernladungszahl** bezeichnet. Diese Zahl bestimmt, zu welchem Element ein Atom gehört. Die Atome des Elements Wasserstoff sind die kleinsten und einfachsten Atome, die in der Natur vorkommen. Ein Wasserstoff-

atom besitzt ein Proton und im Regelfall keine Neutronen im Kern. Es gibt aber Wasserstoffatome, die ein oder zwei Neutronen im Atomkern haben. Diese sind schwerer als normale Wasserstoffatome und werden **Wasserstoffisotope** genannt. Die Zahl der Protonen und die Zahl der Neutronen geben die relative Atommasse des Atoms an. Ein normales Wasserstoffatom hat beispielsweise die Atommasse 1, ein Wasserstoffatom mit einem Neutron die Atommasse 2 und ein Wasserstoffatom mit zwei Neutronen die Atommasse 3. Diese Wasserstoffisotope haben nur eine geringe Häufigkeit, sie führen aber dazu, dass die durchschnittliche Atommasse einer natürlichen Wasserstoffprobe etwas größer als 1 ist. Bei jedem Element kommen Isotope vor. Folglich sind die relativen Atommassen der Elemente niemals ganze Zahlen. Die Zahl der Elektronen in der Atomhülle ist in einem neutralen Atom immer gleich der Kernladungszahl und bestimmt die Eigenschaften des Elements.

1.1.4 Periodensystem der Elemente

Werden alle Elemente nach ihrer Kernladungszahl angeordnet, fällt auf, dass die chemischen Elemente in regelmäßigen Abständen immer wieder ähnliche Eigenschaften aufweisen. So handelt es sich bei den Metallen Lithium (Li), Natrium (Na), Kalium (K), Rubidium (Rb), Cäsium (Cs) um wachswichte Metalle (M), die an der Luft korrodieren und mit Wasser heftig reagieren, wobei basische Lösungen entstehen. Die einfachste Verbindung mit Wasserstoff ist binär, das heißt, sie bilden Hydride der Zusammensetzung $MH = LiH, NaH, KH, RbH, CsH$. Die Elemente Fluor, Chlor, Brom und Iod sind alle Nichtmetalle, die entweder gasförmig vorliegen oder zumindest sehr leicht verdampfbar sind. Mit Wasserstoff bilden sie ebenfalls binäre Verbindungen (HF, HCl, HBr, HI), die mit Wasser jedoch saure Lösungen bilden. Werden alle Elemente mit solchen ähnlichen Eigenschaften mit steigender Kernladungszahl untereinander gestellt, dann erhält man das **Periodensystem der Elemente (PSE)**.

■ Tab. 1.1 zeigt die **Hauptgruppen** des PSE. Hinter den Elementen Calcium (Ca), Strontium (Sr) und Barium (Ba) machen die Kernladungszahlen seltsame Sprünge von 10 bis 24 Kernladungen. Offensichtlich fehlen Elemente, die zu den **Nebengruppen** des

■ **Tab. 1.1** Periodensystem der Hauptgruppenelemente

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H_1^1							He_2^4
Li_7^3	Be_9^4	B_{11}^5	C_{12}^6	N_{14}^7	O_{16}^8	F_{19}^9	$Ne_{20,2}^{10}$
Na_{23}^{11}	$Mg_{24,3}^{12}$	Al_{27}^{13}	Si_{28}^{14}	P_{31}^{15}	S_{32}^{16}	$Cl_{35,5}^{17}$	Ar_{40}^{18}
K_{39}^{19}	Ca_{40}^{20}	$Ga_{69,7}^{31}$	$Ge_{72,6}^{32}$	As_{75}^{33}	Se_{79}^{34}	Br_{80}^{35}	$Kr_{83,8}^{36}$
$Rb_{85,5}^{37}$	$Sr_{87,6}^{38}$	$In_{114,8}^{49}$	$Sn_{118,7}^{50}$	$Sb_{121,8}^{51}$	$Te_{127,6}^{52}$	I_{127}^{53}	$Xe_{131,3}^{54}$
Cs_{133}^{55}	$Ba_{137,3}^{56}$	$Tl_{204,4}^{81}$	$Pb_{207,2}^{82}$	Bi_{209}^{83}	Po_{209}^{84}	At_{210}^{85}	Rn_{222}^{86}
Fr_{223}^{87}	Ra_{226}^{88}						

	Metalle
	Nichtmetalle
	Edelgase

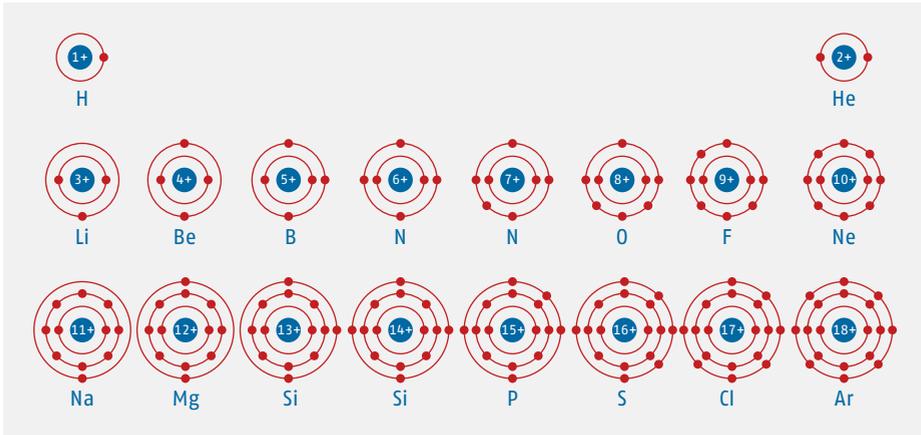
PSE gehören. Das Zustandekommen dieser Nebengruppen sowie die Eigenschaften der Nebengruppenelemente werden im Buch später ausführlich besprochen werden. In **Tab. 1.1** ist neben jedem Elementsymbol oben die Kernladungszahl und unten die durchschnittliche Massezahl angegeben. Es gibt acht Hauptgruppen. In der achten Hauptgruppe stehen die Elemente Helium (He), Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr) und Xenon (Xe). Diese Elemente werden **Edelgase** genannt. Alle diese Elemente sind bei normalem Druck (1 atm) und normaler Temperatur (25 °C) gasförmig. Ihre kleinsten Teilchen sind keine Moleküle, sondern einfache neutrale Atome. Alle anderen Elementgase wie Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, Chlor, Brom und Iod liegen in Form zweiatomiger Moleküle vor. Die Atome der Edelgase zeigen eine auffallend geringe Tendenz, chemische Reaktionen einzugehen. Sie verhalten sich „edel“, daher der Name Edelgas.

Welche Eigenschaften zeichnen Metalle und Nichtmetalle jeweils aus? Metalle sind glänzende, verformbare Feststoffe, aus denen viele Gegenstände hergestellt werden können und die den elektrischen Strom leiten. Diese Eigenschaften sind in der Tat typisch für Metalle. Mit Nichtmetallen reagieren sie unter Bildung kristalliner Salze, die dann oft, aber nicht immer wasserlöslich sind. Salze sind niemals leicht zu verdampfen und nur bei relativ hohen Temperaturen zu schmelzen. Schmelzen und Lösungen von Salzen leiten den elektrischen Strom.

Metalle findet man vor allem bei schweren Elementen, also ganz unten im Periodensystem, oder in weiter Entfernung zu den Edelgasen, die zu den Nichtmetallen zählen. Die Nichtmetalle bilden untereinander Molekülverbindungen, die entweder gasförmig, flüssig oder zumindest relativ leicht verdampfbar sind. Mit den Metallen bilden sie die oben genannten Salze.

1.1.5 Struktur der Atomhülle

Die Eigenschaften der Elemente des PSE lassen sich aus dem Aufbau ihrer Atome ableiten. Daher ist es wichtig den Atomaufbau zu verstehen. Der erste Physiker, der sich damit beschäftigte, war der dänische Wissenschaftler *Niels Bohr*. Er ging davon aus, dass sich die Elektronen in der Atomhülle auf Kreisbahnen bestimmter Energie um den Atomkern bewegen, den **Elektronenschalen**. Die erste Elektronenschale bietet Platz für zwei Elektronen, alle folgenden Schalen bieten Platz für acht Elektronen. Ist eine Schale voll, wird die nächsthöhere besetzt. Die äußerste, am weitesten vom Atomkern entfernte Elektronenschale bezeichnet man als **Valenzschale**. Bei Betrachtung der Elektronenbesetzungsstruktur in den Elektronenhüllen der Elemente für die ersten drei Perioden, fällt sofort Folgendes auf: Die Zahl der Elektronen in der Valenzschale ist für Elemente der gleichen Hauptgruppe gleich groß. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Ähnlichkeiten der Elemente in ihren chemischen Eigenschaften durch die Elektronenbesetzung der Valenzschale verursacht werden. Ferner fällt auf, dass die Edelgase, die kaum chemische Reaktionen eingehen, vollständig gefüllte Valenzschalen besitzen. Es sind dies zwei Elektronen auf der ersten Schale und acht Elektronen auf allen weiteren Schalen. Dieser **Edelgaszustand** schafft einen stabilen Zustand, der die Reaktionsfähigkeit der Atome stark einschränkt. Eine mit acht Elektronen besetzte Valenzschale wird **Elektronenoktett** genannt. Ein Elektronenoktett ist ein stabiler Zustand und wird daher häufig verwirklicht. Die Elemente, die weniger als vier Elektronen, also weniger als ein halbes Elektronenoktett auf der Valenzschale besitzen, sind meistens Metalle. In **Abb. 1.2** wird dieser Schalenaufbau anhand der Elemente der ersten drei Perioden im PSE veranschaulicht.



• **Abb. 1.2** Elektronenbesetzung für die Elemente der ersten drei Perioden im PSE nach dem Bohrschen Modell

Metallatome erreichen ein Elektronenoktett, wenn sie Elektronen an die Umgebung abgeben. Nichtmetallatome können ein Elektronenoktett erreichen, wenn sie Elektronen aus der Umgebung aufnehmen. Es gehört zu den Eigenschaften von Metallatomen, dass sie Elektronen nicht so fest binden. Die Tendenz zu Metalleigenschaften nimmt bei schweren Elementen zu. Dort sind die Elektronen weit vom Kern entfernt und daher lockerer an den Kern gebunden.

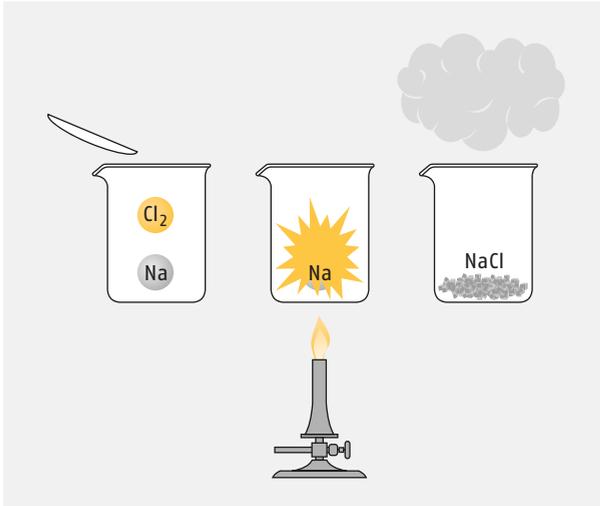
Die Stellung eines Elements im Periodensystem bestimmt nicht nur das Gewicht und die Kernladung eines Elementatoms oder ob ein Element ein Metall ist oder nicht. Sie hat auch Einfluss auf die Größe der Atome. Innerhalb einer Periode nimmt der Atomradius ab, da die Kernladung zunimmt und die Elektronen der Elektronenhülle einer stärkeren Anziehungskraft ausgesetzt sind. Innerhalb einer Gruppe nimmt der Atomradius von oben nach unten hin zu, da immer neue Elektronenschalen der Hülle hinzugefügt werden. Alle dies hat großen Einfluss auf die Reaktivität der Atome.

1.2 Redoxprozess und Bindigkeit

1.2.1 Chemische Reaktionen durch Elektronenübertragung

Wie in • Abb. 1.3 gezeigt, füllt man ein Becherglas mit Chlorgas und legt ein Stück Natrium hinein. Nach kurzem Erwärmen wird der Inhalt des Becherglases explodieren und es entstehen farblose Kristalle. Dabei handelt es sich um Kochsalz, welches z. B. in der Küche als Gewürz eingesetzt wird.

Was ist bei diesem kleinen Experiment geschehen? Das Element Natrium steht in der ersten Hauptgruppe des Periodensystems. In der Valenzschale hat es genau ein Elektron. Verliert es dieses eine Elektron an die Umgebung, dann bekommt das übrig gebliebene Atomfragment genau die gleiche **Elektronenkonfiguration** (Verteilung der Elektronen auf die Schalen) wie das Edelgas Neon. Das Atomfragment, besteht aus einem Natriumatomkern und einer Elektronenhülle, die genau ein Elektron weniger hat, als es der Neutrale Zustand fordert. Das Teilchen trägt daher eine positive Gesamtladung. Atome, die elektrisch geladen sind, werden **Ionen** genannt (griech. *ionos*, der Wanderer). Ionen bewegen



• **Abb. 1.3** Synthese von Natriumchlorid aus den Elementen

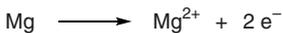
sich aufgrund elektrostatischer Kräfte im elektrischen Feld. Ein positiv geladenes Ion wird als **Kation** bezeichnet. Kationen wandern im elektrischen Feld immer zur negativ geladenen Elektrode, der **Kathode**.

Verliert ein Atom ein oder mehrere Elektronen an Reaktionspartner, spricht man von einer **Oxidation**. Nachfolgend als Beispiel die Oxidation von Natrium:



Ein Natriumatom geht über in ein Natrium-Kation und ein Elektron. Unterscheidet sich der Ladungszustand eines Atoms vom Neutralzustand, dann wird dieser Ladungszustand durch die **Oxidationsstufe** angegeben. Das Element Natrium hat die Kernladungszahl 11. Im Neutralzustand müsste es 11 Elektronen in der Atomhülle haben. Das Natrium-Ion hat aber ein Elektron weniger, als der Neutralzustand es fordert. Daher hat Na^+ die Oxidationsstufe +I.

Das Element Magnesium besitzt zwei Elektronen in der Valenzschale. Um zur selben Elektronenkonfiguration wie das Edelgas Neon zu kommen, muss es zwei Elektronen abgeben (Oxidation) und hat daher im Magnesium-Ion die Oxidationsstufe +II:



Die Oxidation und die Bildung von Kationen ist eine typische Eigenschaft von Metallen, deren Valenzelektronen nur locker in der Atomhülle gebunden sind. Bei der Bildung von Kochsalz findet ja eine Reaktion mit dem Nichtmetall Chlor statt. Chlor ist ein Elementgas und kommt daher in Form zweiatomiger Moleküle vor. Durch die Hitze des Brenners gespalten, entstehen Chloratome. Ein Chloratom, es steht in der siebten Hauptgruppe des PSE, hat in seiner Valenzschale sieben Elektronen. Zur Elektronenkonfiguration des benachbarten Edelgas-Elements Argon fehlt nur ein einziges Elektron. Nimmt ein Chloratom ein Elektron auf, dann entsteht ein Atom, das elektrisch negativ geladen ist. Es ist also ein negatives Ion entstanden. Solche negativ geladenen Ionen wandern im elektrischen Feld zum Pluspol, also zur **Anode**, und werden daher **Anionen** genannt.

Die Bildung von Anionen ist eine typische Eigenschaft von Nichtmetallen. Dabei werden Elektronen in ein neutrales Atom eingebaut. Allgemein wird der Einbau von Elektronen als **Reduktion** bezeichnet, z. B. die Reduktion von Chlorgas:



Ein Chlormolekül bildet unter Aufnahme von zwei Elektronen zwei Chlorid-Ionen. Durch den Einbau des Elektrons hat das Chlorid-Ion jetzt ein Elektron mehr als Chlor im Neutralzustand. Die Oxidationsstufe von Chlor in Chlorid ist daher $-I$. Die entstandenen Natrium- und Chlorid-Ionen bilden zusammen eine neue chemische Verbindung, Kochsalz bzw. Natriumchlorid:



■ **MERKE** Metalle neigen dazu, Elektronen abzugeben und Oxidationen einzugehen. Sie erreichen ein Elektronenoktett durch Abgabe von Valenzelektronen und bevorzugen hohe Oxidationsstufen. Nichtmetalle neigen dazu, Elektronen aus der Umgebung aufzunehmen und Reduktionen einzugehen. Sie vervollständigen das Elektronenoktett, indem sie Elektronen einbauen und bevorzugen niedrige Oxidationsstufen.

Die maximale Oxidationsstufe eines chemischen Elements ist gleich der Gruppennummer im PSE. So bezeichnet man die Elemente der ersten Hauptgruppe als **Alkalimetalle**. Ihre maximale Oxidationsstufe ist $+I$, weil sie in der ersten Hauptgruppe stehen. In der zweiten Hauptgruppe stehen die **Erdalkalimetalle**. Ihre maximale Oxidationsstufe ist $+II$. Die Elemente der siebten Hauptgruppe zählen zu den Nichtmetallen und werden als **Halogene** bezeichnet. Ihre maximale Oxidationsstufe ist $+VII$. Da alle Halogene Nichtmetalle sind, bilden ihre Atome keine siebenwertigen Kationen. Die Oxidationsstufe $+VII$ kann jedoch auf indirekte Weise durchaus realisiert werden. Die minimale Oxidationsstufe, in der ein Element auftreten kann, berechnet sich nach • Gleichung 1.1:

$$(Ox)_{\min} = 8 - N$$

Gleichung 1.1

| Ox Oxidationsstufe | N Gruppennummer im PSE

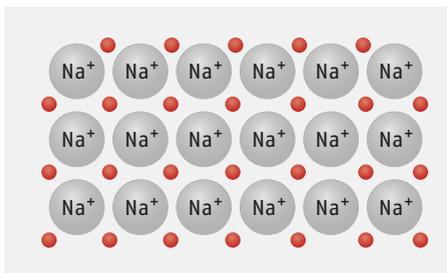
Für die Alkalimetalle ist die minimale Oxidationsstufe $-VII$, für die Erdalkalimetalle $-VI$. Diese Oxidationsstufen werden niemals realisiert, da Metalle zur Abgabe von Elektronen neigen und nur schwer zusätzliche aufnehmen können. In besonderen Fällen können auch Metalle in niedrigen (d. h. negativen) Oxidationsstufen vorkommen.

1.2.2 Arten chemischer Bindungen

Die Metallbindung

Um zu verstehen, wie sich Elemente zu chemischen Verbindungen verbinden, ist es wichtig, die drei wichtigsten **chemischen Bindungstypen** zu kennen:

- die **Metallbindung**,
- die **Ionenbindung** und
- die **kovalente Bindung**.



• **Abb. 1.4** Natriumkristall: ein Modell für die Metallbindung. Die Natrium-Ionen sind grau, die frei beweglichen Elektronen rot dargestellt.

Bei der Synthese von NaCl (• Abb. 1.3) kommt der Elektronenübertritt von Natrium zu Chlor durch das Bestreben der einzelnen Atome nach einem Oktett in der Valenzschale zustande. Wie liegen die Natriumatome im Natriummetall jedoch vor? Alle Natriumatome geben ihre Valenzelektronen an den ihn umgebenden Raum ab und bilden Na^+ -Ionen. Diese werden dann durch ein Gas freibeweglicher Elektronen zusammengehalten. Mit dieser vereinfachten Vorstellung der Metallbindung können die wichtigsten Eigenschaften der Metalle erklärt werden. • Abb. 1.4 zeigt einen Natriumkristall als Modell der Metallbindung. Metalle begegnen uns in unserer Alltagswelt als Werkstoffe in vielen Gegenständen. Eine sehr wichtige mechanische Eigenschaft der Metalle ist ihre gute Verformbarkeit (**Duktilität**). Da sich das Elektronengas jeder Form problemlos anpassen kann, können die Lagen an Metall-Ionen beliebig gegeneinander verschoben werden.

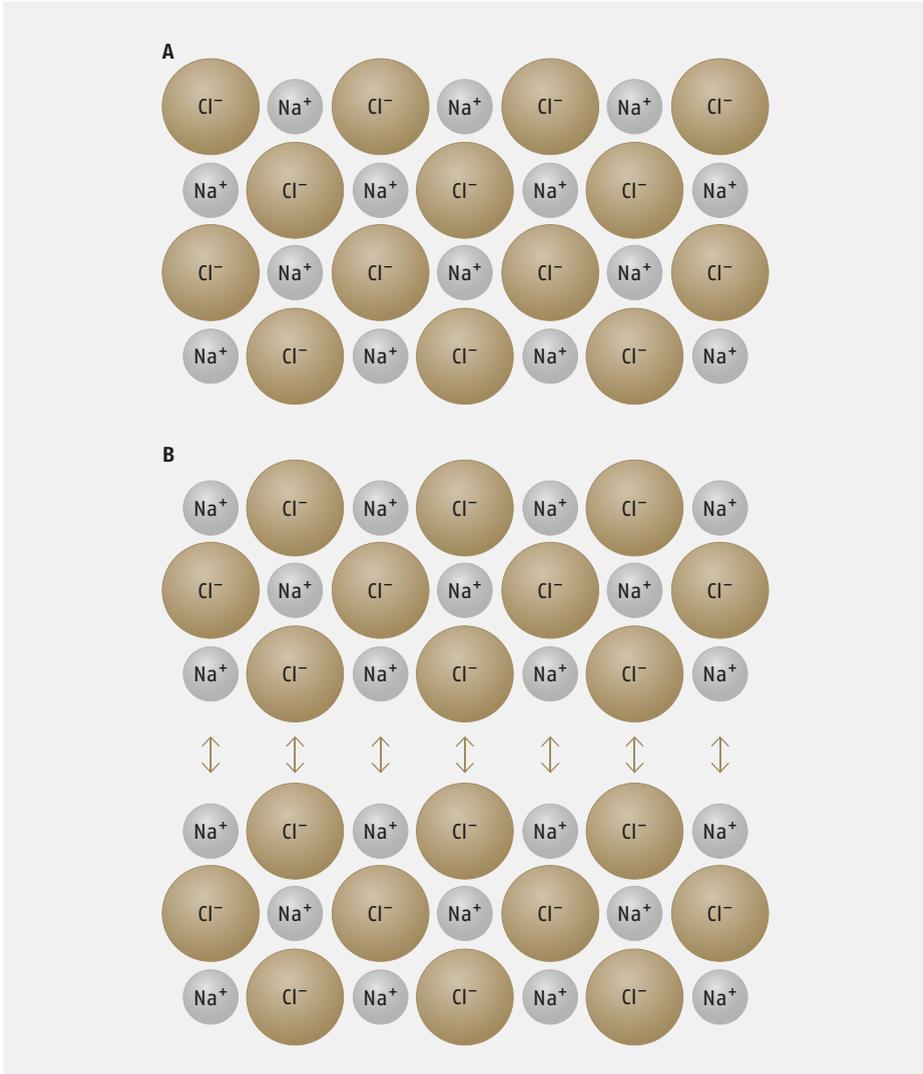
Der Zusammenhalt der Kristallbausteine wird dadurch nicht gestört. Das Elektronengas hat auch die Eigenschaft, Licht aller Wellenlängen aufzunehmen und in alle Richtungen wieder abzugeben. Daher eignen sich Metalloberflächen als Spiegel und der typische metallische Glanz wird verständlich. Schließlich sind Metalle als hervorragende Leiter für den elektrischen Strom bekannt. Elektronen können sehr leicht von außen dem Elektronengas zugefügt und an anderer Stelle wieder entnommen werden. Auf diese Weise lassen sich elektrische Ladungen leicht transportieren.

Ionenbindungen

Treffen Chloratome auf die Oberfläche des Natriumkristalls, entnehmen sie Elektronen aus dem Elektronengas und werden so zu negativ geladenen Anionen. Diese können die positive Ladung der Na^+ -Ionen ebenso gut ausgleichen wie die Elektronen. Sie sind aber nicht so beweglich. Kationen und Anionen kompensieren ihre Ladung, in dem sie sich in einer genau festgelegten Ordnung positionieren. Es entsteht ein **Ionenkristall**. • Abb. 1.5 zeigt die Anordnung der Na^+ - und Cl^- -Ionen im Kochsalzkristall.

Der Kochsalzkristall ist ein einfaches Beispiel für das Modell der Ionenbindung. Die gegensätzlich geladenen Ionen werden durch die elektrostatische Anziehung positiver und negativer elektrischer Ladungen zusammengehalten (• Abb. 1.5A). Es gibt also keine NaCl-Moleküle. Es gibt nur eine kleinste NaCl-Struktureinheit, die sich im Kristall beliebig oft wiederholt.

Eine wichtige Eigenschaft der elektrischen Kräfte ist, dass sie in alle Richtungen des Raums gleichmäßig wirksam sind. Ionenbindungen sind daher **nicht gerichtet**. Dasselbe gilt auch für die Kräfte zwischen Ionen und Elektronengas im Metall. Im Unterschied zu Metallen sind Salzkristalle aber spröde. Will man sie durch mechanische Bearbeitung in eine bestimmte Form bringen, dann zerbrechen sie. Anders als das bewegliche Elektronengas sind die Anionen auf bestimmte Plätze im Gitter festgelegt. Verschiebt man zwei



• **Abb. 1.5** Kochsalzkristall: Die Ionen werden durch die elektrostatische Anziehung ungleichnamiger Ladungen (Coulombkräfte) zusammengehalten (A). Verschiebt man die Ionenlagen gegeneinander, dann werden zwischen den gleichgeladenen Ionen Abstoßungskräfte wirksam (B).

Lagen von Ionen gegeneinander, so kommen, wie in • Abb. 1.5B gezeigt, gleich geladene Ionenreihen in direkte Nachbarschaft. Die wirksamen Abstoßungskräfte sprengen dann das Kristallgefüge. Durch die starke Anziehung der Ionen untereinander haben Salze sehr hohe Schmelzpunkte; es ist viel Energie nötig, um die Anziehungskräfte zwischen den Ionen zu überwinden. Erst diese Salzschnmelzen können den elektrischen Strom leiten. Taucht man z. B. zwei Graphitelektroden in eine Salzschnmelze und legt zwischen beiden Elektroden eine Spannung an, wandern die Kationen zur Kathode (zum negativen Pol) und die Anionen zur Anode (zum positiven Pol). Im Salzkristall selbst sind die Ladungen ortsfest und eine Stromleitung ist nicht möglich.

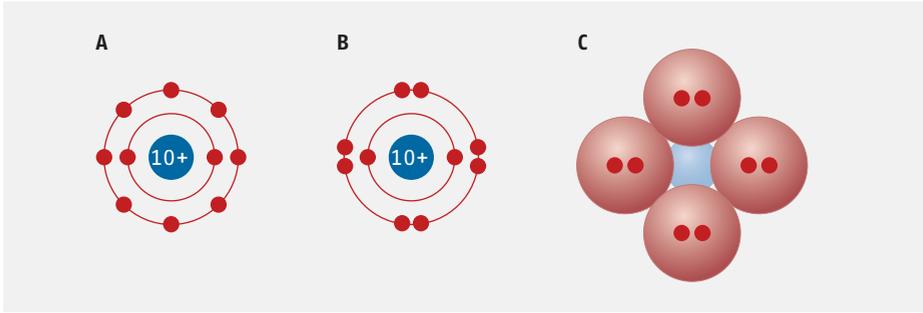
Kovalente Bindungen

Um kovalente Bindungen verstehen zu können, muss der Aufbau eines Atoms genauer diskutiert werden. Dazu ist ein leistungsfähiges Atommodell notwendig. Das einfachste Atommodell findet man bei *Dalton*. Danach sind Atome starre Kugeln. Dieses Atommodell erklärt überzeugend die Massenverhältnisse in denen sich Stoffe bei chemischen Reaktionen untereinander verbinden. Ein verfeinertes Atommodell hat *Niels Bohr* entwickelt. Danach bewegen sich die Elektronen um die Atomkerne auf kreisförmigen, festgelegten Bahnen (Schalen). Üblicherweise ist eine Schale mit acht Elektronen komplett besetzt und darauf beruht die Oktettregel. Das Bohrsche Atommodell erklärt nicht nur das PSE, es kann mit der Oktettregel auch die Metall- und Ionenbindung erklären. Zum Verständnis der kovalenten Bindung und insbesondere der räumlichen Strukturen der dabei entstehenden Moleküle ist es jedoch unzureichend. Hierfür eignet sich das quantenmechanische Orbitalmodell, welches von theoretischen Physikern und Mathematikern wie *Schrödinger* und *Pauli* entwickelt wurde. Dieses Modell ist so bedeutsam und wichtig, dass ihm das ganze Kapitel 2 gewidmet ist. Bis dahin soll ein vereinfachtes Atommodell verwendet werden. Es ist das Kugelwolkenmodell von *George Elbert Kimball*. Das Bohrsche Atommodell wird modifiziert, in dem für das Elektronenoktett auf der Valenzschale eine Unterstruktur angenommen wird. Sie besteht aus vier kugelförmigen Elektronenwolken, die jeweils zwei Elektronen aufnehmen können. Dadurch wird es möglich, die Bindigkeiten der Hauptgruppen-Element-Atome mit einem sehr anschaulichen Konzept zu verstehen. Die räumliche Anordnung der Atome in einem Molekül wird aber mit diesem Atommodell nicht immer richtig vorhergesagt.

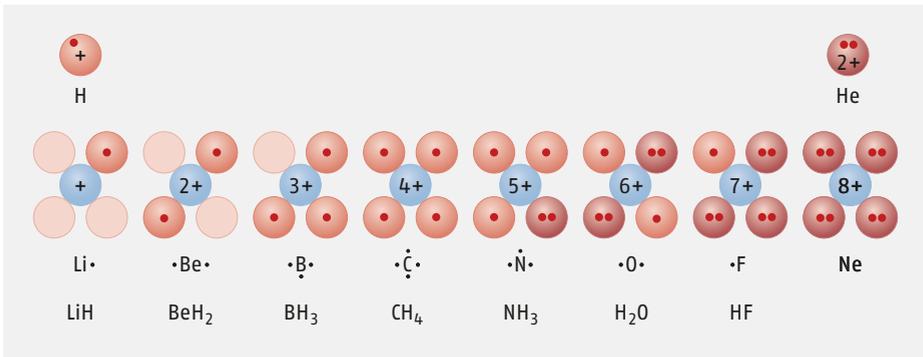
Für alle Atommodelle gilt das Gleiche wie für alle Modellvorstellungen in der Naturwissenschaft generell. Sie sind nach ihrer Leistungsfähigkeit zu beurteilen. So sind Atome keine starren Kugeln, es gibt keine kreisförmigen Umlaufbahnen für die Elektronen und es gibt keine kugelförmigen Elektronenwolken, die ein Atom umgeben. Dennoch stehen diese Vorstellungen, so unzulänglich sie manchmal auch sind, in einer festen Relation zur komplizierten Realität. Eine Landkarte bildet beispielsweise eine Landschaft auch nicht präzise ab, stellt aber einige Merkmale derselben richtig dar. So erklärt es sich, dass man eine Landkarte benutzen kann, um von einem Ort zum anderen zu kommen. Ebenso eignen sich die genannten Atommodelle um einige Atomeigenschaften richtig zu deuten.

Um zu verstehen, wie beispielsweise die beiden Chloratome im Chlormolekül zusammengehalten werden, muss zuerst die Vorstellung vom Elektronenoktett etwas modifiziert werden. Zum Beispiel das Neonatom: Nach dem Bohrschen Modell (● Abb. 1.6 A) bewegen sich zwei Elektronen auf der ersten Schale und acht Elektronen auf der zweiten Schale unregelmäßig um den Atomkern. Die Elektronen teilen sich, wann immer möglich, zu zweit einen Aufenthaltsraum. Elektronen organisieren sich in Elektronenpaaren. Aus der ersten Elektronenschale wird ein kugelförmiger Aufenthaltsraum für ein Elektronenpaar. Die zweite Schale wird dann zu vier kugelförmigen Aufenthaltsräumen (Elektronenoktett ● Abb. 1.6 B), die jeweils ein Elektronenpaar aufnehmen können. Das Neonatom, nach der von *Kimball* 1959 entwickelten Vorstellung, ist in ● Abb. 1.6 C gezeigt.

Dieses Elektronenpaarmodell kann auf alle anderen Atome angewendet werden. Für die Besetzung der Aufenthaltsräume ist jedoch noch eine Regel notwendig, die **Hund'sche Regel** (siehe später). Ab der zweiten Periode können die Valenzelektronen eines Atoms vier kugelförmige Elektronenaufenthaltsräume besetzen. Diese Aufenthaltsräume kön-



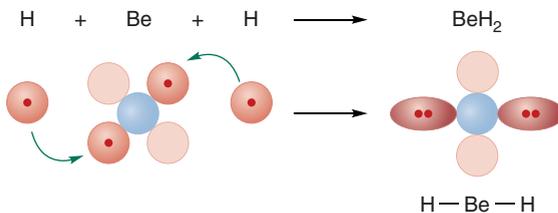
• **Abb. 1.6** Neon-Atom: Bohrsches Modell (A), Elektronenoktett mit vier Elektronenpaaren (B), vier kugelförmige Aufenthaltsräume (C), die tetraedrisch angeordnet sind (hellblaue Wolke: Kern und die Elektronen der 1. Schale).



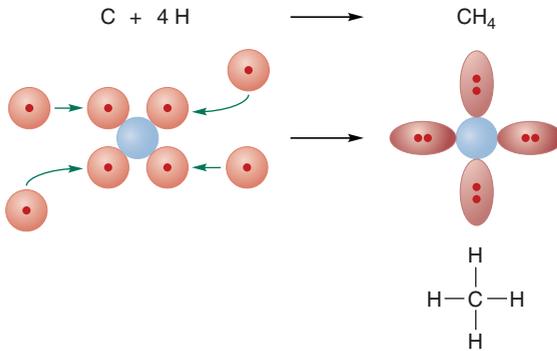
• **Abb. 1.7** Atome im Elektronenpaarmodell für die ersten beiden Perioden des PSE. Zu jedem Element ist die einfachste Verbindung mit Wasserstoff angegeben.

nen dann leer, halb besetzt (nur mit einem Elektron besetzt) oder voll besetzt (mit einem kompletten Elektronenpaar besetzt) sein. Bevor ein Aufenthaltsraum voll besetzt wird, werden zuerst alle anderen halb besetzt. • **Abb. 1.7** zeigt die Atome der Elemente der ersten beiden Perioden, zusammen mit ihren einfachsten Wasserstoff-Verbindungen. Mit der Annahme, dass die Valenzelektronen der Atome sowohl ein Oktett als auch die Bildung von Elektronenpaaren anstreben, lassen sich mit diesem einfachen Modell die Bindigkeiten aller Hauptgruppenelemente ableiten. Demnach ist die Bindigkeit eines Elements gleich der Anzahl der halbbesetzten Elektronenräume des Atoms.

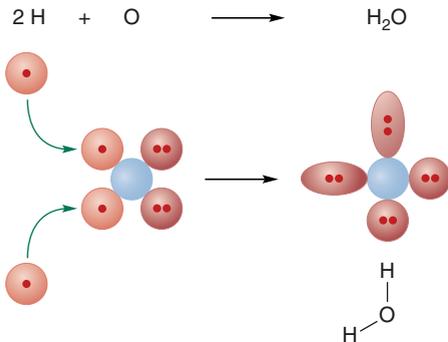
Bei Berylliumhydrid, BeH_2 , verbinden sich zwei Wasserstoffatome, mit je einem halb besetzten Aufenthaltsraum, mit den halb besetzten Aufenthaltsräumen des Berylliumatoms zu Elektronenpaaren:



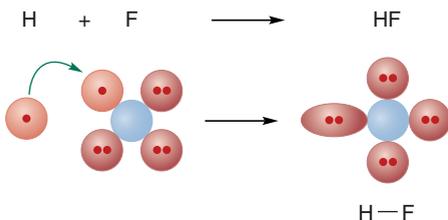
Bei Methan, CH_4 , sind es vier Wasserstoffatome mit einfach besetzten Aufenthaltsräumen, die sich mit den vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs zu einem Oktett mit vier Elektronenpaaren verbinden:



Ein Sauerstoffatom kann ein Elektronenoktett mit vier Elektronenpaaren dadurch bekommen, dass es zusammen mit zwei Wasserstoffatomen die einfach besetzten Elektronenräume auffüllt. Dabei entsteht ein Wassermolekül:



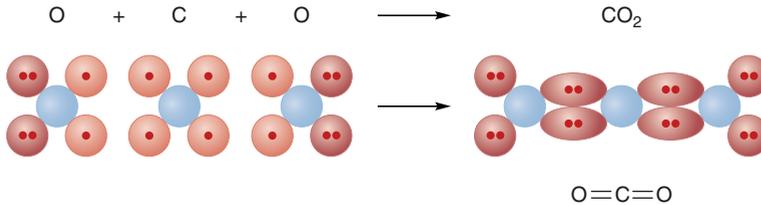
Schließlich können ein Fluoratom und ein Wasserstoffatom sich zu einem Fluorwasserstoffmolekül vereinigen. Auch hier erhalten beide Elemente ihren angestrebten Edelgaszustand. Wasserstoff bekommt die gleiche Elektronenkonfiguration wie Helium und das Fluoratom die gleiche Elektronenkonfiguration wie Neon:



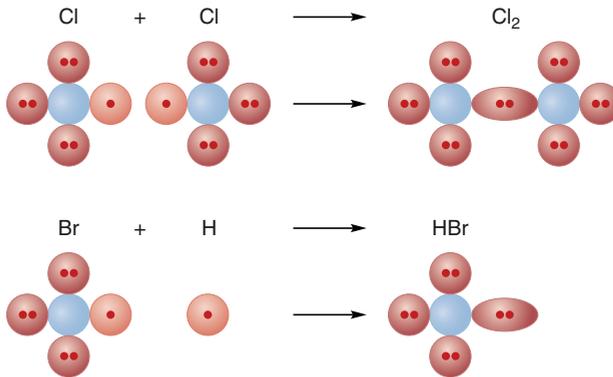
In all diesen Beispielen werden die Atome durch gerichtete Kräfte innerhalb dieser Moleküle zusammengehalten. Man spricht von **kovalenten Bindungen** oder **Atombindungen**, die für das Zustandekommen der Moleküle verantwortlich sind. Kovalente Bindungen können nicht nur durch die Kombination von Elementatomen mit Wasserstoffatomen, sondern auch durch die Kombination beliebiger Elementatome entstehen. Diese Vorstel-

lung erklärt auch die Bildung zweiatomiger Elementgas-Moleküle: Zwei Fluoratomere vereinigen sich zu einem Fluormolekül, zwei Sauerstoffatome zu einem Sauerstoffmolekül und zwei Stickstoffatome zu einem Stickstoffmolekül. In  sind diese Prozesse mithilfe des Kugelwolkenmodells veranschaulicht. Im Falle des Sauerstoffmoleküls begegnet uns eine **Doppelbindung**, im Falle des Stickstoffmoleküls begegnet uns eine **Dreifachbindung**.

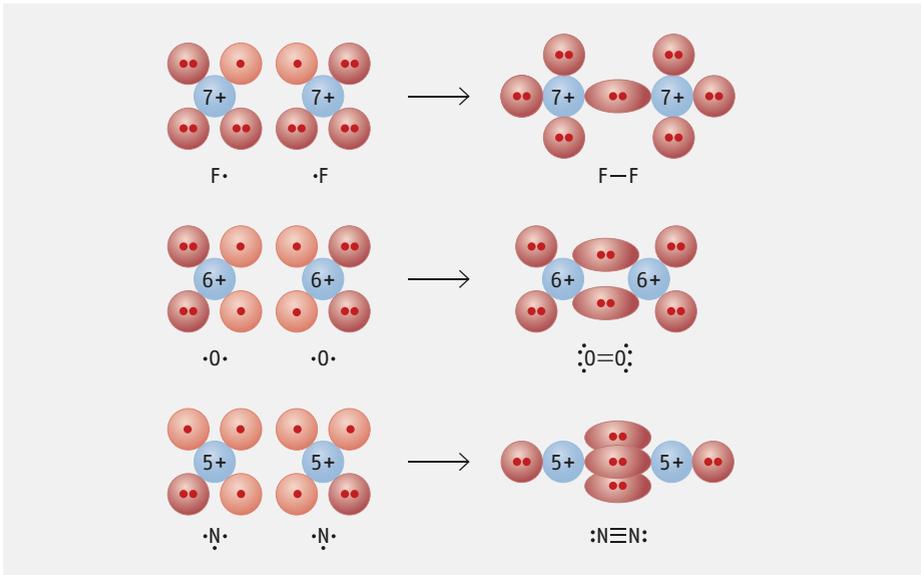
Beim Verbrennen von Kohle an Luft verbinden sich Kohlenstoffatome mit Sauerstoffatomen zu Kohlendioxid:



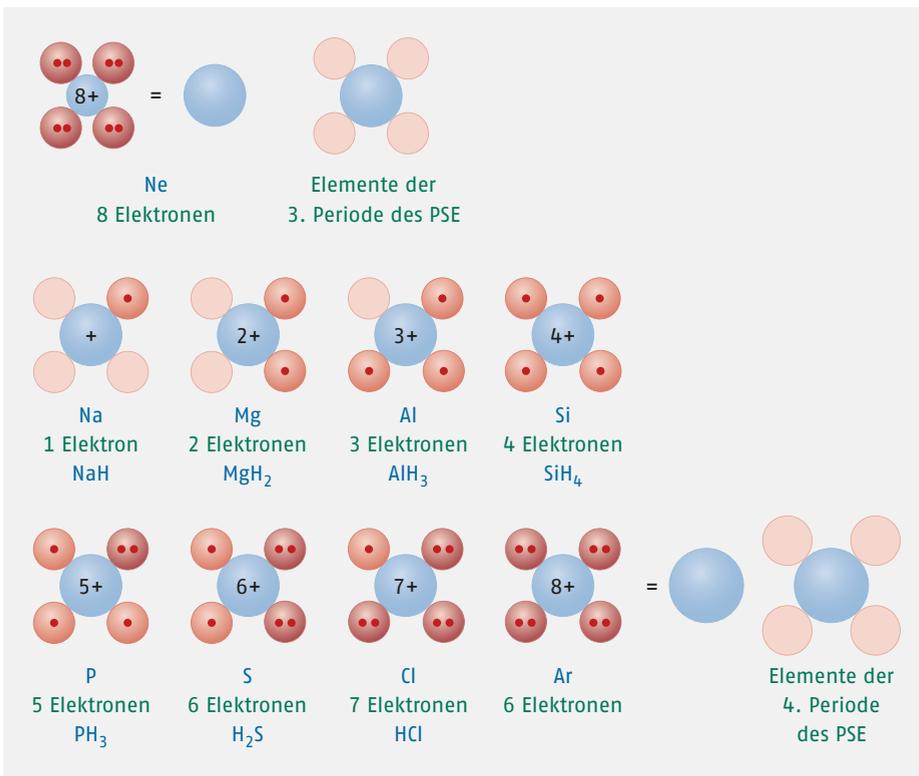
Das Neonatom weist als letztes Element der zweiten Periode vier doppelt besetzte Elektronensphären auf, also ein Oktett mit vier Elektronenpaaren (). Natrium, das erste Element der dritten Periode, verfügt über vier Valenzelektronenpaar-Aufenthaltsräume. Jedoch ist nur eine der vier Elektronensphären mit einem Elektron besetzt. Diese leeren Aufenthaltsräume können analog zur zweiten, mit Elektronen besetzt werden. Man erhält so die Struktur der Atome für die Elemente der dritten Periode (). Auch Chlor- und HBr-Moleküle können so beschrieben werden:



- **MERKE** Das Periodensystem kann als Spiegel der Struktur der Atomhülle der einzelnen Elemente aufgefasst werden. Mithilfe von Oktettregel und Elektronenpaarbildung lässt sich das Zustandekommen einfacher Moleküle gut erklären.



• **Abb. 1.8** Bildung der Elementgase nach dem Atommodell von *Kimball*

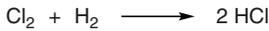


• **Abb. 1.9** Atomrumpf (blau), Aufenthaltsräume der Valenzelektronen (rote Kreise) und einfachste Element-Wasserstoff-Verbindungen der Elemente der dritten Periode im PSE

1.3 Lewis-Formeln, Elektronegativität und Dipolmoment

1.3.1 Beschreibung von Molekülen über Lewis-Formeln

In ▶ Kap. 1.1 wurde ein Beispiel für eine einfache chemische Reaktion diskutiert. Es handelt sich um die Synthese von Bromwasserstoff aus den Elementgasen Brom und Wasserstoff. Diese Reaktion verläuft unter Abgabe von Wärme. Noch heftiger reagieren die Elementgase Chlor und Wasserstoff miteinander:



Die Formeln Br_2 , Cl_2 , H_2 , HCl , HBr werden als **Summenformeln** bezeichnet. Sie geben an, welche Atome in welcher Zahl in einem Molekül vorkommen. Eine genauere Beschreibung von Molekülen erlauben die von *Lewis* entwickelten **Strukturformeln**¹. Hier gilt, dass jedes Elektron in einer Valenzschale als Punkt dargestellt wird. Elektronenpaare werden entweder als Striche oder, wenn sie an einem Atom lokalisiert sind und es sich um **freie Elektronenpaare** handelt, durch zwei Punkte dargestellt. Striche zwischen zwei Atomen sind **Bindungselektronenpaare**. Sie geben die Verknüpfung der Atome in einem Molekül an. • Abb. 1.10 zeigt die Lewis-Formeln aller bisher angesprochenen Moleküle.

Häufig werden in Strukturformeln nur die Bindungselektronenpaare als Striche dargestellt und die freien Elektronenpaare nicht angegeben.

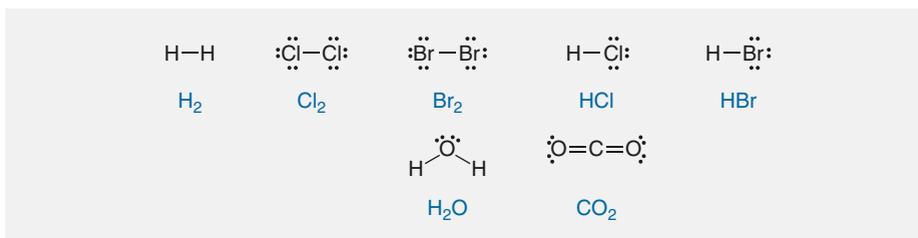
1.3.2 Entstehung von Dipolmomenten in Molekülen

Atomkerne haben eine Eigenschaft, die für das Verhalten der aus ihnen hervorgehenden Moleküle von großer Bedeutung ist. Sie können aufgrund ihrer positiven Ladung Bindungselektronenpaare und freie Elektronenpaare anziehen. Diese Anziehung wird umso stärker sein, je stärker der Atomkern geladen ist und je näher die Elektronenpaare am Atomkern positioniert sind. Die Fähigkeit, Bindungselektronenpaare anzuziehen, wird **Elektronegativität (EN)** genannt. Unterschiedliche Atomkerne haben unterschiedliche Elektronegativitäten. Dadurch kann es im Molekül zu einer Verschiebung von Ladungsschwerpunkten kommen. Das **elektronegativere** Element zieht Elektronen und damit negative Ladung an, wohingegen das **elektropositivere** Element an Elektronendichte verarmt. Dadurch entsteht auf dieser Seite der Bindung ein positiver Ladungsschwerpunkt.

Die Elektronegativität eines Elements nimmt innerhalb einer Periode von leichten zu schweren Elementen hin zu. Dies ist eine Folge der erhöhten Kernladung, die bewirkt, dass die Elektronenhüllen einer stärkeren Anziehung unterliegen und dadurch komprimiert werden: Die Atomradien nehmen ab und die Elektronegativität nimmt bei den Elementen innerhalb einer Periode zu.

Innerhalb einer Hauptgruppe nimmt die Elektronegativität jedoch von leichten zu schweren Elementen hin ab, da der Elektronenhülle mit jeder neuen Periode eine neue Elektronenschale hinzugefügt wird und damit der Atomradius steigt. Die Valenzelektronen-

¹ Genau genommen sollte man zwischen den Begriffen Valenzstrichformel und Lewis-Formel unterscheiden. In einer Valenzstrichformel werden alle Elektronenpaare (EP) als Striche dargestellt. In einer Lewis-Formel dagegen werden Elektronenpaare also auch auf die bindenden als zwei Punkte dargestellt. Im Folgenden werden freie EP durch zwei Punkte und bindende Elektronenpaare durch Striche dargestellt, weil dadurch der Unterschied zwischen den Elektronen deutlicher wird. Diese Formel-Darstellung wird als Lewis-Formel bezeichnet.



○ **Abb. 1.10** Lewis-Formeln von Wasserstoff, Chlor, Brom, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Wasser und Kohlendioxid

▣ **Tab. 1.2** Elektronegativitäten der Elemente der ersten drei Perioden im PSE, bestimmt nach *Pauling*

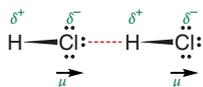
I	II	III	IV	V	VI	VII
H (2,2)						
Li (1,0)	Be (1,5)	B (2,0)	C (2,5)	N (3,0)	O (3,4)	F (4,0)
Na (0,9)	Mg (1,3)	Al (1,6)	Si (1,9)	P (2,2)	S (2,6)	Cl (3,2)

Metalle
 Nichtmetalle

nen sind somit weiter vom Kern entfernt und werden nicht mehr so stark angezogen, wodurch die Elektronegativität sinkt.

Der theoretische Chemiker *Linus Pauling* hat ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Elektronegativität entwickelt. Das elektronegativste Element ist das Element Fluor. *Pauling* gab diesem Element willkürlich den Wert $EN = 4,0$. Die Elektronegativitäten aller anderen Elemente wurden auf diesen Wert bezogen und sind in der Regel im Periodensystem angegeben. Die Elektronegativitäten der Elemente der ersten drei Perioden sind in ▣ Tab. 1.2 aufgeführt.

Im Chlorwasserstoffmolekül (HCl) besitzt Chlor mit $EN_{\text{Cl}} = 3,2$ eine höhere Elektronegativität als Wasserstoff ($EN_{\text{H}} = 2,2$). Der Unterschied der Elektronegativitäten ΔEN_{HCl} beträgt 1,0. Die Bindungselektronen werden vom Wasserstoff weg zum Chlor hin gezogen. Das Wasserstoffatom wird positiv polarisiert, das Chloratom wird negativ polarisiert. Das Molekül erhält ein elektrisches **Dipolmoment** (μ):



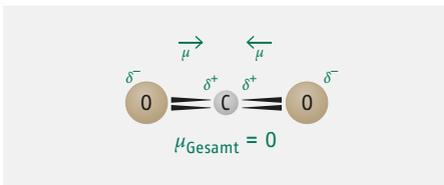
1.3.3 Einfluss von Dipolmomenten auf die Eigenschaften der Moleküle

Elektrische Dipolmomente (μ) können zu starken Anziehungskräften zwischen polaren Molekülen führen. Dadurch werden Schmelz- und Siedepunkte erhöht. Wichtig ist aber, dass diese elektrischen Dipolmomente **Vektoreigenschaften** haben. Eine vektorielle Größe ist nur dann vollständig beschrieben, wenn Betrag und Richtung der Größe angegeben werden

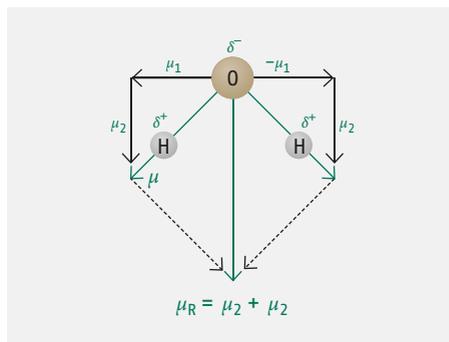
kann. Der Betrag des Dipolmoments, von dem die Stärke der Anziehungskräfte zwischen den Molekülen abhängt, kann durch die Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner ΔEN abgeschätzt werden. Besitzt ein Molekül mehrere Dipolmomente, müssen diese nach den Regeln der Vektoraddition miteinander verrechnet werden: Zum Beispiel das Kohlendioxidmolekül (CO_2 ; • Abb. 1.11). Der Kohlenstoff ist mit $EN_{\text{C}} = 2,5$ deutlich elektropositiver als der Sauerstoff mit $EN_{\text{O}} = 3,4$. Die Elektronegativitätsdifferenz liegt bei $\Delta EN_{\text{O-C}} = 0,9$. Diese Elektronegativitätsdifferenz gilt für beide Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen. CO_2 wird also ein stark polares Molekül sein und müsste daher einen hohen Schmelz- und einen hohen Siedepunkt haben. Die Realität sieht jedoch völlig anders aus: Kohlendioxid ist ein Gas, das bei -80°C unter Normaldruck vom Gaszustand in den Feststoff übergeht. Man spricht hier von **Resublimation**. Festes CO_2 ist als Trockeneis bekannt. Die Erklärung für diese Eigenschaften liegt im linearen Bau des Kohlendioxidmoleküls. Die beiden Dipolmomente sind exakt gegeneinander ausgerichtet und addieren sich vektoriell zu 0.

Anders sind die Verhältnisse beim Wassermolekül (H_2O ; • Abb. 1.12). Die EN_{H} von Wasserstoff ist mit 2,2 deutlich kleiner als die EN_{O} von Sauerstoff mit 3,4. Die Elektronegativitätsdifferenz beträgt $\Delta EN_{\text{O-H}} = 1,2$. Diese polarisierte Bindung tritt zweimal auf und man erwartet daher ein stark polares Molekül. In diesem Fall stimmt die Annahme mit der Realität überein. Das Wassermolekül ist aber nicht so polar wie vermutet. Die beiden $\Delta EN_{\text{O-H}}$ Werte führen zu Dipolmomentsvektoren mit hohen Beträgen. Sie verdoppeln sich aber nicht, da beide Vektoren nicht in dieselbe Richtung weisen. Sie löschen sich aber nicht aus wie beim CO_2 , da sie nicht exakt gegeneinander stehen. Das Wassermolekül ist gewinkelt gebaut. • Abb. 1.12 zeigt, dass sich jeder Dipolmomentsvektor in zwei Komponenten $\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$ zerlegen lässt. Die Komponenten $\vec{\mu}_1$ stehen gegeneinander und löschen sich aus, die Komponenten $\vec{\mu}_2$ zeigen in die gleiche Richtung und addieren sich zu einer Resultierenden.

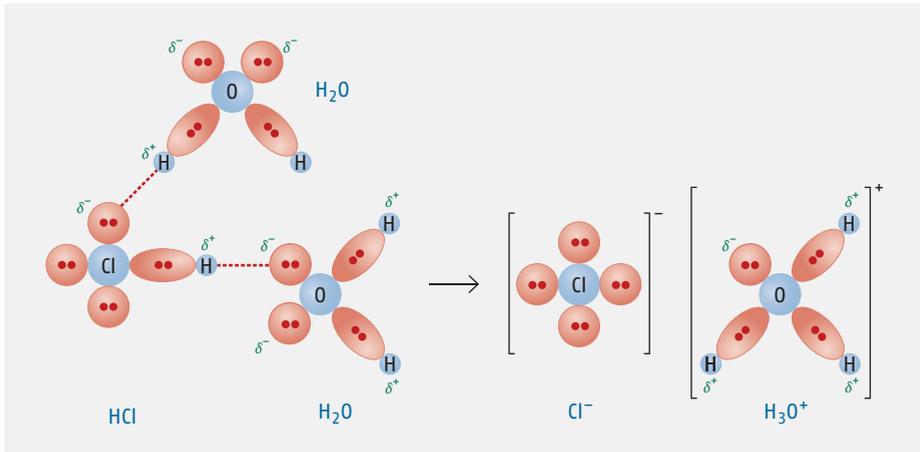
Wie bereits erwähnt, hat die Polarität der Moleküle, aus denen ein Stoff aufgebaut ist, Einfluss auf den Schmelz- und den Siedepunkt dieses Stoffes. Auch eine Reihe weiterer physikalischer Eigenschaften hängen von der Stärke der intermolekularen Anziehungskräfte ab. In ► Kap. 1.4 wird eindrucksvoll klarwerden, dass die Polarität eines Moleküls auch dessen Reaktivität beeinflusst.



• Abb. 1.11 Dipolmomente im linearen Kohlendioxidmolekül



• Abb. 1.12 Dipolmomente im gewinkelten Wassermolekül mit resultierendem Dipolmomentsvektor



• **Abb. 1.13** Wasserstoffbrücken zwischen Wassermolekülen und HCl-Molekülen. Dabei findet der Protonenübertritt von HCl zu H₂O statt.

1.4 Säure-Base-Reaktionen nach Brønsted

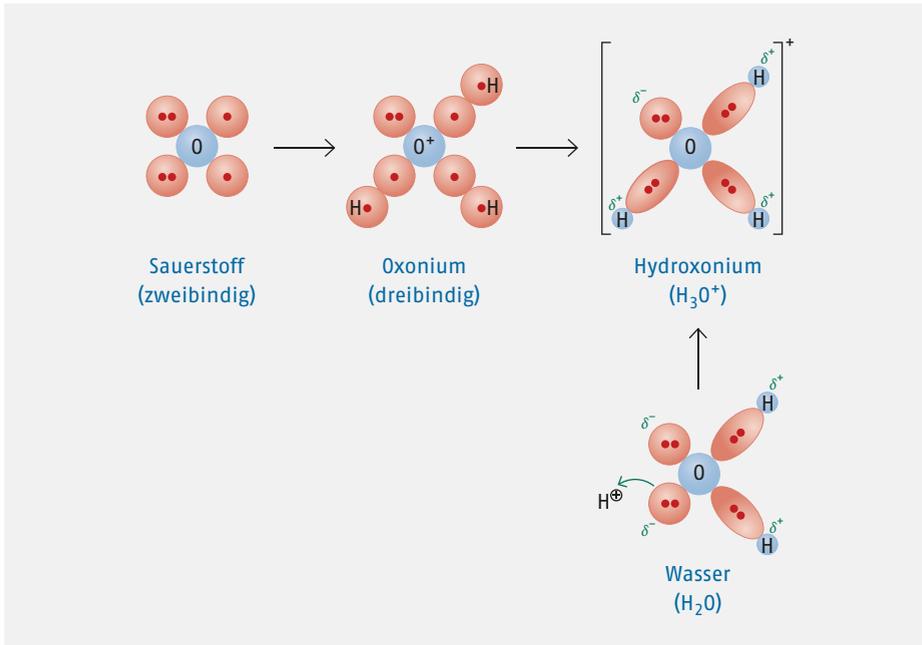
1.4.1 Austausch von Protonen zwischen Molekülen

Leitet man Chlorwasserstoffgas (HCl) in Wasser ein, dann kann man beobachten, dass Wasser eine beträchtliche Menge an Chlorwasserstoffgas aufnehmen kann: HCl löst sich also gut in Wasser. Die Sättigungskonzentration beträgt 37 Gewichtsprozent HCl in Wasser. Woher kommt diese gute Wasserlöslichkeit? Wie in ► Kap. 1.3 ausgeführt, sind sowohl Wasser als auch HCl polare Moleküle. Ihre Dipolmomentsvektoren können miteinander in Wechselwirkung treten (• Abb. 1.13). Das negative Sauerstoffatom wird vom positiven Pol des HCl-Moleküls angezogen.

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen finden sowohl zwischen den Wassermolekülen, als auch zwischen HCl- und Wassermolekülen statt. Weil sie bei Beteiligung von Wasserstoffatomen besonders stark ausfallen, werden sie auch als **Wasserstoffbrückenbindungen** bezeichnet. Diese Wasserstoffbrückenbindungen führen zunächst dazu, dass Wasser die HCl-Moleküle leicht aufnehmen kann. Das Sauerstoffatom weist aber eine höhere Elektronendichte als das Chloratom auf. Die Folge ist, dass der kleine Atomkern des Wasserstoffs, der lediglich aus einem Proton besteht, vollständig vom HCl-Molekül auf das Wassermolekül übertragen wird:



Es entstehen Chlorid-Ionen. Diese sind uns schon bei der Kochsalzsynthese begegnet. Dabei handelt sich um stabile, geladene Teilchen mit Elektronenoktett in der dritten Elektronenschale des Chloratoms. Neben Chlorid ist noch ein weiteres Teilchen entstanden, das aus einem Sauerstoffatom und drei Wasserstoffatomen gebildet wurde: Sauerstoff besitzt in diesem Fall drei Bindungen, das entstandene Teilchen besitzt daher eine positive elektrische Ladung. • Abb. 1.14 zeigt die Entstehung eines dreibindigen O⁺-Ions durch die Reaktion von neutralem Wasser mit einem Proton.



• **Abb. 1.14** Bildung von Hydroxonium aus ionisiertem Sauerstoff und Wasserstoff oder durch Protonenanlagerung an Wasser

Das H₃O⁺-Ion (Hydroxonium-Ion) ist ein Kation, das nicht aus einem einfachen geladenen Metallatom besteht, sondern aus einem neutralen Molekül gebildet wurde, indem man einen positiven Ladungsträger hinzugefügt hat. Fügt man einem neutralen Molekül einen positiven Ladungsträger, z. B. ein Proton, hinzu oder nimmt ihm ein oder mehrere Elektronen weg, erhält man **Molekül-Ionen**. Die Reaktion von Chlorwasserstoffgas mit Wasser zu Hydroxonium und Chlorid beschreibt die **Protolyse** (Spaltung unter Abgabe von Protonen) des HCl-Moleküls.

Die wässrige Lösung von Chlorwasserstoffgas enthält fast keine HCl-Moleküle mehr. Die Protolyse von HCl läuft fast vollständig (**quantitativ**) ab. Die Lösung von HCl in Wasser wird Salzsäure genannt. Sie hat einen sauren Geschmack und färbt Lackmuspapier rot. Dies gilt für alle Säuren in Wasser. Für beide Eigenschaften ist das H₃O⁺-Ion verantwortlich. Säuren sind also immer Stoffe, die in Wasser H₃O⁺-Ionen erzeugen können.

Brönsted hat eine allgemeinere Definition des Begriffs Säure formuliert. Danach ist jeder Stoff eine Säure, der H⁺-Ionen auf einen anderen Reaktanden übertragen kann. Nach *Brönsted* ist also das HCl-Molekül eine Säure. Neben HCl sind auch alle anderen Halogenwasserstoffgase Brönsted-Säuren.

1.4.2 Bildung von Brönsted-Säuren

Reagiert ein beliebiges Nichtmetall-Element mit Sauerstoff, dann entsteht ein Nichtmetalloxid; bei der Reaktion von Schwefel mit Sauerstoff erhält man Schwefeltrioxid:

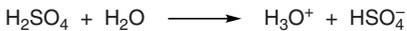


Bei der gleichen Reaktion mit Kohlenstoff (C und O₂) entsteht Kohlendioxid:



Diese Verbrennungsreaktionen sind Elektronenübertragungsreaktionen (► Kap. 1.5). Allgemein gilt folgendes Prinzip: Nichtmetall + Sauerstoff → Nichtmetalloxid. Reagieren Nichtmetalloxide mit Wasser, dann entstehen Lösungen (Säuren), die Lackmus Papier rot färben.

Im Falle von Schwefeltrioxid erhält man SO₃ + H₂O → H₂SO₄ (Schwefelsäure), bei Kohlendioxid CO₂ + H₂O → H₂CO₃ (Kohlensäure). Warum sind Schwefelsäure und Kohlensäure Brönsted-Säuren? Dazu muss man die Folgeprozesse in wässriger Lösung betrachten. Bei der Zugabe von Schwefelsäure in Wasser, bildet sich quantitativ Hydrogensulfat (HSO₄⁻) und Hydroxonium. Das Hydrogensulfat-Ion protolysiert teilweise weiter zu Sulfat und Hydroxonium:



Wenn eine Reaktion nicht vollständig, sondern nur teilweise abläuft, dann liegt es daran, dass die formulierten Produkte wieder zu den Ausgangsstoffen (Edukten) zurückreagieren können. Es stellt sich dann ein Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion ein. Solche Reaktionen werden als **Gleichgewichtsreaktionen** bezeichnet und mit einem doppelten Reaktionspfeil gekennzeichnet. Ein solches Gleichgewicht kann entweder auf der Seite der Produkte oder auf der Seite der Edukte liegen. Dies ist bei verschiedenen Reaktionen ganz unterschiedlich. Strenggenommen sind alle Reaktionen, die in wässriger Lösung ablaufen, Gleichgewichtsreaktionen. Viele Gleichgewichte liegen aber soweit auf der Seite der Produkte, dass die Restmengen an neutraler Säure in sehr guter Näherung vernachlässigt werden können. Wie man die Lage von Gleichgewichtsreaktionen quantitativ beschreibt, wird in ► Kap. 4 ausführlich behandelt.

Schwefelsäure ist in der Lage, zwei Protonen abzugeben und daher eine zweiprotonige Säure. Ihre Salze werden Sulfate genannt. Kohlensäure reagiert entsprechend:

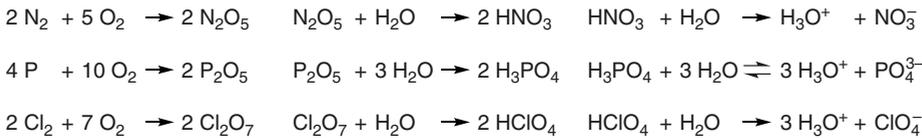


Auch bei Kohlensäure (H₂CO₃) handelt es sich um eine zweiprotonige Säure. In der ersten Protolysstufe entsteht Hydrogencarbonat (HCO₃⁻), in der zweiten Protolysstufe entsteht Carbonat (CO₃²⁻). Im Unterschied zur Schwefelsäure sind hier beide Protolysereaktionen Gleichgewichtsreaktionen. Beide Gleichgewichte liegen stark auf der Seite der Edukte. Daher ist Kohlensäure eine schwache Säure, während HCl und Schwefelsäure starke Säuren sind. Alle Halogenwasserstoffsäuren sind starke Säuren, bis auf die Flusssäure (HF). Ihre Protolyse ist ebenfalls eine Gleichgewichtsreaktion:



■ **MERKE** Nichtmetalloxide reagieren mit Wasser zu Sauerstoffsäuren. Die Sauerstoffsäure des Schwefels ist Schwefelsäure, die Sauerstoffsäure des Kohlenstoffs Kohlensäure. Eine Säure muss positiv polarisierten Wasserstoff enthalten. Dieser kann dann in wässriger Lösung z. B. auf Wassermoleküle übertragen werden und man erhält in einer Protolyse-reaktion das Anion der Säure und Hydroxonium.

Dieses Prinzip lässt sich auf alle anderen Nichtmetalle übertragen. Es entsteht aus Stickstoff Salpetersäure (HNO_3) und Nitrat (NO_3^-), aus Phosphor Phosphorsäure (H_3PO_4) und Phosphat (PO_4^{3-}) sowie aus Chlor Perchlorsäure (HClO_4) und Perchlorat (ClO_4^-):



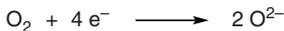
Oft lassen sich die Nichtmetalloxide durch Entwässern der Sauerstoffsäuren zurückgewinnen. Daher werden die Nichtmetalloxide auch **Anhydride** der Sauerstoffsäuren bezeichnet.

1.4.3 Bildung von Brönsted-Basen

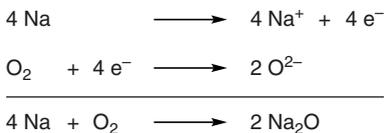
Genauso wie Nichtmetalle lassen sich auch Metalle durch Luftsauerstoff verbrennen. Dieser Prozess kann nach ▶ Kap. 1.2 als einfachen Redoxprozess beschrieben werden. Verbrennt man beispielsweise Natrium an Luft, läuft folgende Oxidationsreaktion ab:



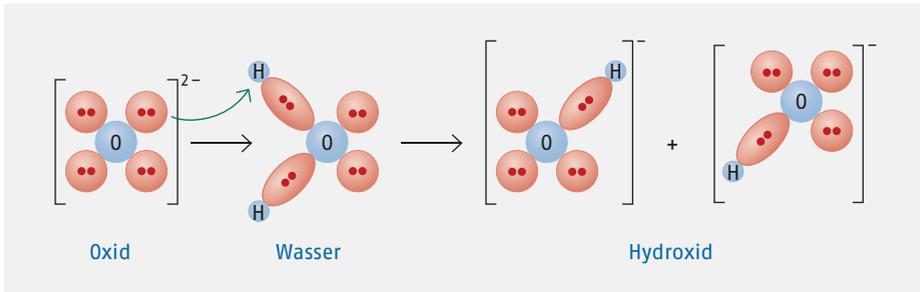
Das Natriumatom erreicht ein Elektronenoktett in der Valenzschale durch Abgabe seines überzähligen Elektrons. Ein Sauerstoffatom muss aber zwei Elektronen aufnehmen, um in der Valenzschale Neonkonfiguration zu erreichen (Reduktion):



Das zweifach negativ geladene Sauerstoffatom wird als das als Oxid-Ion (O^{2-}) bezeichnet. Damit man die Gesamtreaktion (Redoxreaktion) erhält, bei der genauso viele Elektronen abgegeben (Oxidation) wie aufgenommen (Reduktion) werden, muss die Oxidationsgleichung mit 4 multipliziert und zur Reduktionsgleichung addiert werden:

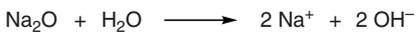


Natrium- und Oxid-Ionen bauen zusammen einen salzartigen Ionenkristall auf. Natriumoxid (Na_2O) ist ein weißes Pulver und hat einen sehr hohen Schmelzpunkt. Bei der Reaktion mit Wasser, löst es sich restlos auf und bildet eine ätzende Lösung, die Lackmuspapier blau färbt. Dies ist typisch für alkalische oder basische Lösungen, die oft auch ein-



• **Abb. 1.15** Hydrolyse von Natriumoxid zu Natronlauge

fach Laugen genannt werden. Den Prozess, der beim Auflösen von Natriumoxid in Wasser stattfindet, bezeichnet man als **Hydrolyse** (Spaltung einer Verbindung unter Aufnahme von Wasser):



Es entsteht Natriumhydroxid (NaOH). Die wässrige Lösung von Natriumhydroxid bezeichnet man als Natronlauge. Das Hydroxid-Ion (OH^-) ist dafür verantwortlich, dass das Lackmuspapier eine blaue Farbe annimmt. Basen bilden in wässriger Lösung also Hydroxid-Ionen (•Abb. 1.15).

Nach *Brønsted* ist jedes Teilchen eine Base, das in der Lage ist, Protonen aufzunehmen. Bei der Hydrolyse von Natriumoxid nimmt das Oxid-Ion O^{2-} ein Proton auf und wird zum Hydroxid-Ion. Die basische Reaktion des Oxids lautet also:



Das vom Oxid aufgenommene Proton wurde aus einem Wassermolekül abgespalten. Wasser kann daher folgendermaßen als Säure reagieren:

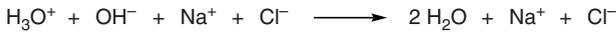


1.4.4 Ampholyte

Dass Wasser auch als Säure reagieren kann, sollte nicht verwundern. Schließlich liegen auch im Wasser positiv polarisierte Wasserstoffatome vor. Wenn jedoch ein Teilchen als Säure reagiert, dann muss ein anders Teilchen als Base reagieren und umgekehrt. Dies folgt aus der einfachen Erkenntnis, dass in üblichen chemischen Reaktionen keine „nackten“ Protonen existieren. Bei der Protolyse von Chlorwasserstoff hat HCl als Säure, Wasser als Base reagiert, weil HCl ein Proton auf Wasser übertragen hat. Damit hat HCl ein Proton abgegeben (Säure) und Wasser hat ein Proton aufgenommen (Base). Bei der Hydrolyse von Natriumoxid dagegen wurde ein Proton vom Wasser auf das Oxid übertragen. Wasser hat ein Proton abgegeben (Säure), das Oxid hat ein Proton aufgenommen (Base). Wasser weist also eine interessante Eigenschaft auf. Es kann sowohl als Säure als auch als Base reagieren. Es ist ein Säure-Base-**Ampholyt**. Diese Eigenschaft ist aber nicht so selten.

1.4.5 Neutralisation

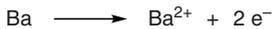
Bei der Reaktion von Salzsäure und Natronlauge, wird Salzsäure als Säure, Natronlauge als Base reagieren. Die **Neutralisation**, die sich dabei abspielt, findet zwischen H_3O^+ und OH^- statt:



Das OH^- -Ion hat ein Proton aufgenommen, das von einem H_3O^+ -Ion abgespalten wurde. Daher haben in diesem Fall H_3O^+ als Säure und OH^- als Base reagiert. Die Na^+ - und Cl^- -Ionen sind an diesem Prozess überhaupt nicht beteiligt. Sie bilden Kochsalz.

■ **MERKE** Metalle verbrennen an der Luft zu Metalloxiden. Metalloxide werden in Wasser zu Metallhydroxiden hydrolysiert. Metallhydroxide reagieren basisch und werden von Säuren zu Salzen neutralisiert.

Ein weiteres Beispiel: Wenn das Metall Barium an der Luft verbrennt, entsteht Bariumoxid. Welche Summenformel steht für Bariumoxid? Barium ist ein Erdalkalimetall und steht in der zweiten Hauptgruppe des PSE. Seine maximale Oxidationsstufe ist +II. Daher bildet es zweiwertige Kationen. Für die Oxidation gilt folgende Reaktionsgleichung:



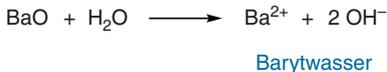
Sauerstoff vervollständigt das Elektronenoktett durch Aufnahme von zwei Elektronen und die Reduktiongleichung kann wie folgt dargestellt werden:



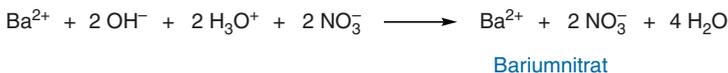
Für die Redoxreaktion gilt dann:



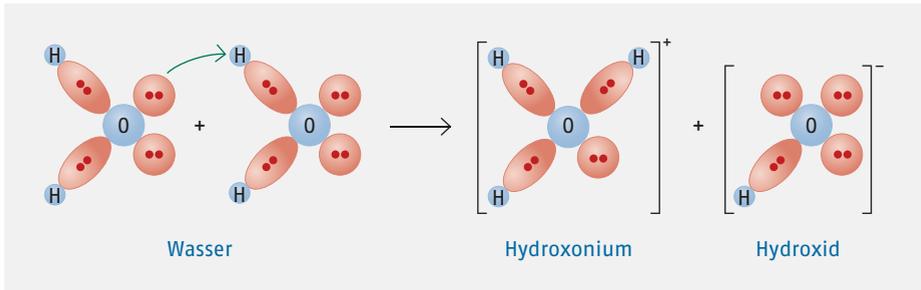
Wird Bariumoxid in Wasser aufgelöst, dann gilt:



Die Verbindung $\text{Ba}(\text{OH})_2$ bezeichnet man als Bariumhydroxid, die stark alkalisch reagierende, wässrige Lösung als Barytwasser. Mit Salpetersäure kann sie neutralisiert werden:



Jede Verbindung, die als Säure reagiert, z. B. HCl , benötigt als Reaktionspartner eine Base. Bei der Protolyse von HCl ist der basische Reaktionspartner Wasser. Wenn die Base ein



• Abb. 1.16 Autoprotolyse von Wasser nach Kimball

Proton aufnimmt, dann entsteht immer eine neue Säure, weil das Produkt prinzipiell zur Rückreaktion fähig ist. Die korrespondierende Säure der Base Wasser ist das Hydroxonium (H_3O^+). Hat die Säure reagiert, dann entsteht eine Base, da auch das Produkt der Säure (in diesem Fall HCl) wieder zur Rückreaktion fähig ist. Die korrespondierende Base zu HCl ist Chlorid (Cl^-). Reagiert H_3O^+ mit OH^- , dann ist H_3O^+ jetzt Säure und seine korrespondierende Base ist Wasser. OH^- ist in diesem Fall die Base und seine korrespondierende Säure ist Wasser. Hier zeigt sich die Eigenschaft des Wassers als Ampholyt. Bei jeder Säure-Base-Reaktion entsteht wieder ein korrespondierendes Säure-Base-Paar als Produkt.

1.4.6 Autoprotolyse

Wenn Wasser sowohl als Säure als auch als Base reagieren kann, dann ist es auch fähig mit sich selbst zu reagieren. In flüssigem Wasser findet die Autoprotolyse nach folgender Gleichung statt:



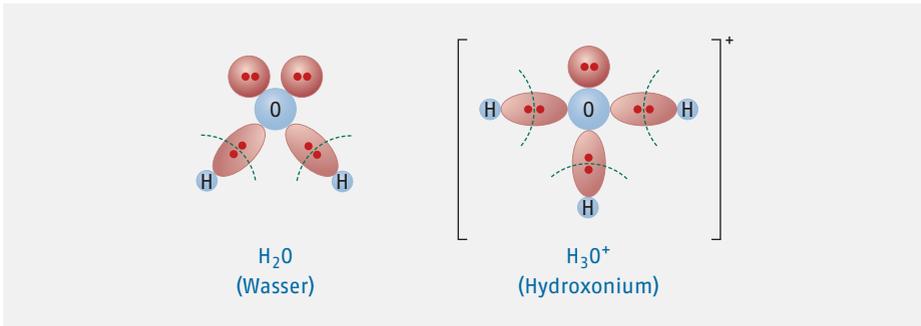
Das Gleichgewicht liegt aber stark auf der Seite des Wassers. Es sind nur $1,8 \cdot 10^{-7} \%$ der Wassermoleküle in Ionen zerfallen. • Abb. 1.16 stellt die Autoprotolyse anschaulich dar.

Das Autoprotolysegleichgewicht liegt so stark auf der Seite des Wassers, weil die neutralen Wassermoleküle um einiges stabiler sind, als die Hydroxonium- und Hydroxid-Ionen (► Kap. 4.10).

1.5 Beschreibung von Bindungszuständen

1.5.1 Bestimmung von Formalladungen

In ► Kap. 1.2 wurde ein sehr einfaches, aber erstaunlich leistungsfähiges Konzept vorgestellt, mit dem man den Aufbau einfacher Moleküle verstehen kann. Es beruht auf der Vorstellung, dass die Valenzelektronen der Atome zum einen nach einem Oktett, zum anderen nach einer paarweisen Anordnung von Elektronen streben. Dieses einfache Modell kann zur Beschreibung komplexerer Moleküle und von Molekül-Ionen angewendet werden. Dazu muss es aber um zwei Begriffe erweitert werden. Man muss den Begriff der **Formalladung** einführen und den Begriff Oxidationsstufe erweitern. • Abb. 1.17 zeigt dazu die Bindungsverhältnisse im Wassermolekül und im Hydroxonium-Ion.

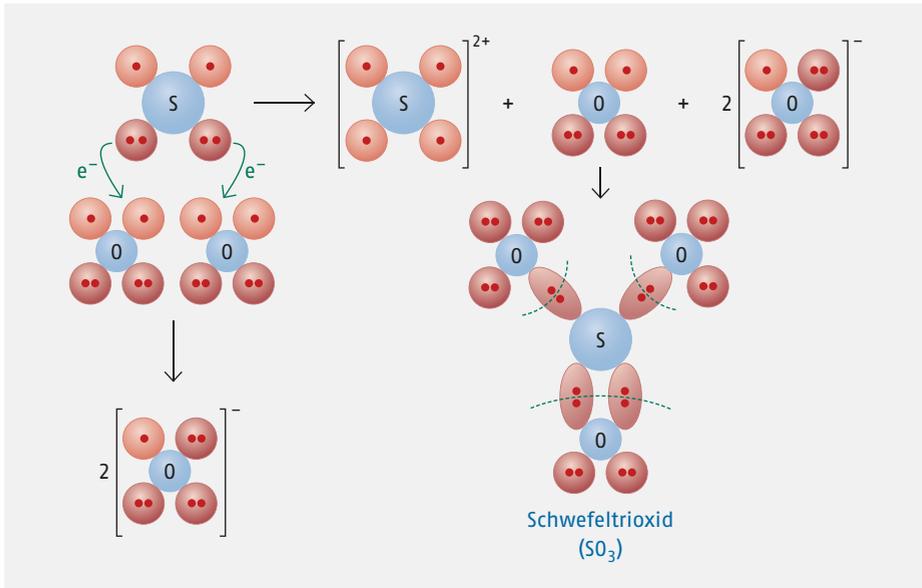


• **Abb. 1.17** Bestimmung der Formalladungen von Sauerstoff und Wasserstoff in Wasser und im Hydroxonium-Ion

Bei der Bestimmung von Formalladungen und Oxidationsstufen werden die Ladungszustände der Atome in Molekülen oder Molekül-Ionen beschrieben. Dazu muss man wissen, wie viele Elektronen die Atome jeweils im Neutralzustand besitzen. Im Wassermolekül oder im Hydroxonium-Ion interessieren nur die Wasserstoff- und Sauerstoffatome. Wasserstoff steht in der ersten Hauptgruppe des PSE. Ein Wasserstoffatom hat also im Neutralzustand ein Valenzelektron. Sauerstoff steht in der sechsten Hauptgruppe des PSE und hat daher im Neutralzustand sechs Valenzelektronen. Die Zahl der Valenzelektronen beträgt sowohl für Wasser als auch für Hydroxonium acht und entspricht einem vollständigen Elektronenoktett. Diese acht Valenzelektronen müssen auf die Sauerstoff- und Wasserstoffatome verteilt werden.

Nach dieser Zuordnung ist zwischen Formalladung und Oxidationsstufe zu unterscheiden. Man beginnt mit der Bestimmung der Formalladung. Freie Elektronenpaare werden immer dem Atom zugeordnet, das sie in das Molekül eingebracht hat. Wasserstoff verfügt grundsätzlich nicht über freie Elektronenpaare. Sauerstoff hat im Wassermolekül vier Elektronen in freien Elektronenpaaren, im Hydroxonium-Ion nur zwei. Bindungselektronenpaare werden bei der Bestimmung von Formalladungen stets unter den Bindungspartnern geteilt. Zählt man die Elektronen, die jedem Wasserstoffatom zukommt, dann bekommt jeder Wasserstoff ein Elektron (• Abb. 1.17). Sowohl im Wassermolekül als auch im Hydroxonium-Ion hat Wasserstoff die Formalladung 0 (Neutralzustand). Im Wassermolekül hat Sauerstoff sechs Elektronen und zwar vier in den zwei freien Elektronenpaaren und zwei in den zwei Bindungselektronenpaaren. Sauerstoff hat also die für den Neutralzustand geforderte Elektronenzahl und damit die Formalladung 0. Im Hydroxonium-Ion besitzt Sauerstoff aber nur fünf Elektronen, und zwar zwei Elektronen im freien Elektronenpaar und drei Bindungselektronen. In diesem Ion hat Sauerstoff also ein Elektron weniger als im Neutralzustand: Er hat daher die Formalladung +1.

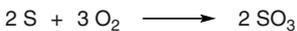
- **MERKE** Die Summe der Formalladungen aller Bindungspartner in einem Molekül oder Ion muss gleich der Ionenladung sein. In einem neutralen Molekül muss die Summe der Formalladungen also null ergeben.



• Abb. 1.18 Bindungsverhältnisse im gasförmigen SO_3 -Molekül

1.5.2 Zusammenhang von Formalladung und Bindigkeit

Bei der Umsetzung beispielsweise von Schwefel erschöpfend mit Sauerstoff, erhält man Schwefeltrioxid (SO_3):

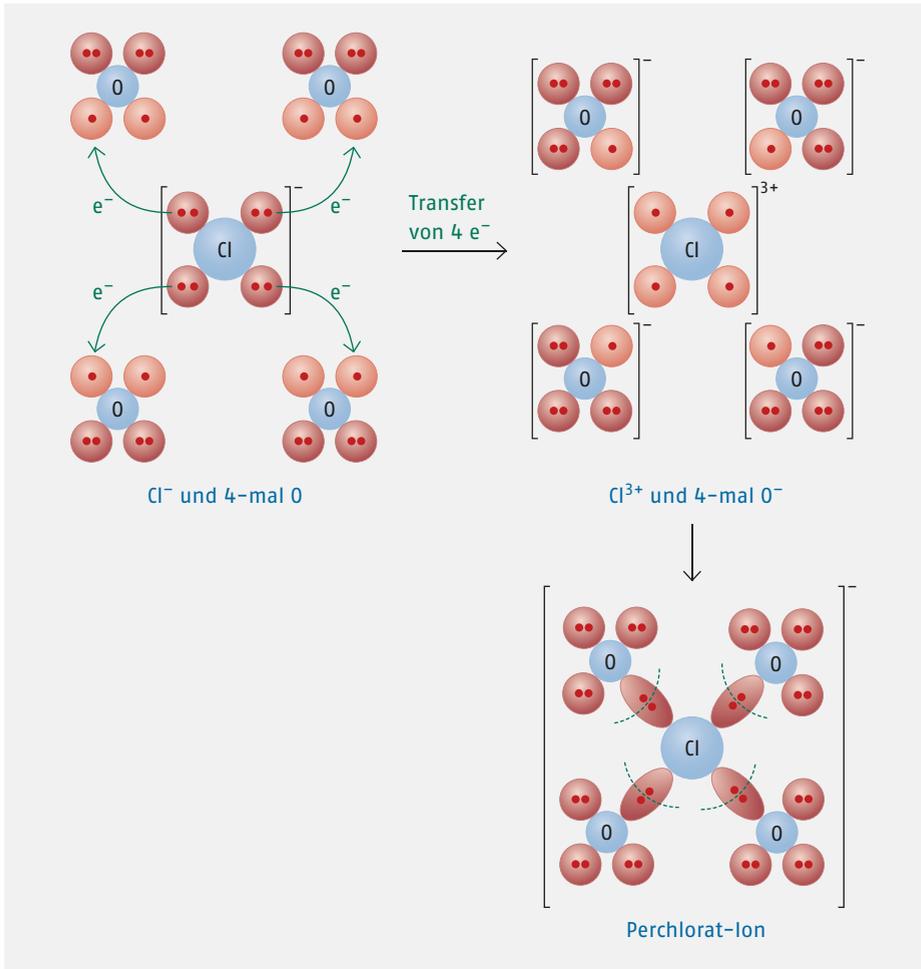


• Abb. 1.17 und • Abb. 1.18 zeigen sowohl für die Valenzelektronen der Sauerstoff- als auch der Schwefelatome zwei doppelt besetzte und zwei einfach besetzte Elektronenaufenthaltsräume. Beide Atome sollten also zweibindig sein. Ein SO_3 -Molekül könnte demnach aus vier ringförmig miteinander verknüpften Atomen bestehen. So sieht das SO_3 -Molekül aber nicht aus. Der elektropositivere Schwefel verliert zwei Elektronen und es entsteht ein S^{2+} -Ion. Dieses hat jetzt vier Valenzelektronen und ist daher vierbindig. Die beiden Elektronen des Schwefels erhalten die Sauerstoffatome und es entstehen zwei einbindige Oxyd-Ionen. Mit einem weiteren neutralen Sauerstoff erhält man so das SO_3 -Molekül, mit Schwefel als Zentralatom, umgeben von drei Sauerstoffatomen. • Abb. 1.18 zeigt die Bindungsverhältnisse im SO_3 -Molekül.

Schwefel besitzt vier Valenzelektronen. Das sind zwei weniger als im Neutralzustand und daher hat Schwefel hier die Formalladung +2. Der doppelt gebundene Sauerstoff hat sechs Valenzelektronen (Neutralzustand) und damit die Formalladung 0. Die beiden einfach gebundenen Sauerstoffatome besitzen sieben Valenzelektronen. Dies ist je eines mehr als für den Neutralzustand nötig. Sie haben die Formalladung -1. Für das SO_3 -Molekül gilt: Die Summe der Formalladungen $[+2 + 2 \cdot (-1)]$ ist wieder 0. Es liegt ein neutrales Molekül vor.

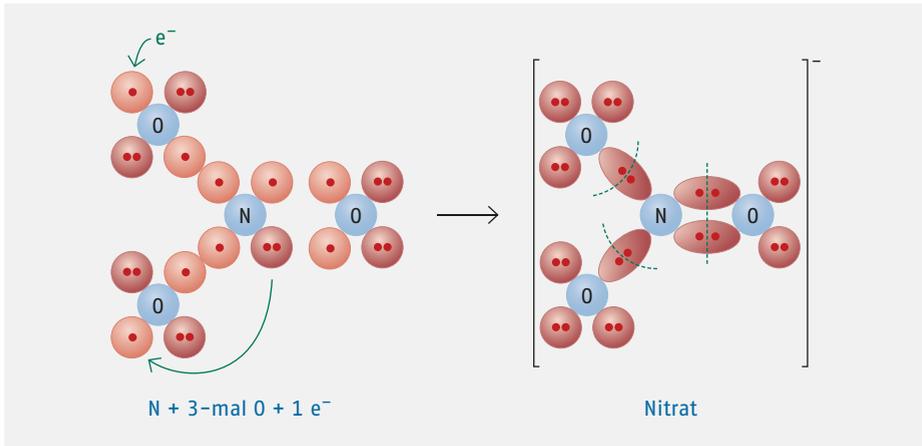
Durch Hydrolyse von Perchlorsäure entsteht Perchlorat (ClO_4^-); die Bindungsverhältnisse zeigt • Abb. 1.19:





• **Abb. 1.19** Bindungsverhältnisse des Perchlorat-Ions (ein Chlorid-Ion und vier Sauerstoffatome)

Das Chlorid-Ion gibt formal vier Elektronen ab und erhöht damit seine Bindigkeit von 0 auf 4. Die Sauerstoffatome nehmen jeweils ein Elektron auf und verringern ihre Bindigkeit damit von zwei auf eins. Für die Bestimmung der Formalladungen gilt: Das Chloratom hat im Neutralzustand sieben Elektronen, da es in der siebten Hauptgruppe des PSE steht. Im Perchlorat-Ion hat das Chloratom nur vier Valenzelektronen. Dies sind drei Elektronen weniger, als der Neutralzustand fordert. Chlor hat also die Formalladung +3. Sauerstoff benötigt für den Neutralzustand sechs Elektronen. Jedes Sauerstoffatom hat aber sieben Valenzelektronen, bestehend aus sechs Elektronen in drei freien Elektronenpaaren und einem Bindungselektron. Jeder Sauerstoff hat also die Formalladung -1 . Jeder Sauerstoff bringt somit eine negative Formalladung ins Molekül, von diesen vier negativen Ladungen werden die drei Formalladungen des Chlors abgezogen und es ergibt sich die Ionenladung -1 .



• Abb. 1.20 Bindungsverhältnisse des Nitrat-Ions

Durch Hydrolyse der Salpetersäure entsteht das Nitrat-Ion, das aus einem Stickstoffatom, drei Sauerstoffatomen und einem Elektron besteht:



Dabei wird ein Elektron aus dem Stickstoffatom entfernt. Dadurch steigt seine Bindigkeit von 3 auf 4. Zwei Sauerstoffatome werden durch Aufnahme je eines Elektrons zu einbindigen O^- -Ionen. Man erhält ein Nitrat-Ion mit einem Stickstoff-Zentralatom, umgeben von drei Sauerstoffatomen. In • Abb. 1.20 sind die Bindungsverhältnisse im Nitrat-Ion dargestellt.

Das Stickstoffatom muss im Neutralzustand fünf Elektronen haben, da es in der fünften Hauptgruppe des PSE steht. Im Nitrat-Ion hat der Stickstoff aber nur vier Valenzelektronen. Dies ist ein Elektron weniger als der Neutralzustand fordert. Daher hat der Stickstoff die Formalladung +1. Der doppelt gebundene Sauerstoff hat die sechs Valenzelektronen, die er im Neutralzustand haben muss. Er hat daher die Formalladung 0. Die einfach gebundenen Sauerstoffatome haben sieben Valenzelektronen. Dies ist jeweils ein Elektron mehr als der Neutralzustand fordert. Sie haben also die Formalladung -1. Die Summe der Formalladungen von Sauerstoff und Stickstoff beträgt $2 \cdot (-1) + 1 = -1$. Dies entspricht der Ionenladung des Nitrats.

Wozu ist die Bestimmung der Formalladungen nützlich? Die Formalladung eines Elements in einem Molekül oder Molekül-Ion muss Kriterien erfüllen und Regeln gehorchen. Damit kann überprüft werden, ob ein sinnvoller Bindungszustand für ein Molekül vorgeschlagen wurde. Für die Formalladung gelten ähnliche Einschränkungen wie für die Oxidationsstufe. Die Formalladung eines Elements darf die Gruppennummer im PSE nicht überschreiten. Um die minimale Formalladung eines Elements zu berechnen, zieht man von der Zahl 8 die Gruppennummer des Elements im PSE ab. Die Summe der Formalladungen aller Atome in einem Teilchen muss gleich der Teilchenladung sein. Aus den Elektronenkonfigurationen in • Abb. 1.7 und • Abb. 1.9 kann die Bindigkeit neutraler Atome aus der Stellung im PSE abgelesen werden (■ Tab. 1.3).

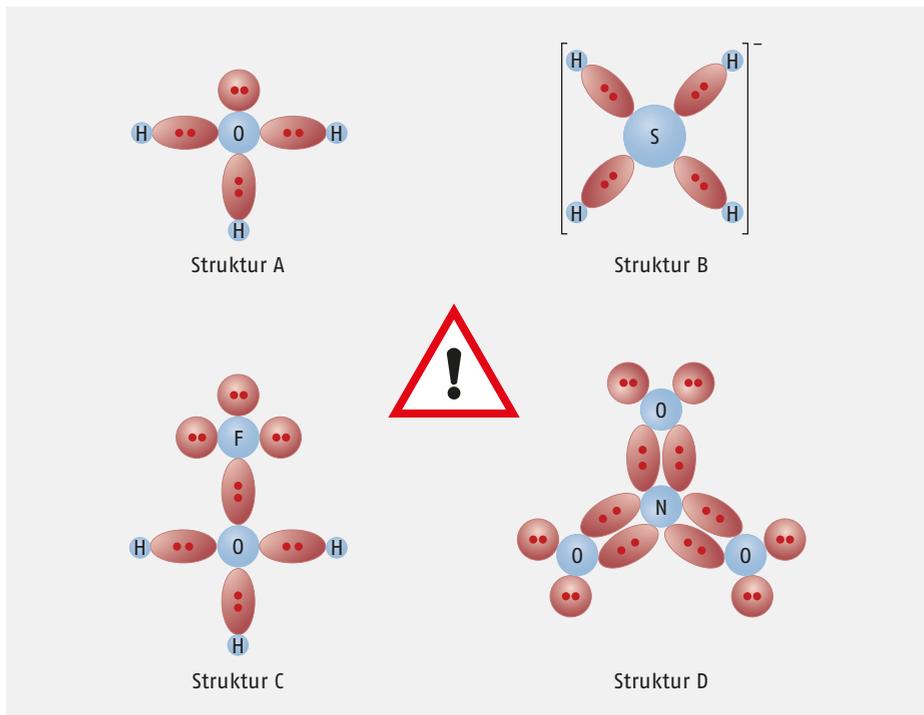
■ **Tab. 1.3** Bindigkeiten der Elemente Stickstoff, Schwefel und Chlor in verschiedenen Ladungszuständen

Stickstoff	N (dreibindig)	N ⁺ (vierbindig)	N ²⁺ (dreibindig)	N ³⁺ (zweibindig)
Schwefel	S (zweibindig)	S ⁺ (dreibindig)	S ²⁺ (vierbindig)	S ³⁺ (dreibindig)
Chlor	Cl (einbindig)	Cl ⁺ (zweibindig)	Cl ²⁺ (dreibindig)	Cl ³⁺ (vierbindig)

■ **MERKE** Mit jedem Elektron, das von einem freien Elektronenpaar entfernt wird, steigt die Bindigkeit um 1. Jedes Elektron, das aus einem halbbesetzten Elektronenaufenthaltsraum entfernt wird, verringert die Bindigkeit um 1. Formalladung und Bindigkeit stehen bei jedem Element in einem festen Bezug zueinander.

Außerdem muss bei allen bisherigen Betrachtungen die Oktettregel streng beachtet werden. In der Valenzschale dürfen bei keinem Atom mehr als acht Elektronen vorhanden sein. Diese Regel gilt streng genommen nur bei den Elementen der zweiten Periode. Ab der dritten Periode kann es zu einer **Oktettaufweitung** auf bis zu 18 Elektronen kommen.

● Abb. 1.21 zeigt hypothetische Moleküle, die es aufgrund der Regeln für den Oktettzustand und der Formalladung nicht geben kann. Man bezeichnet sie als „Follies“. Die Bestimmung und Analyse der Formalladung hilft, Follies als solche zu erkennen. Die Struktur A ist nicht möglich, da dreibindiger Sauerstoff einfach positiv geladen sein muss



● **Abb. 1.21** Eine kleine Sammlung unmöglicher Strukturen, die aufgrund der Oktettregel und des Zusammenspiels von Bindigkeit und Formalladung nicht existieren können.

und nicht neutral sein kann. Die Struktur B ist nicht möglich, da vierbindiger Schwefel zweifach positiv geladen sein muss. Eine negative Ladung kann in dieser Struktur nicht vorkommen. Struktur C ist nicht möglich, weil vierbindiger Sauerstoff die Formalladung +2 haben muss und nicht neutral sein kann. In Struktur D wird die Oktettregel für Stickstoff verletzt. Für die Elemente der zweiten Periode muss sie jedoch streng eingehalten werden.

1.5.3 Ermittlung von Oxidationsstufen

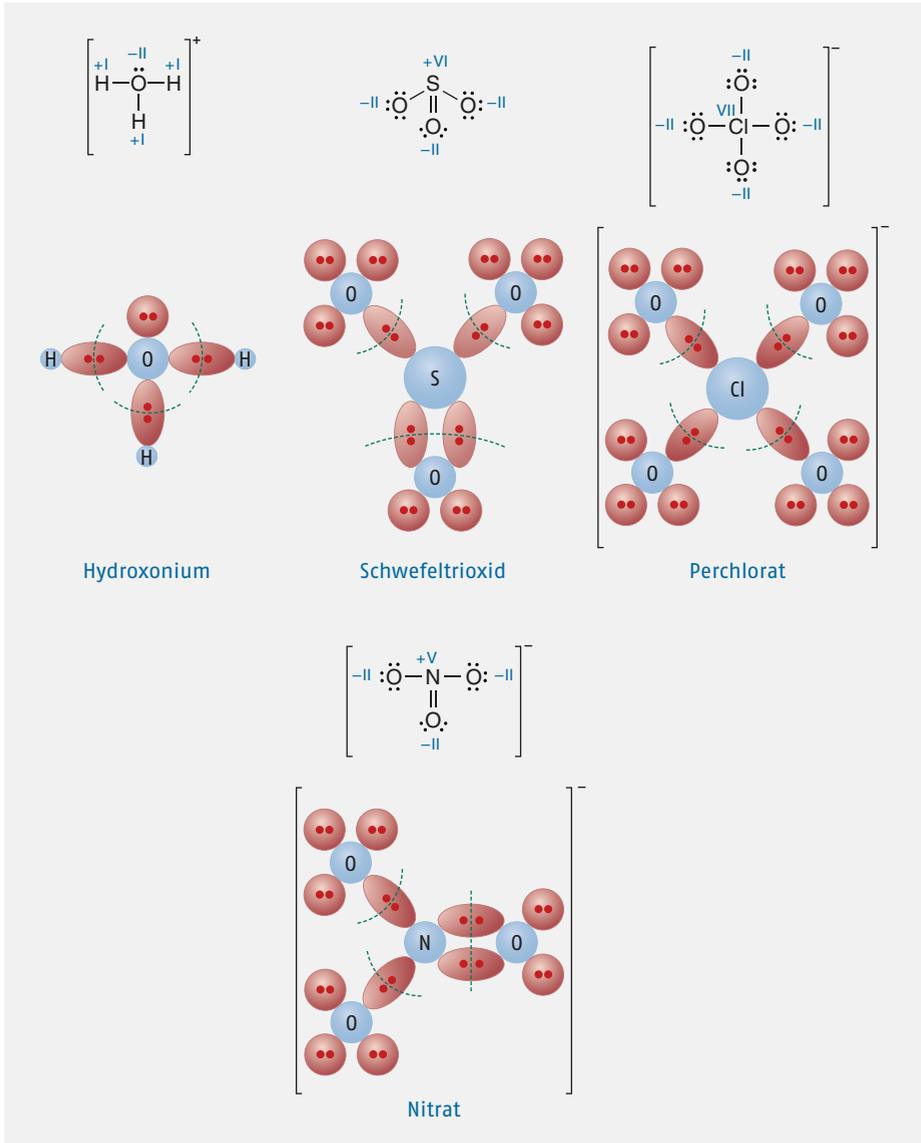
Die Bindigkeit von elektropositiven Elementen konnte dadurch erhöht werden, dass ihre Elektronen aus freien Elektronenpaaren entfernt und auf halbbesetzte Elektronenaufenthaltsräume elektronegativerer Elemente übertragen wurden. Beispielsweise das Schwefeltrioxidmolekül: Hier werden formal Elektronen vom Schwefel auf den Sauerstoff übertragen. Oder das Perchlorat-Ion, bei dem Elektronen vom Chlorid auf den Sauerstoff übertragen werden. Solche Prozesse sind im Grunde **Redoxreaktionen**. Um diese inneren Redoxprozesse erkennen und sauber beschreiben zu können, wird jedoch ein verfeinertes Konzept zur Bestimmung von Oxidationsstufen benötigt. • Abb. 1.22 zeigt Lewis-Formeln von H_3O^+ , SO_3 , ClO_4^- , NO_3^- . Jeder Strich steht für ein Elektronenpaar in der Valenzschale. Bei der Ermittlung der Oxidationsstufen geht man grundsätzlich genauso vor, wie bei der Bestimmung der Formalladungen. Die Bindungselektronenpaare werden aber nicht unter den Bindungspartnern geteilt, sondern vollständig dem elektronegativeren Bindungspartner zugeteilt. Nur Bindungselektronen zwischen zwei Atomen des gleichen Elements werden zwischen den Bindungspartnern aufgeteilt. Dann zählt man die Elektronen in der Valenzschale und vergleicht sie mit dem Neutralzustand.

Beim Hydroxonium-Ion ist Sauerstoff elektronegativer als Wasserstoff. Sauerstoff hat von Wasserstoff drei Elektronen bekommen. Das Hydroxonium-Ion hat aber eine positive Formalladung. Daher ist die Oxidationsstufe von Sauerstoff $-II$. Jeder Wasserstoff hat ein Elektron abgegeben und damit die Oxidationsstufe $+I$. Die Summe der Oxidationsstufen aller Bindungspartner ergibt $+I$ und entspricht der Ionenladung von Hydroxonium.

Bei Schwefeltrioxid ist der Sauerstoff elektronegativer als der Schwefel. Alle Bindungselektronenpaare werden also dem Sauerstoff zugeordnet. Der Schwefel hat damit vier Elektronen an den Sauerstoff abgegeben und ergibt daher zusammen mit der Formalladung $+2$ die Oxidationsstufe $+VI$. Dies ist die maximale Oxidationsstufe, die in der sechsten Hauptgruppe des PSE möglich ist. Das doppelt gebundene Sauerstoffatom hat zwei Elektronen vom Schwefel bekommen. Es ist elektrisch neutral und hat daher die Oxidationsstufe $-II$. Die einfach gebundenen Sauerstoffatome haben jeweils ein Bindungselektron vom Schwefel erhalten. Hinzu kommt eine negative Formalladung. Dies ergibt ebenfalls die Oxidationsstufe $-II$. Die Oxidationsstufe $-II$ ist die kleinste Oxidationsstufe, die in der sechsten Periode des PSE möglich ist.

In Perchlorat ist der Sauerstoff elektronegativer als das Chlor. Die Bindungselektronen werden allen Sauerstoffatomen zugeordnet. Jeder Sauerstoff hat ein Elektron von Chlor erhalten, hat selbst die Formalladung -1 und damit die Oxidationsstufe $-II$. Das Chloratom hat vier Elektronen an seine Nachbarn abgegeben und hat selbst die Formalladung $+3$, was eine Oxidationsstufe von $+VII$ ergibt. Das ist die maximale Oxidationsstufe, die in der siebten Hauptgruppe des PSE möglich ist.

Im Falle des Nitrat-Ions gibt der elektropositivere Stickstoff seine Bindungselektronenpaare an den elektronegativeren Sauerstoff ab. Der doppelt gebundene Sauerstoff hat



• **Abb. 1.22** Elektronenverteilung von Hydroxonium, Schwefeltrioxid, Perchlorat und Nitrat

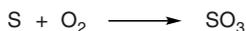
damit zwei Elektronen vom Stickstoff, der einfach gebundene Sauerstoff nur ein Elektron vom Stickstoff erhalten. Da das doppelt gebundene Sauerstoffatom aber neutral ist, während der einfach gebundene Sauerstoff eine negative Formalladung hat, erhalten alle Sauerstoffatome die Oxidationsstufe $-II$. Der Stickstoff hat vier Elektronen an die Sauerstoffatome abgegeben und hat selbst eine positive Formalladung. Dies ergibt die Oxidationsstufe $+V$ für den Stickstoff, was die maximale Oxidationsstufe für Elemente in der fünften Hauptgruppe ist.

In allen Fällen ist die Summe der Oxidationsstufen aller Bindungspartner im Teilchen gleich der Ionenladung des diskutierten Teilchens.

1.5.4 Formulierung von Redoxreaktionen

Die genaue Bestimmung der Oxidationsstufen aller Bindungspartner in Molekülen ist eine wichtige Voraussetzung für die korrekte Formulierung von Redoxreaktionen. Eine einfache Redoxreaktion ist z. B. die Kochsalzsynthese aus Natrium und Chlor. Dort galt für alle Reaktanden: Die Oxidationsstufe entspricht der Formalladung und diese war durch die Ionenladung gegeben. Sind Oxidationsstufe, Formalladung und Ionenladung von Ionen und Molekülen bekannt, kann man jetzt auch kompliziertere Redoxprozesse beschreiben. Es gilt: Eine Oxidation findet immer dann statt, wenn ein Reaktand Elektronen an einen Reaktionspartner abgibt. Dieser Reaktionspartner muss Elektronen aufnehmen und wird reduziert. Oxidation und Reduktion müssen immer parallel zueinander ablaufen. Die Zahl der ausgetauschten Elektronen wird aus der Änderung der Oxidationsstufen der Reaktanden durch die Reaktion ermittelt.

Die Oxidationsfähigkeit ist eine typische Eigenschaft von Metallen. Oxidationsreaktionen können aber auch bei typischen Nichtmetallen vorkommen, wenn sie mit elektronegativeren Reaktionspartnern umgesetzt werden. Ein Beispiel hierfür ist die erschöpfende Verbrennung von Schwefel zu Schwefeltrioxid. Nach Entfernung aller stöchiometrischen Koeffizienten in der Gleichung erhält man:



Als erstes bestimmt man die Oxidationsstufen aller Reaktanden in der Gleichung. Da in Element-Molekülen nur Bindungen zwischen gleichartigen Atomen vorkommen, sind die Oxidationsstufen aller Atome im Element gleich 0:



Im nächsten Schritt werden Oxidation- und Reduktionreaktion getrennt formuliert. Zuerst die Oxidation: Der Schwefel ändert die Oxidationsstufe von 0 nach +VI und verliert also 6 Elektronen:



Bis jetzt stimmen jedoch weder Stoff- noch Ladungsbilanz. Es ist ratsam beide Teilgleichungen stöchiometrisch korrekt aufzustellen. Auf der Eduktseite fehlen drei Sauerstoffatome und 6 negative Ladungen. Zu den Ausgangsstoffen werden daher 3 Oxid-Ionen addiert:

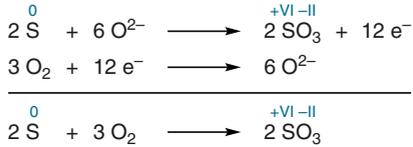


Bei Sauerstoff ändert sich die Oxidationsstufe von 0 zu -II, daher lautet die Reduktionsgleichung:



Die Reduktionreaktion ist stöchiometrisch korrekt formuliert und muss nicht ergänzt werden. Es dürfen aber nicht mehr Elektronen bei der Oxidation entstehen wie bei der Reduktion verbraucht werden. In dem die Oxidationsreaktion mit dem Faktor 2 und die

Reduktionsreaktion mit dem Faktor 3 multipliziert werden, wird die Elektronenbilanz ausgeglichen. Danach werden beide Teilgleichungen addiert:



Ein weiteres Beispiel: Versetzt man die einfachste Stickstoff-Wasserstoff-Verbindung Ammoniak (NH_3) mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in wässriger Lösung, so erhält man Nitrat und Wasser. Für die nichtstöchiometrische Gleichung gilt:



Um die Oxidationsstufen aller Atome in den Reaktanden zu bestimmen, formuliert man die Lewis-Formeln von Edukt- und Produktmolekülen:



Wasserstoff ist der elektropositivere Bindungspartner in den oben angeführten Molekülen. Er gibt daher sein einziges Elektron stets als Bindungselektron an den elektronegativeren Bindungspartner ab und erhält damit die maximal mögliche Oxidationsstufe +I. Im Ammoniakmolekül bekommt Stickstoff drei Elektronen von Wasserstoff. NH_3 weist keine Formalladung auf. Daher hat Stickstoff in diesem Fall die Oxidationsstufe -III. Im Wasserstoffperoxid hat jedes Sauerstoffatom ein Elektron von Wasserstoff bekommen. Das zweite Bindungselektronenpaar teilt es sich mit dem benachbarten Sauerstoff. Daher hat Sauerstoff in Wasserstoffperoxid die Oxidationsstufe -I:



Für die Oxidationsreaktion gilt: Stickstoff ändert die Oxidationsstufe von -III auf +V und gibt daher acht Elektronen ab:



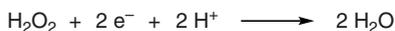
Zum Ausgleich von Ladungs- und Stoffbilanz addiert man drei Wassermoleküle auf der Eduktseite. Es entstehen dann auf der Produktseite neun Protonen:



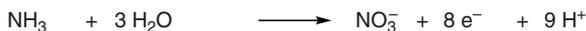
Die Gegenreaktion ist die Reduktion von Wasserstoffperoxid zu Wasser. Dabei ändert Sauerstoff die Oxidationsstufe von -I nach -II. Da jedes Wasserstoffperoxidmolekül zwei Sauerstoffatome hat, werden dabei zwei Elektronen aufgenommen:



Ladungs- und Stoffbilanz: Die beiden negativen Ladungen der Eduktseite werden durch Addition von zwei H^+ -Ionen ausgeglichen. Für die Reaktionsgleichung der Reduktion gilt:



Um die Elektronenbilanz zu korrigieren, muss man die Reduktionsgleichung mit dem Faktor 4 multiplizieren. Anschließend addiert man Reduktions- und Oxidationsgleichung:



Dieses Formulierungsschema für Redoxreaktionen gilt für alle Redoxreaktionen. Oxidation und Reduktion müssen getrennt und stöchiometrisch korrekt formuliert werden. Die Abgabe oder Aufnahme von Elektronen ergibt sich aus der Differenz der Oxidationsstufen von Edukten und Produkten. Die Ladungsbilanz wird in wässriger Lösung durch Hydroxonium-Ionen, in Schmelzen oder anderen Systemen durch andere Ladungsträger, meistens Oxid-Ionen, ausgeglichen. Für die Stoffbilanz verwendet man geeignete Teilchen, die in der Reaktionsgleichung bereits vorkommen. Oxidation und Reduktion werden so multipliziert, dass in beiden Teilgleichungen gleiche Elektronenzahlen umgesetzt werden. Dann werden die Teilgleichungen addiert und um diejenigen Teilchen „gekürzt“, die sowohl auf der Edukt- als auch auf der Produktseite stehen. Auf diese Weise sollte man immer eine sinnvolle Beschreibung des Redoxprozesses bekommen.

1.6 Stöchiometrische Grundlagen

1.6.1 Chemische Gleichungen ermöglichen quantitative Aussagen

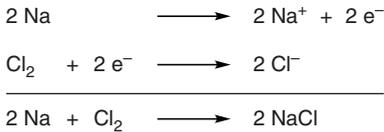
In einem Experiment (► Kap. 1.2, ◉ Abb. 1.3) wurde ein Stück Natrium unter einer Chlorgasatmosphäre zur Explosion gebracht. Wie viel Gramm Kochsalz entstehen aus 10 g Natrium und wie viel Gramm Chlorgas benötigt man dazu? Diese Fragen kann man mithilfe der **Stöchiometrie** (chemisches Rechnen) lösen.

Der britische Chemiker *John Dalton* lieferte mit seinem Atommodell die Erklärung für das Gesetz der konstanten Proportionen. Bei der Reaktion von Natrium und Chlor verbinden sich beide Elemente immer im Gewichtsverhältnis $\text{Na} : \text{Cl} = 1 : 1,5413$. Für die Umsetzung von 10 g Natrium werden 15,413 g Chlor benötigt. Setzt man mehr Chlor ein, z. B. 20 g, so bleibt der Rest (also $20 - 15,413 \text{ g} = 4,587 \text{ g}$ Chlorgas) übrig. Da Massen nicht verloren gehen und auch nicht aus dem Nichts entstehen können, bekommt man genau $15,413 \text{ g Chlor} + 10 \text{ g Na} = 25,413 \text{ g NaCl}$ also Kochsalz. Für jede chemische Reaktion gibt es ein derartiges individuelles Massenverhältnis. Dieses Gesetz der konstanten Proportionen wird verständlich, wenn man davon ausgeht, dass immer nur ganze Atome sich zu Molekülen festgelegter Zusammensetzung verbinden können. Ist der Vorrat an Natriumatomen verbraucht, kann aus einem Überschuss an Chlor kein Kochsalz mehr entstehen, weil das dazu nötige Natrium fehlt. So kam *Dalton* auf die Idee, dass die Materie aus Atomen aufgebaut sein muss. Es ist aber sehr mühsam, für jede chemische Reaktion ein Mas-

severhältnis zu ermitteln und zu tabellieren. In der Tat gibt es ein Konzept, das viel einfacher funktioniert.

1.6.2 Stoffmengen

Hier noch einmal die Reaktionsgleichung für die Kochsalzsynthese:



Diese Gleichung besagt, dass zwei Natriumatome mit einem Chlorgasmolekül zu zwei Formeleinheiten Kochsalz reagieren. Um auf das Massenverhältnis von 1 : 1,5413 zu kommen, müsste man wissen, wie viel ein Natriumatom und ein Chlorgasmolekül wiegen und wie viele Natriumatome in einem Gramm Natrium enthalten sind.

Im PSE sind die relativen Atommassen für jedes chemische Element angegeben. Sie geben ungefähr an, um wievielfach schwerer ein Atom ist als ein Wasserstoffatom (genau genommen ist eine Atommasseneinheit $1/12$ des Gewichts eines Kohlenstoffatoms, welches aus 6 Protonen, 6 Neutronen und 6 Elektronen besteht; der Unterschied zum Gewicht eines Wasserstoffatoms ist aber nicht sehr groß). Das Wasserstoffatom ist das leichteste Atom, das in der Natur vorkommt. Man definiert eine neue Größe, mit der die Menge eines chemischen Stoffs, die sogenannte Stoffmenge, angegeben werden kann:

$$\text{Stoffmenge } n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad \text{Gleichung 1.2}$$

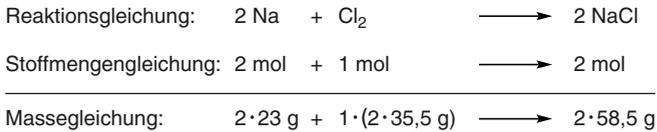
| n_i Stoffmenge des Stoffs i | m_i Masse des eingesetzten Stoffs | M_i Relatives Teilchengewicht (gibt an, um wievielfach mehr ein Atom, Molekül oder Ion wiegt als ein Atom Wasserstoff)

Will man das relative Teilchengewicht M_i einer molekular aufgebauten Verbindung i ermitteln, müssen die relativen Massen M_k (sie stehen im PSE) aller Atome, aus denen das Molekül besteht, addiert werden. So beträgt die relative Teilchenmasse von Wasser $M_{(\text{H}_2\text{O})} = 2 M_{\text{H}} + M_{\text{O}} = 2 \cdot (1) + 16 = 18$, die relative Masse von Schwefeltrioxid $M_{(\text{SO}_3)} = M_{\text{S}} + 3 M_{\text{O}} = 32 + 3 \cdot (16) = 80$. Die Einheit der Stoffmenge ist ein mol, die Einheit der relativen Atommasse ist g/mol.

$$[n_i] = \text{mol} \quad \text{und} \quad [M_i] = \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \text{Gleichung 1.3}$$

Daraus ergeben sich wichtige Konsequenzen. Die Stoffmenge von 1 mol Stoff liegt vor, wenn so viel Gramm des Stoffs abgewogen wurde, wie der relativen Teilchenmasse des Stoffs entspricht. 1 mol Natrium wiegt demnach 23 g, 1 mol Wasser wiegt 18 g und 1 mol Schwefeltrioxid wiegt 80 g. Jedes Mol eines Stoffs hat eine konstante Teilchenzahl. Die Zahl der Atome, Moleküle oder Ionen in einem Mol Stoff wird Avogadro-Konstante N_{A} genannt und beträgt $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen. Die chemische Definition der Stoffmenge ist ausgesprochen wichtig, weil sie die Möglichkeit bietet, Moleküle in Gruppen abzuzählen und im richtigen, in der Reaktionsgleichung vorgegebenen Mengenverhältnis einer Reaktion zuzuführen.

Die nachstehende Gleichung für die Kochsalzsynthese kann man nun auch folgendermaßen lesen: 2 mol Natriumatome reagieren mit 1 mol Chlorgasmolekülen zu 2 mol Formeleinheiten Kochsalz. Da bekannt ist, wie viel 1 mol eines jeden Reaktanden wiegt, kann diese Stoffmengengleichung in eine Massengleichung übersetzt werden:



46 g Natrium reagieren also mit 71 g Chlor zu 117 g Natriumchlorid. Die Massengleichung ist für jeden Bruchteil und jedes Vielfache der einfachen Molgleichung gültig. Jede beliebige Menge kann mittels Dreisatz über den Formelumsatz berechnet werden. Wie viel Natrium muss beispielsweise eingesetzt werden, um 50 g Kochsalz herzustellen? Es gilt: 46 g Na ergeben 117 g NaCl, für 50 g NaCl benötigt man dann:

$$m_{\text{Na}} = \frac{50 \text{ g (NaCl)}}{117 \text{ g (NaCl)}} \cdot 46 \text{ g (Na)} = 19,66 \text{ g Na}$$

1.6.3 Zusammenhang zwischen Stoffmenge und Volumen

Von der Menge eines Stoffs, die in Gewicht angegeben ist, kann jetzt die Stoffmenge in mol berechnet werden. Dies ist sehr wichtig, denn in jedem Labor steht eine Waage und Gewichte lassen sich sehr genau ermitteln. Bei Flüssigkeiten und Gasen werden aber oft Volumeneinheiten angegeben. Um den Zusammenhang zwischen Masse und Volumen bei Flüssigkeiten zu beschreiben, benötigt man die **Dichte** ρ :

$$\rho = \frac{m_i}{V} \quad \text{bzw.} \quad m_i = \rho V \quad \text{mit} \quad [\rho] = \frac{\text{g}}{\text{mL}} \quad \text{Gleichung 1.4}$$

ρ Dichte des Stoffs | V Volumen der Probe (in mL)

Für die Flüssigkeit Wasser ist die Umrechnung sehr leicht. Bei 4°C beträgt die Dichte des Wassers genau $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Um zu berechnen, wie viele Mol Wasser sich in einem Liter Wasser befinden, gilt: 1 L Wasser enthält 1000 mL Wasser. Bei einer Dichte von $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ wiegen 1000 mL Wasser 1000 g, die Stoffmenge beträgt daher:

$$n_{(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m_{(\text{H}_2\text{O})}}{M_{(\text{H}_2\text{O})}} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g}} \text{ mol} = 55,555 \text{ mol Wasser}$$

Die Dichten der meisten organischen Flüssigkeiten wie Benzin, Alkohol usw. liegen unter $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, nämlich im Bereich von $0,6 < \rho < 1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform sind schwerer als Wasser und haben Dichten um $1,5 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Brom hat eine sehr hohe Dichte von $\rho_{(\text{Br})} = 3,12 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Ein Liter flüssiges Brom wiegt daher: $1000 \text{ mL} \cdot (3,12 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}) = 3120 \text{ g}$. Die relative Molmasse eines Bromatoms beträgt $79,9 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, das relative Teilchengewicht eines Brommoleküls (Br_2) ist dann $2 \cdot (79,9 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}) = 159,8 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. In einem Liter Brom befinden sich dann:

$$n_{(\text{Br}_2)} = \frac{m_{(\text{Br}_2)}}{M_{(\text{Br}_2)}} = \frac{3120 \text{ g}}{159,8 \text{ g}} \text{ mol} = 19,524 \text{ mol}$$

Für Gase genügt vorerst ein Schätzwert: Bei 0°C und 1 atm Druck (durchschnittliche Luftdruck auf der Erde) beträgt das Molvolumen eines idealen Gases $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Frage, wie viel Chlor man benötigt, um 10 g Natrium zu Kochsalz herzustellen, kann wie folgt beantwortet werden. 10 g Natrium entsprechen einer Stoffmenge von:

$$n_{(\text{Na})} = \frac{m_{(\text{Na})}}{M_{(\text{Na})}} = \frac{10 \text{ g}}{23 \text{ g}} \text{ mol} = 0,4348 \text{ mol}$$

Laut der Reaktionsgleichung werden $0,5 \cdot 0,4348 \text{ mol}$ Chlormoleküle verbraucht, also $0,2174 \text{ mol Cl}_2$. Die Masse beträgt:

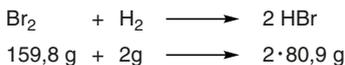
$$m_{(\text{Cl}_2)} = n_{(\text{Cl}_2)} \cdot M_{(\text{Cl}_2)} = 0,2174 \text{ mol} \cdot 70,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 15,4 \text{ g}$$

und

$$V_{(\text{Cl}_2)} = n_{(\text{Cl}_2)} \cdot V_m = 0,2174 \text{ mol} \cdot 22,4 \frac{\text{L}}{\text{mol}} = 4,87 \text{ L}$$

Man benötigt also 15,4 g oder 4,87 L Chlorgas, um 10 g Natrium vollständig zu Kochsalz umzusetzen.

Wie viele Liter Wasserstoff werden benötigt, um 100 mL Brom in Bromwasserstoff zu überführen und wie viel Gramm HBr entstehen dabei? Die Reaktionsgleichung dazu lautet: $\text{Br}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{HBr}$. Das bedeutet: 1 mol Brom reagiert mit 1 mol Wasserstoff zu 2 mol Bromwasserstoff. In eine Massengleichung übersetzt, heißt das:



Die Masse von 100 mL Brom beträgt demnach:

$$m_{(\text{Br}_2)} = \rho \cdot V = 3,12 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 100 \text{ mL} = 312 \text{ g}$$

$$n_{(\text{Br}_2)} = \frac{m_{(\text{Br}_2)}}{M_{(\text{Br}_2)}} = \frac{312 \text{ g}}{159,8 \text{ g}} \text{ mol} = 1,95 \text{ mol}$$

Um 1,95 mol Brom umzusetzen, benötigt man die gleiche Menge an Wasserstoff. Dies sind $1,95 \text{ mol} \cdot 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 43,68 \text{ L}$. Dabei entsteht die doppelte Menge an Bromwasserstoffgas, also $2 \cdot (1,95 \text{ mol}) \cdot 80,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 315,51 \text{ g HBr}$.

1.6.4 Konzentrationsangaben

Viele chemische Reaktionen spielen sich in wässriger Lösung ab. Um den Gehalt eines gelösten Stoffs in einer Lösung anzugeben, sind zwei Konzentrationsangaben geeignet. Die **Massenkonzentration** β_i ist gegeben als (• Gleichung 1.5):

$$\beta_i = \frac{m_i}{V} \quad \text{und} \quad [\beta_i] = \frac{\text{g}}{\text{L}} \quad \text{Gleichung 1.5}$$

| m_i Masse des gelösten Stoffs (in g) | V Volumen der gesamten Lösung (in L)

Für das chemische Rechnen ist die **Stoffmengenkonzentration** c_i aber viel wichtiger. Für sie gilt nach \bullet Gleichung 1.6:

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad \text{und} \quad [c_i] = \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \text{Gleichung 1.6}$$

| n_i Stoffmenge des Stoffs i (in mol) | V Volumen der gesamten Lösung (in L)

Beim Lösen der beispielsweise aus 1,95 mol Brom entstandenen Menge Bromwasserstoffgas in 500 mL Wasser, spielt sich in der Lösung folgende Reaktion ab:

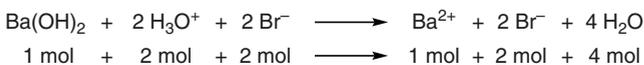


Da aus 1,95 mol Br_2 die doppelte Menge, also 3,9 mol HBr entstehen, die in gleiche Mengen Hydroxonium und Bromid zerfallen, bekommt man folgende Stoffmengenkonzentrationen:

$$c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{n_{(\text{HBr})}}{V} = c_{(\text{Br}^-)} = \frac{3,9 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 7,8 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Die Stoffmengenkonzentration an Bromwasserstoffsäure ist also $7,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Man sagt auch: Die Bromwasserstoffsäure ist 7,8 M (lies: „sieben Komma acht molar“). Damit ist die gemeinsame Konzentration von H_3O^+ und Br^- gemeint.

Wie viel Bariumhydroxid wird benötigt, um 100 mL dieser Säurelösung vollständig zu neutralisieren? Die Reaktionsgleichung für die Neutralisation und die dazugehörige Stoffmengengleichung lauten:



Für die Stoffmenge an H_3O^+ , die neutralisiert werden soll, gilt:

$$n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot V = 7,8 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,78 \text{ mol}$$

Zur Neutralisation von 0,78 mol Hydroxonium werden benötigt:

$$n_{(\text{Ba}(\text{OH})_2)} = \frac{0,78 \text{ mol HBr}}{2 \text{ mol HBr}} \cdot 1 \text{ mol Ba}(\text{OH})_2 = 0,39 \text{ mol Ba}(\text{OH})_2$$

Die relative Molmasse von Bariumhydroxid beträgt:

$$M_{(\text{Ba}(\text{OH})_2)} = 137,3 + 2 \cdot (17) = 171,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Folgende Menge an Bariumhydroxid in Gramm werden benötigt:

$$m_{(\text{Ba}(\text{OH})_2)} = n_{(\text{Ba}(\text{OH})_2)} \cdot M_{(\text{Ba}(\text{OH})_2)} = 0,39 \text{ mol} \cdot 171,3 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 66,807 \text{ g}$$

Die Stoffmengenkonzentration an Barium in dieser Lösung ist dann:

$$c_{(\text{Ba}^{2+})} = \frac{n_{(\text{Ba}^{2+})}}{V} = \frac{0,38 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 3,8 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Die Konzentration an Bromid ist doppelt so groß:

$$c_{(\text{Br}^-)} = \frac{n_{(\text{Br}^-)}}{V} = \frac{0,76 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 7,6 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

1.7 Intramolekulare Kräfte und ihre Auswirkungen auf physikalische Prozesse

1.7.1 Kinetisches Teilchenmodell für die Aggregatzustände

Stoffe können in verschiedenen **Aggregatzuständen** auftreten: fest, flüssig und gasförmig. Ob ein Stoff als Gas oder als Feststoff bezeichnet wird, hat aber nur dann einen Sinn, wenn man diese Aussage auf einen Standardzustand bezieht. Oft wird stillschweigend eine Temperatur von 25°C und ein Luftdruck von 1 Atmosphäre = 1 atm als Standardzustand akzeptiert. Erhitzt man einen Feststoff über seine **Schmelztemperatur**, wird er flüssig. Erhitzt man ihn weiter bis über die **Siedetemperatur**, wird er gasförmig. Diese Phasenumwandlungstemperaturen sind wichtige charakteristische Eigenschaften von Stoffen.

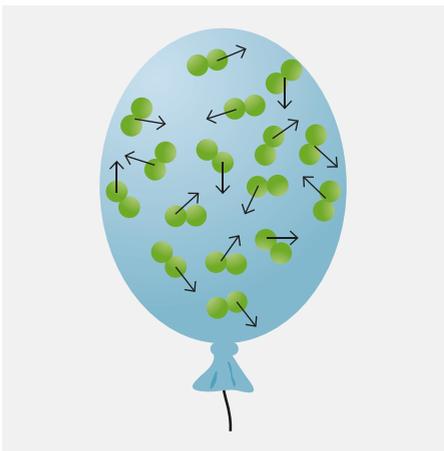
Wie unterscheiden sich diese Zustände? Dazu betrachtet man einen mit Stickstoffgas gefüllten Luftballon (• Abb. 1.23). Die Stickstoffmoleküle im Gasraum bewegen sich ungeordnet. Die durchschnittliche Geschwindigkeit der Gasteilchen hängt von der Temperatur des Gases ab. Im Alltag wird die Temperatur in der Einheit °C (Grad Celsius) gemessen. Die Celsius-Skala ist auf den Schmelz- und Siedepunkt von Wasser bezogen. Man kann aber zeigen, dass es eine Temperatur gibt, die nicht unterschritten werden kann. Dies ist der absolute Temperaturnullpunkt. Er liegt bei -273,15°C. Bei dieser Temperatur befinden sich alle Moleküle in Ruhe.

In den Naturwissenschaften misst man die Temperatur nicht in Grad Celsius, sondern in Kelvin (K). Der absolute Nullpunkt wird als 0 K definiert. Die Abstände der Celsius-skala werden beibehalten, es gilt daher:

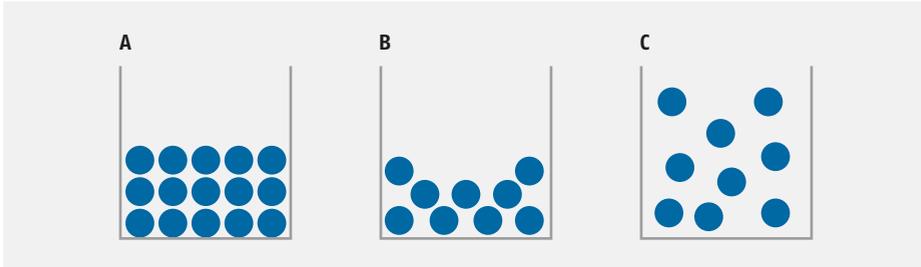
$$T \text{ (in K)} = t \text{ (in } ^\circ\text{C)} + 273,15$$

Gleichung 1.7

| T Temperatur (in Kelvin) | t Temperatur (in Grad Celsius)



• **Abb. 1.23** Ein mit Stickstoffgas gefüllter Luftballon: Die Gasteilchen befinden sich in ungeordneter Bewegung.



• **Abb. 1.24** Modell für die Aggregatzustände fest (A), flüssig (B) und gasförmig (C)

Die Standardtemperatur von 25 °C entspricht dann 298,15 K. Erhitzt man den Luftballon, dann wird er sich ausdehnen und die Stickstoffmoleküle sich darin schneller bewegen. Sie werden auch mit größerer Wucht auf die Ballonwand treffen und der Ballon sich daher ausdehnen (Volumenvergrößerung). Die Temperatur eines Gases scheint von der Teilchengeschwindigkeit abhängig zu sein. Mischt man jedoch Brom mit Luft im Luftballon, wird klar, dass diese Annahme nicht stimmt. Brom- und Stickstoffmoleküle werden zusammenstoßen und dabei so lange Energie austauschen, bis sie die gleiche Temperatur aufweisen. Die Brommoleküle bewegen sich jedoch viel langsamer als die Stickstoffmoleküle, da sie viel schwerer sind. Sie treffen aber auf die Gummihaut des Ballons mit der gleichen Energie wie die Stickstoffteilchen. Die Temperatur ist also ein Maß für die durchschnittliche Teilchenenergie und nicht für die Teilchengeschwindigkeit. • Gleichung 1.8 beschreibt den Zusammenhang zwischen Teilchengeschwindigkeit und Teilchenenergie:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

Gleichung 1.8

| E_{kin} Durchschnittliche kinetische Energie eines Moleküls | m Masse des Moleküls | v Geschwindigkeit des Moleküls

Wie unterscheiden sich die verschiedenen Aggregatzustände untereinander? Stickstoff wird bei einer Temperatur von 77 K, Brom bei etwa 332 K flüssig. In einer Flüssigkeit bewegen sich die Teilchen immer noch ungeordnet. Sie bewegen sich aber langsamer und die Teilchendichte ist sehr viel höher. Im Durchschnitt berühren sich die Moleküle ständig, während sie im Gaszustand nur gelegentlich zusammenstoßen. Wird dieses System weiter abgekühlt, dann wird die Flüssigkeit fest. Die Moleküle besetzen dann feste Gitterplätze, auf denen sie nur noch Schwingungsbewegungen ausführen.

• Abb. 1.24 zeigt die drei Aggregatzustände gasförmig, flüssig und die unterschiedlichen Bewegungszustände der Teilchen. Nimmt die Tendenz zum gasförmigen Zustand mit hoher Teilchengeschwindigkeit zu? Nach dieser Vorstellung müssten Schmelz- und Siedepunkte vor allem vom Teilchengewicht abhängen, da leichte Moleküle sich bei gegebener Temperatur nach • Gleichung 1.8 erheblich schneller bewegen als schwere. Bei Überprüfung dieser Hypothese mittels experimenteller Daten (▣ Tab. 1.4), findet man, dass sie nicht ganz falsch, aber auch nicht überzeugend richtig ist.

Beim Vergleich von Substanzen einer PSE-Gruppe, z. B. die Edelgase oder die Halogene, wird diese Hypothese bestätigt. Vergleicht man aber Edelgase mit Halogenen, so wird die Hypothese eindeutig widerlegt. Auch der Vergleich von H_2S und H_2O liefert ein

▣ **Tab. 1.4** Siedepunkte ausgewählter Substanzen in Abhängigkeit von ihrer relativen Molmasse M

Edelgas	M/gmol^{-1}	T/K	Elementgas	M/gmol^{-1}	T/K
			H_2	2	20,3
He	4	4,2	N_2	28	77,3
Ne	28	27,1	O_2	32	90,25
Ar	40	87,3	F_2	38	85,15
Kr	84	120,3	Cl_2	71	238,55
Xe	131	166,0	Br_2	160	331,85
			I_2	254	457,45
H_2S	34	212,5	H_2O	18	373,15

	Edelgase
	Halogene

deutlich anderes Resultat als erwartet. Daraus ist folgende Schlussfolgerung zu ziehen: Die Teilchenmasse ist eine, aber nicht die einzige Größe, die die Siedepunkte beeinflusst.

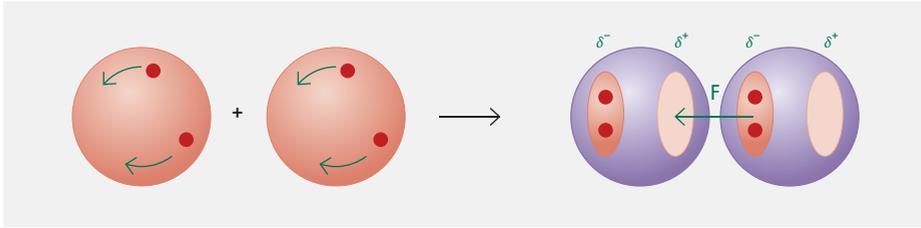
1.7.2 Dipolmomente beeinflussen Schmelz- und Siedepunkte

Außer der Masse ist die Stärke der Anziehungskräfte, die **intermolekulare Wechselwirkung**, zwischen den Teilchen bedeutsam: Dispersionskräfte und Wasserstoffbrücken. Dispersionskräfte wirken zwischen induzierten Dipolen, z. B. zwischen Heliumatomen (● Abb. 1.25). Die Elektronen der Heliumatome befinden sich ständig in Bewegung, die Elektronenverteilung ist ungleichmäßig. Im zeitlichen Mittel wird das Feld des Atomkerns optimal kompensiert. Nähern sich aber zwei Heliumatome, so stoßen sich die Elektronen der beiden Atomhüllen gegenseitig ab. Dadurch entstehen Zonen mit positivem Ladungsüberschuss, die die Elektronen der benachbarten Atomhülle anziehen.

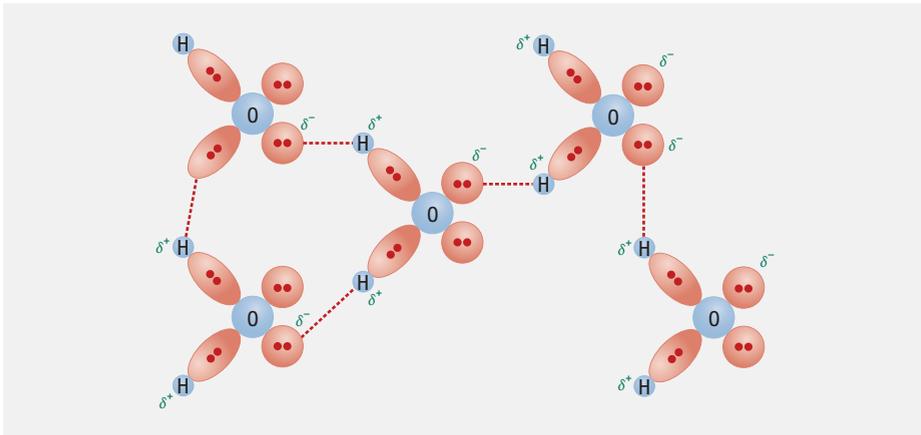
Durch diese gegenseitige Polarisierung entstehen Anziehungskräfte, die sehr schwach sind und nur auf kurze Distanz wirken. Sie treten aber bei jedem Teilchen auf, das eine Elektronenhülle besitzt. Die Edelgase haben bei ähnlicher Masse deutlich geringere Siedepunkte als die anderen Elementgase, was beim Vergleich von Neon mit Stickstoff besonders deutlich wird. Es wirken offensichtlich geringere Dispersionskräfte als bei anderen Elementgasen. Bei derselben Masse ist ein Stickstoffmolekül wesentlich größer als ein Neonatom und bietet der gegenseitigen Polarisierung mehr Angriffsfläche.

Auch das etwas schwerere Fluormolekül hat einen geringeren Siedepunkt als das leichtere Sauerstoffmolekül. Die Kerne der Fluoratome sind höher geladen als die der Sauerstoffatome. Dadurch ist das Fluormolekül kleiner und die Elektronenhüllen lassen sich weniger leicht verschieben. Die **Polarisierbarkeit** des Fluormoleküls ist geringer als die des Sauerstoffmoleküls. Dadurch fallen die Dispersionskräfte bei Fluor geringer aus.

Die zweite Art von intermolekularer Wechselwirkung sind die Dipol-Dipol-Kräfte. In ▶ Kap. 1.3 wurde das Auftreten von permanenten Dipolmomenten erklärt, die entstehen, wenn Bindungspartner unterschiedliche Elektronegativitäten (EN) aufweisen. Die daraus



• Abb. 1.25 Dispersionskräfte zwischen zwei Heliumatomen



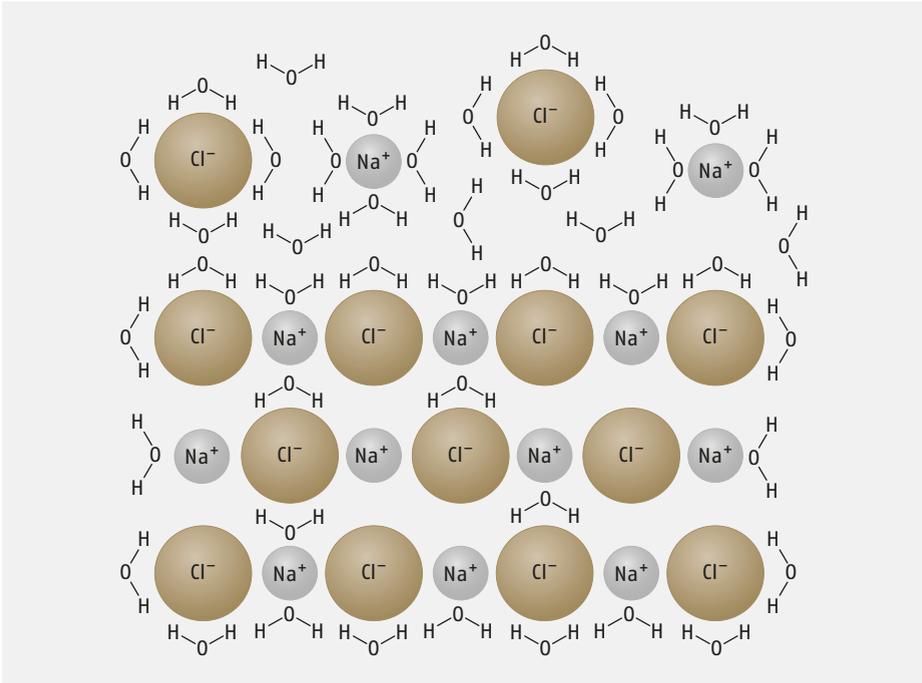
• Abb. 1.26 Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen in flüssigem Wasser

resultierenden polaren Atombindungen führen zu Dipolmomenten, die sich bei geeigneter Geometrie nicht kompensieren, sondern zu einer Resultierenden addieren. Solche permanenten Dipolmomente üben aufeinander sehr starke Anziehungskräfte aus. Vergleicht man Wasser und Schwefelwasserstoff miteinander, dann sind beide Moleküle gewinkelt gebaut und verfügen über ein permanentes Dipolmoment. Der EN -Unterschied zwischen Sauerstoff und Wasserstoff ($\Delta EN_{O-H} = 1,2$) ist jedoch sehr viel größer als der EN -Unterschied zwischen Schwefel und Wasserstoff ($\Delta EN_{S-H} = 0,4$). Das permanente Dipolmoment im Wassermolekül ist daher sehr viel stärker als das permanente Dipolmoment im H_2S -Molekül. Dieser Unterschied findet seinen Ausdruck in dem deutlich höheren Siedepunkt von Wasser gegenüber H_2S , obwohl H_2S das sehr viel schwerere Molekül ist. • Abb. 1.26 veranschaulicht die Wirkung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen. Sie sind hier besonders stark ausgeprägt. Diese Art der Wechselwirkung wird auch als **Wasserstoffbrückenbindung** bezeichnet.

1.7.3 Dipolmomente beeinflussen Löslichkeiten

Die polare Eigenschaft von Wasser bestimmt nicht nur seinen hohen Schmelz- und Siedepunkt, sondern erklärt auch seine Eignung als Lösemittel für polare Substanzen (z. B. Lösungen von Halogenwasserstoffsäuren in Wasser, • Abb. 1.13), aber auch für Salze, die üblicherweise aus Ionenkristallen aufgebaut sind. So lösen sich Kochsalzkristalle in Wasser auf. Verdampft dann das Wasser, bilden sich die Kristalle zurück. Was geschieht dabei?

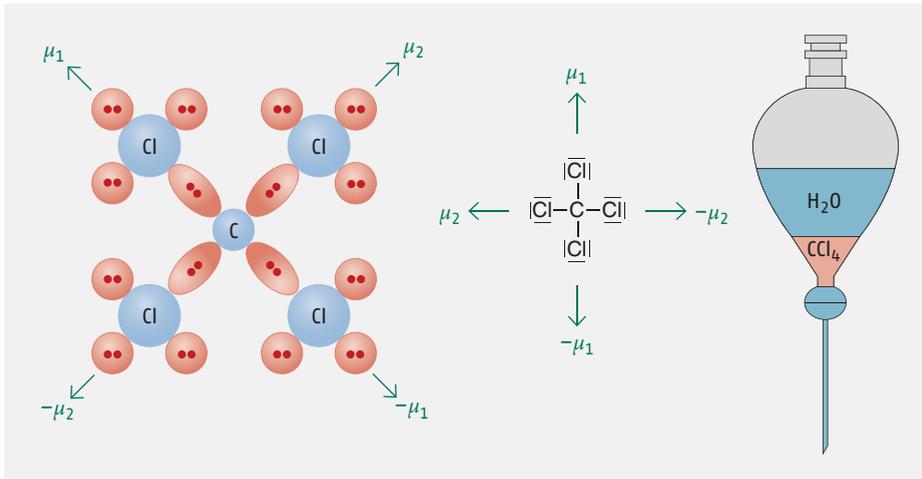
• Abb. 1.5 zeigt das Modell eines Kochsalzkristalls. Positive Natrium-Ionen werden von negativ geladenen Chlorid-Ionen zusammengehalten, da zwischen ihnen sehr starke elek-



• Abb. 1.27 Auflösung eines Kochsalzkristalls durch polare Wassermoleküle (Solvation)

trostatische Kräfte wirksam sind. Diese werden als Coulombkräfte bezeichnet und gehören zu den starken intermolekularen Kräften. Tritt ein Natrium-Ion aber in die Wasserphase über, so wird es von einer Hülle von Wassermolekülen umgeben. Diese richten sich mit der negativen Seite ihres Dipols zum positiven Natrium-Ion aus. Das Gleiche gilt auch für ein Chlorid-Ion: Die Wassermoleküle richten sich mit der positiven Seite ihres Dipolmoments zum negativ geladenen Chlorid-Ion aus. Die Wassermoleküle werden durch elektrostatische Kräfte an den Ionen festgehalten. Diesen Prozess bezeichnet man als **Solvation** und die Wasserhüllen **Solvathüllen**. Die Solvation setzt Wärmeenergie frei, die die Anziehung der Ionen im Kristall schwächt. Umgekehrt wird bei der Kristallbildung durch die gegenseitige Anziehung der Ionen im Kristall Wärme freigesetzt. Man spricht von **Gitterenergie**. Ist die Solvationsenergie größer als die Gitterenergie, dann löst sich der Kristall unter Erwärmen der Lösung. Dies ist besonders bei der Lösung von Natriumhydroxid in Wasser deutlich zu beobachten. Ist die Gitterenergie nur geringfügig größer als die Solvationsenergie, dann löst sich der Kristall unter Abkühlung der Lösung. Ein solcher Prozess ist möglich, weil der fehlenden Energiebetrag aus Wärmeenergie des Lösemittels entnommen wird: z. B. beim Auflösen von Ammoniumchlorid in Wasser.

• Abb. 1.27 veranschaulicht die Wechselwirkung zwischen Salz-Ionen und Wassermolekülen beim Lösungsprozess. Ist die Gitterenergie erheblich größer als die Solvationsenergie, löst sich ein Salzkristall nur in sehr geringem Ausmaß. Man sagt, die Substanz ist schwerlöslich. Beispiele sind z. B. die Calcium-, Strontium- und Bariumsalze von Kohlensäure (z. B. CaCO_3) und Schwefelsäure (z. B. BaSO_4). Schwefelwasserstoff, oder andere polare Substanzen mit geringerem Dipolmoment, können die Coulombkräfte zwischen den Ionen von Salzkristallen nicht in derselben Weise schwächen. Daher sind in solchen Lösemitteln viel mehr Salze schwerlöslich als in Wasser.

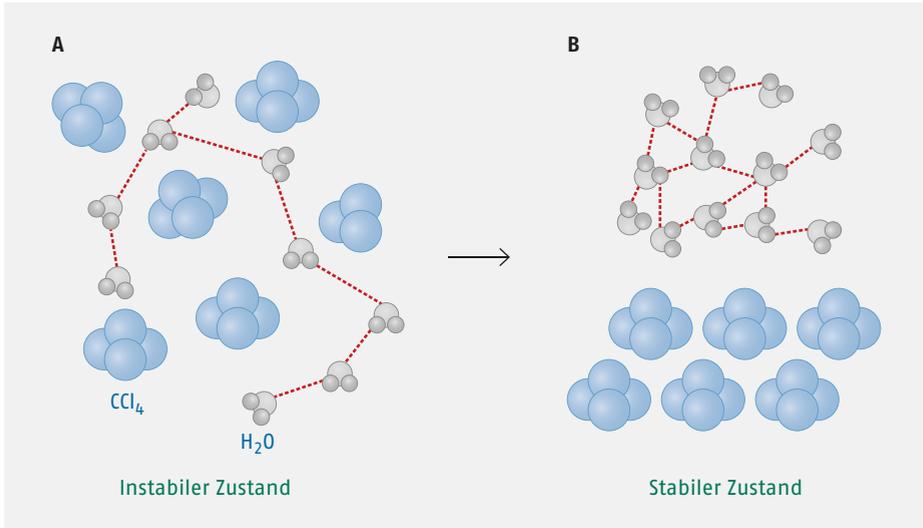


• **Abb. 1.28** Anordnung der Dipolmomente im Tetrachlorkohlenstoffmolekül

Die Polarität von Flüssigkeiten bestimmt nicht nur die Eigenschaft als Lösemittel für Salze. Von ihr hängt auch ab, ob sich zwei Flüssigkeiten miteinander mischen oder nicht. Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 ist ein häufig verwendetes Lösemittel. Die vier Chlor-Kohlenstoff-Bindungen sind polar. Wie • Abb. 1.28 zeigt, kompensieren sich die Dipolmomente gegenseitig vollständig. Das Molekül ist unpolare. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen finden nur über Dispersionskräfte statt. Füllt man Wasser und Tetrachlorkohlenstoff in einen Schütteltrichter, dann werden sich beide Flüssigkeiten entmischen und eigene Phasen bilden. Das schwerere CCl_4 sammelt sich im Trichter unten, das leichtere Wasser sammelt sich darüber. Warum ist das so?

Die kleinen Wassermoleküle bilden untereinander starke Wasserstoffbrückenbindungen aus. Dabei sind sie bestrebt, möglichst viele davon zu bilden, weil jede Bindung Energie an die Umgebung freiwerden lässt. Die großen CCl_4 -Moleküle halten sich gegenseitig nur durch schwache Dispersionskräfte fest. Befindet sich ein CCl_4 -Molekül aber in der Wasserphase, stört es dort die Ausbildung der Wasserstoffbrücken. Dadurch geht dem Wasser Energie verloren. Es entsteht ein instabiler Zustand (• Abb. 1.29A). Die CCl_4 -Moleküle ziehen sich nicht gegenseitig stark an, sondern werden aus der Wasserphase herausgedrückt, damit das Wasser die optimal mögliche Zahl von Bindungen ausbilden kann (• Abb. 1.29B).

Generell kann man beobachten, dass sich polare Stoffe in polaren Lösemitteln lösen und unpolare Stoffe in unpolaren Lösemitteln. Unpolare Stoffe lösen sich schlecht in polaren Lösemitteln, weil sie dort die Dipolwechselwirkungen stören. Polare Stoffe lösen sich schlecht in unpolaren Lösemitteln, weil sie lieber untereinander in Wechselwirkung treten. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich bei den gelösten Stoffen um Feststoffe, Flüssigkeiten oder Gase handelt. Beispielsweise lösen sich die unpolaren Elementgase Wasserstoff (H_2), Sauerstoff (O_2), Stickstoff (N_2) und alle Edelgase nur sehr begrenzt in Wasser. Diese Gasmoleküle stören ebenfalls die Ausbildung von Wasserstoffbrücken und werden daher aus der Wasserphase an die Oberfläche verdrängt, wo sie in den Gasraum abwandern. Das Gegenteil ist bei den Halogenwasserstoffgasen zu beobachten, z. B. bei HCl oder HBr (• Abb. 1.13). Befinden sich HCl -Moleküle im Gasraum über einer Wasserphase, so treten sie in diese ein. Dabei lassen sie über dem Wasser oft ein Vakuum zurück.



● **Abb. 1.29** Entmischung von Tetrachlorkohlenstoff und Wasser

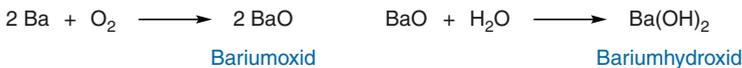
In Wasser bilden sie solvatisierte Hydroxonium- und Halogenid-Ionen, die sehr starke Bindungskräfte zum umgebenden Wasser ausbilden. Dadurch werden die Teilchen in der Lösung stabilisiert und man beobachtet bei diesen polaren Gasen eine hohe Löslichkeit.

■ **MERKE** Die Struktur der Moleküle bestimmt ihr Dipolmoment. Vom Dipolmoment hängt es ab, wie stark die intermolekularen Kräfte ausfallen. Die intermolekularen Kräfte wiederum bestimmen den Aggregatzustand und die Löslichkeit der Stoffe.

1.8 Säure-Base-Reaktionen nach Lewis

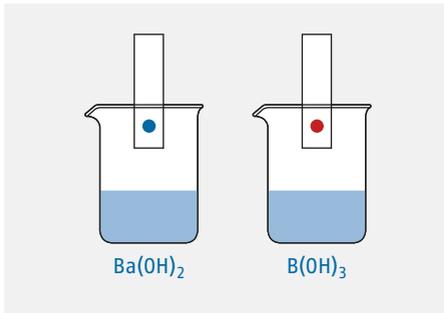
1.8.1 Ein Experiment führt zu einem neuen Säure-Base-Verständnis

► Kap. 1.4 hat folgendes gezeigt: Verbrennt ein Metall an der Luft, erhält man ein Metalloxid. Mit Wasser lässt sich dieses zu einem Metallhydroxid hydrolysieren, das als Brönsted-Base reagiert: beispielsweise Barium und Bor, zwei Elemente mit metallähnlichen Eigenschaften. Die Reaktionsgleichung für die Oxidation und Hydrolyse von Barium lautet:



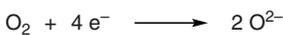
Welche Reaktionsgleichung gilt für Bor? Bor steht in der dritten Hauptgruppe des PSE. Bei erschöpfender Oxidation wird es drei Elektronen abgeben und dreiwertige Kationen bilden:



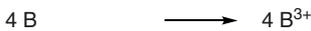


• **Abb. 1.30** Lackmusprobe für verdünnte Lösungen von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und $\text{B}(\text{OH})_3$. Da sich $\text{B}(\text{OH})_3$ nur begrenzt in Wasser löst, muss man mit verdünnten Lösungen arbeiten.

Die Elektronen werden von Sauerstoffmolekülen aufgenommen. Für die Reduktion gilt:



Um bei beiden Prozessen auf einheitliche Elektronenzahlen zu kommen, muss die Oxidationsgleichung mit dem Faktor 4 und die Reduktionsgleichung mit dem Faktor 3 multipliziert werden. Nach Addition der Teilgleichungen gilt:

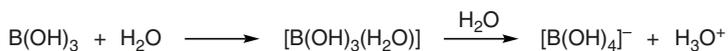


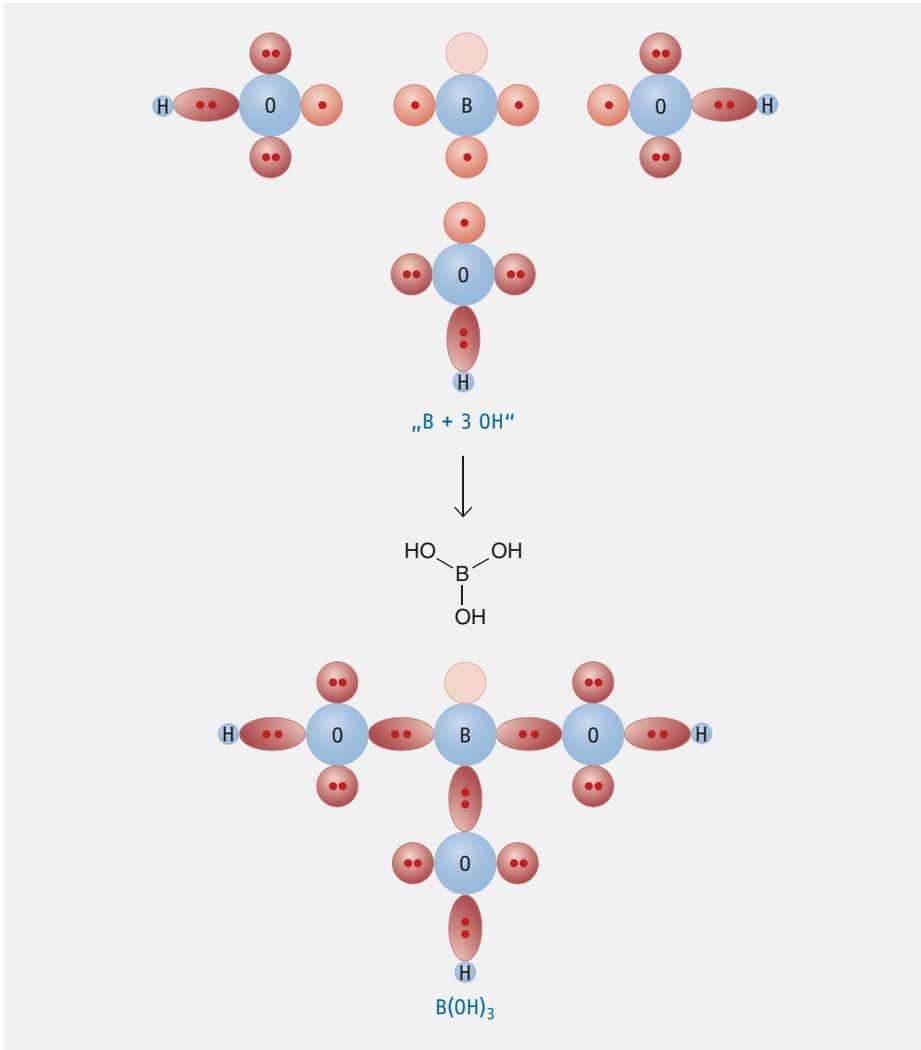
Nach Hydrolyse von Bor(III)-oxid entsteht „Borhydroxid“:



Von beiden Hydroxiden (Ba und B) werden verdünnte Lösungen in Wasser hergestellt und diese werden mit Lackmuspapier geprüft. Beide Salze sollten sich in wässriger Lösung in Metallkationen und Hydroxid-Anionen (OH^-) spalten. Die in beiden Fällen entstandenen basischen Lösungen sollten das Lackmuspapier blau färben. • Abb. 1.30 zeigt das Ergebnis.

Überraschenderweise reagiert die $\text{B}(\text{OH})_3$ -Lösung sauer. In ihr werden nicht OH^- -Ionen, sondern Hydroxonium-Ionen (H_3O^+) erzeugt. Wie ist das möglich? Vergleicht man Bor und Barium miteinander, fällt auf, dass Bor mit $EN_{\text{B}} = 2,0$ eine viel größere Elektronegativität hat als Barium mit $EN_{\text{Ba}} = 0,9$. Das Halbmetall Bor wird daher in viel stärkerem Maße zur Ausbildung kovalenter Bindungen neigen. Nimmt man für $\text{B}(\text{OH})_3$ eine kovalente Molekülverbindung an, so kann man mithilfe des Elektronenpaarmodells die in • Abb. 1.31 gezeigten Bindungsverhältnisse diskutieren (► Kap. 1.8.2):



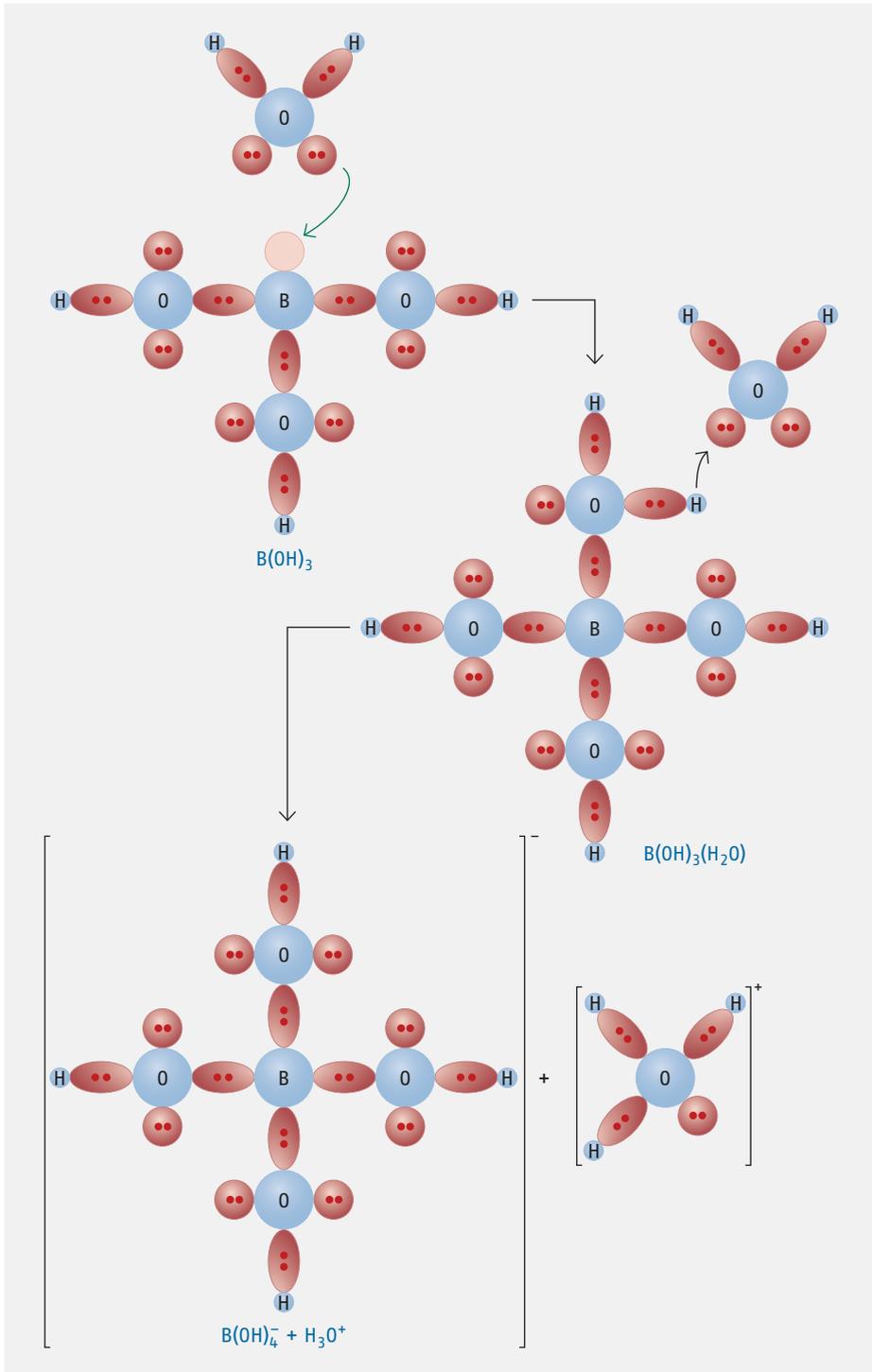


• Abb. 1.31 Bindungsverhältnisse von $B(OH)_3$

1.8.2 Definition von Lewis-Säuren und -Basen

Der in • Abb. 1.31 dargestellte Bindungszustand hat einen entscheidenden Mangel: Das Bor-Atom besitzt im $B(OH)_3$ kein Elektronenoktett. Es verbleibt ein vollständig unbesetzter Elektronenaufenthaltsraum für ein Elektronenpaar, eine **Elektronenlücke**. Diese kann aufgefüllt werden, wenn sich ein Wassermolekül an das $B(OH)_3$ Molekül anlagert. Man erhält ein Teilchen, das als Brönsted-Säure reagieren kann (• Abb. 1.32).

$B(OH)_3(H_2O)$ ist eine wirksame Brönsted-Säure. Sie bildet mit Wasser Tetrahydroxidoborat(III), $[B(OH)_4]^-$, und Hydroxonium. Bestimmt man für Tetrahydroxidoborat die Formalladungen der Bindungspartner, dann findet man den Neutralzustand für Sauerstoff und Wasserstoff und die Formalladung -1 für Bor. Für die Oxidationsstufen erhält man für Wasserstoff die maximale Oxidationsstufe $+I$, für Bor die maximale Oxidationsstufe $+III$ und für Sauerstoff die minimale Oxidationsstufe $-II$. Formalladungen beschrei-



• Abb. 1.32 Reaktion von Borsäure mit Wasser

ben also nicht unbedingt den „wirklichen“ Ladungszustand im Molekül. Es handelt sich um Hilfsgrößen, die bei der Formulierung von Molekülen nützlich sind. Tetrahydroxido-borat ist ein stabiles Ion mit Elektronenoktett. Das auch entstandene Hydroxonium-Ion erklärt die Rotfärbung des Lackmuspapiers. Die Verbindung $B(OH)_3$ wird daher nicht Borhydroxid, sondern Borsäure genannt, obwohl es im strengen Sinne keine Brönsted-Säure ist. Daher modifizierte Lewis die Säure-Base-Theorie:

- Eine **Lewis-Säure** ist jedes Teilchen, das über mindestens eine Elektronenlücke verfügt und kovalente Bindungen bilden kann, indem es freie Elektronenpaare von Reaktionspartnern in diese Elektronenlücke einlagert.
- Eine **Lewis-Base** ist jedes Teilchen, das über mindestens ein freies Elektronenpaar verfügt, welches in eine Elektronenlücke einer Lewis-Säure zur Ausbildung einer kovalenten Bindung eingelagert werden kann.

Nach dieser Definition ist die Borsäure $B(OH)_3$ eine Lewis-Säure, Wasser eine Lewis-Base. Die Anlagerung von Wasser an $B(OH)_3$ beschreibt die saure Reaktion der Borsäure nach Lewis vollständig. Bei der Abspaltung des Protons im darauffolgenden Schritt ist Wasser wieder die Lewis-Base. Die Lewis-Säure ist aber nicht die Verbindung $B(OH)_3(H_2O)$, die über keine Elektronenlücke verfügt, sondern H^+ , das aus $B(OH)_3(H_2O)$ entsteht.

Eine typische Brönsted-Säure ist im Regelfall keine Lewis-Säure. Die Moleküle HCl , H_2SO_4 , HNO_3 und H_3O^+ verfügen über keine Elektronenlücken. Jede Protolyse kann man aber allgemein in zwei Stufen formulieren. Ist also HS eine Brönsted-Säure und B^- eine Brönsted-Base, so kann die Säure-Base-Reaktion immer folgendermaßen formuliert werden:



Nach Brönsted ist HS die Säure und HB die zu HS korrespondierende Brönsted-Säure. Beide Teilchen sind keine Lewis-Säuren, weil sie über keine Elektronenlücken verfügen. Das entstandene S^- ist die zu B^- korrespondierende Brönsted-Base. Sowohl S^- als auch B^- verfügen über freie Elektronenpaare, da sie Protonen binden können. Sie sind also auch Lewis-Basen. Die einzige Lewis-Säure in dieser Prozessfolge ist H^+ . Nach Lewis ist nur $H^+ + B^- \rightarrow HB$ eine Säure-Base-Reaktion.

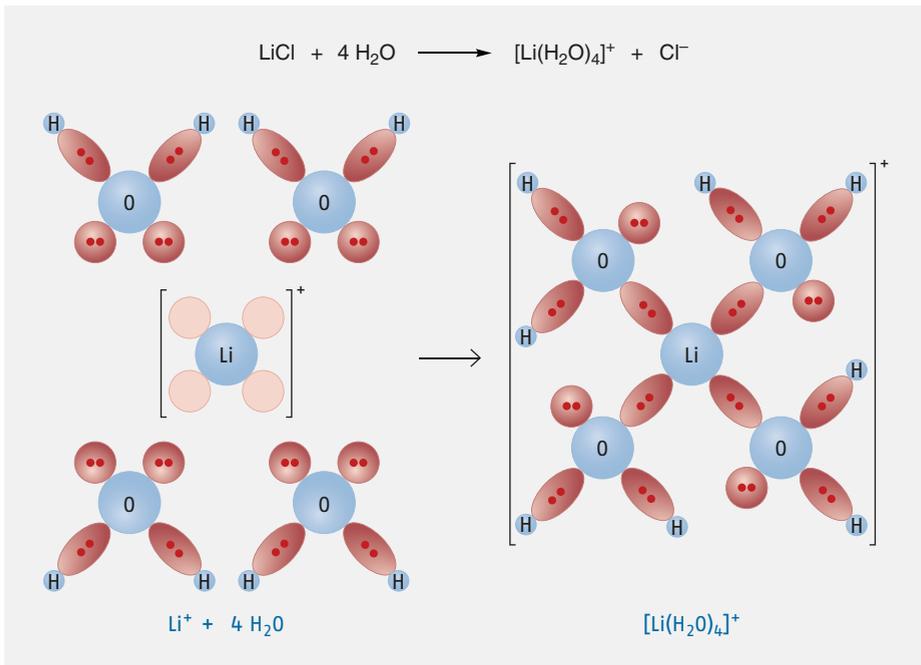
- **MERKE** Die Säure-Base-Definitionen nach Lewis und Brönsted widersprechen sich nicht. Jeder Brönsted-Säure-Base-Prozess lässt sich auch nach Lewis verstehen. Die Definition nach Lewis ist jedoch allgemeiner anwendbar. Nicht jede Lewis-Säure-Base-Reaktion ist auch eine Brönsted-Säure-Base-Reaktion.

Die Säure-Base-Vorstellung nach Lewis beschreibt in den meisten Fällen die Bildung von **Komplexmolekülen** (► Kap. 1.8.3).

1.8.3 Komplexbildungen sind Lewis-Säure-Base-Reaktionen

Lithiumchlorid, ein Salz, lässt sich wie Kochsalz durch direkte Reaktion aus den Elementen darstellen. Lithiumchlorid löst sich in Wasser auf und zerfällt dabei in solvatisierte Ionen:





• Abb. 1.33 Bildung von Tetraaqualithium

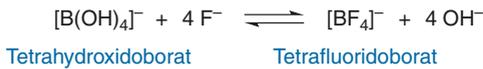
Bei Li^+ -Ionen ist die Valenzschale leer und bietet für vier vollständige Elektronenpaare Platz. Li^+ ist also grundsätzlich dazu in der Lage, als Lewis-Säure zu reagieren. In wässriger Lösung ist eine geeignete Lewis-Base im Überschuss präsent. Jedes Wassermolekül hat zwei Elektronenpaare, die Elektronenlücken von Lewis-Säuren auffüllen können. Im Regelfall ist dabei nur eines reaktionswirksam. • Abb. 1.33 zeigt die Reaktionsgleichung und den Prozess im Elektronenpaarmodell.

$[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ kann als Komplexmolekül bezeichnet werden. Ein Komplexmolekül besteht aus einem Zentralatom, das oft ein Metall-Ion ist. An dieses Zentralatom sind mindestens ein, im Regelfall aber mehrere Liganden gebunden. Ein Ligand kann jeder geeignete Reaktionspartner sein. Von einem Komplexmolekül spricht man aber dann, wenn der Ligand auch ohne Zentralatom für sich existenzfähig ist. Wenn sich ein solcher Komplex bildet, dann reagiert das Zentralatom als Lewis-Säure, der Ligand als Lewis-Base. Nahezu alle normalen Komplexmoleküle entstehen nach diesem Prinzip. Tetraaqualithium(I) lässt sich auch einfach als solvatisiertes Lithium-Ion auffassen. Die Grenze zwischen einer kovalenten Bindung, die durch Reaktion zwischen Metall als Lewis-Säure und Wasser als Lewis-Base entstanden ist, und einer Ion-Dipol-Wechselwirkung ist fließend. Je elektropositiver das Zentralatom ist, umso schwächer wird die kovalente Bindung zwischen Zentralatom und Ligand ausfallen und umso mehr wird die Vorstellung einer Ion-Dipol-Wechselwirkung gerechtfertigt sein. Aber selbst bei stark elektropositiven Metall-Ionen wie beispielsweise Cs^+ ist die Unterscheidung Auffassungssache.

Nach der Definition für einen Komplex handelt es sich auch bei Tetrahydroxidborat(III) um ein Komplexmolekül. Das dreiwertige Bor-Ion ist Zentralatom und eine vierwertige Lewis-Säure, das Hydroxid-Ion ist Ligand und eine einwertige Lewis-Base. Zusammen bilden sie das Komplex-Ion $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$. Da es zu den typischen Eigenschaften

von Metallen gehört, Oxidations- vor Reduktionsreaktionen zu bevorzugen und ihre Valenzelektronen abzugeben, sind Metall-Ionen Lewis-Säuren. Jedes Teilchen mit einem freien Elektronenpaar ist immer eine Lewis-Base. Diese grundlegende Eigenschaft sagt aber nichts über die individuelle Reaktivität eines Reaktionspaars aus. Elektropositive Metalle zeigen wenig Neigung, Elektronenpaare in ihre Lücken einzulagern. Manche Elektronenpaare von potenziellen Lewis-Basen sind so fest an ihre Kerne gebunden, dass sie keine Neigung zur Bildung kovalenter Bindungen zeigen.

Einmal gebildete Komplexmoleküle können mit ihrer Umgebung Liganden austauschen. Auf diese Weise entstehen neue Komplexmoleküle. Sättigt man eine Lösung von Tetrahydroxidoborat mit Natriumfluorid, so spielt sich folgende Gleichgewichtsreaktion ab:



Ob das Gleichgewicht auf der Seite von Tetrahydroxidoborat, $[\text{B(OH)}_4]^-$, oder auf der Seite von Tetrafluoridoborat, $[\text{BF}_4]^-$, liegt, hängt davon ab, wie groß die Konzentrationen an Fluorid und OH^- im Reaktionsmedium sind und welcher von beiden Liganden stabiler an das Zentralatom gebunden wird.

1.9 Pearson-Konzept

1.9.1 Manche Lewis-Säuren bevorzugen bestimmte Lewis-Basen und meiden andere

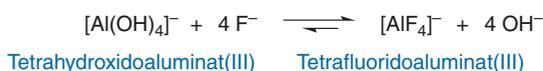
In ►Kap. 1.8 wurde die Frage aufgeworfen, welche Zentralatome mit bestimmten Liganden stabile Komplexe bilden. Eine Überlegung war, dass bei abnehmender Elektronegativität die Neigung zu kovalenten Bindungen und damit zur Komplexbildung allgemein abnimmt. Dies stimmt jedoch nur teilweise. Das B^{3+} -Ion bildet sowohl mit OH^- als auch mit F^- sehr stabile Komplexe:



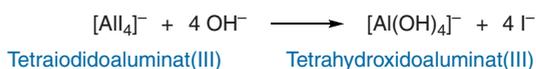
Ähnliche Beobachtungen kann man mit dem **homologen** Element Aluminium (Al) machen. Aluminium steht im PSE direkt unter Bor und ist daher zu diesem homolog. Beim vorsichtigen Neutralisieren einer sauren Aluminiumchloridlösung mit Natronlauge bildet sich am Säureneutralpunkt (Äquivalenzpunkt) ein voluminöser Niederschlag (ein schwerlösliches Produkt). Dieser Niederschlag löst sich bei weiterer Zugabe von Natronlauge wieder auf, die Lösung wird alkalisch:



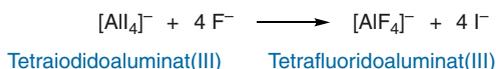
Aluminiumhydroxid, $\text{Al}(\text{OH})_3$, ist in reinem Wasser schwerlöslich. Enthält die Lösung aber überschüssiges OH^- , dann bildet sich der wasserlösliche Tetrahydroxidoaluminat(III)-Komplex, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Aluminiumhydroxid lässt sich auch in gesättigter Natriumfluoridlösung auflösen. Dabei bildet sich der stabile Tetrafluoridoaluminat(III)-Komplex $[\text{AlF}_4]^-$:



Versetzt man eine wässrige Lösung von Tetraiodidoaluminat, $[\text{AlI}_4]^-$ mit NaOH, findet spontan und vollständig die Hydrolyse zu Tetrahydroxidoaluminat, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ statt:

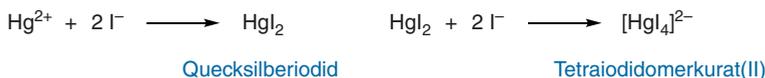


Ebenso reagiert Tetraiodidoaluminat, $[\text{AlI}_4]^-$ mit überschüssigem Fluorid:



Die Ionen B^{3+} und Al^{3+} bilden mit OH^- und F^- stabile Komplexe, nicht aber mit I^- . Diese Aussage gilt auch für die Zugabe anderer Metall-Ionen, z. B. die Metalle Blei (Pb) und Quecksilber (Hg), zu den Komplexen. Beide Metalle bilden zweiwertige Ionen, Pb^{2+} und Hg^{2+} . Beide Ionen verfügen über eine leere Valenzschale, die sich zur Reaktion als Lewis-Säure eignet. Gibt man zu einer Tetrahydroxidoborat($[\text{B}(\text{OH})_4]^-$)-Lösung einen Überschuss von Pb^{2+} oder Hg^{2+} , so kann kein nennenswerter Ligandenaustausch beobachtet werden. Auch wenn Tetrafluoridborat($[\text{BF}_4]^-$), Tetrahydroxidoaluminat ($[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$)- oder Tetrafluoridoaluminat($[\text{AlF}_4]^-$)-Lösungen mit einem Überschuss an Pb^{2+} oder Hg^{2+} behandelt werden, beobachtet man keine Reaktion. Was unterscheidet unsere Versuchsreaktanden voneinander?

Blei- und Quecksilber-Ionen sind viel schwerer als Bor- oder Aluminium-Ionen. Ebenso ist Iodid viel schwerer als Fluorid und Hydroxid. Es liegt der Verdacht nahe, dass sich schwere Ionen, seien es Lewis-Säuren oder Lewis-Basen, nicht zur Komplexbildung eignen. Gibt man jedoch geringe Mengen an Kaliumiodid zu einer Lösung der Schwermetalle, so bildet sich zuerst ein schwerlöslicher Niederschlag. Dieser löst sich im Überschuss von Kaliumiodid schnell wieder auf. Ganz ähnlich verlief die Reaktion von Al^{3+} mit OH^- , die zur Bildung des Tetrahydroxidoaluminatkomplexes, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (siehe oben), führte. Für die Reaktionen von Pb^{2+} und Hg^{2+} mit Iodid gilt:



Wie zu erwarten, wird kein Ligandenaustausch beobachtet, wenn man Tetraiodidoplumbat($[\text{PbI}_4]^{2-}$)- oder Tetraiodidomerkurat($[(\text{HgI}_4]^{2-})$ -Lösungen mit einem Überschuss an Borsäure oder Al^{3+} behandelt. Die Schwermetall-Ionen Pb^{2+} und Hg^{2+} bilden stabile Komplexe mit Iodid, nicht aber mit Fluorid oder Hydroxid.

1.9.2 Härte von Säuren und Basen

Pearson hat die oben aufgeführten und viele ähnliche Beobachtungen zu einem allgemeinen Konzept zusammengefasst. Er unterscheidet zwischen harten und weichen Lewis-Säuren und zwischen harten und weichen Lewis-Basen:

- **Harte Lewis-Säuren** haben unbesetzte Orbitale (Elektronenlücken) mit einer hohen Ladungsdichte. Es handelt sich um kleine Ionen mit hoher Kernladung. Die Valenzschale harter Lewis-Säuren ist nicht weit vom Kern entfernt. Jedes Elektronenpaar, das mit einer „harten Elektronenlücke“ in Wechselwirkung tritt, wird sehr stark angezogen. Typische harte Säuren sind B^{3+} und Al^{3+} , aber auch Be^{2+} und Mg^{2+} sowie Li^+ wegen ihrer kleinen Ionengröße.
- **Harte Lewis-Basen** haben Elektronenpaare, die aus stark komprimierten Elektronenwolken bestehen. Solche Elektronenpaare sind sehr nahe an hoch geladenen Kernen positioniert und daher schwer zu deformieren. Sie kommen in entsprechend kleinen Teilchen vor. Typische harte Basen sind H_2O , OH^- , F^- .
- **Weiche Lewis-Säuren** haben unbesetzte Orbitale mit einer geringen Ladungsdichte. Es handelt sich um große schwere Ionen, deren Valenzschalen weit vom Kern entfernt sind. Die Elektronenhüllen weicher Säuren können durch Reaktionspartner sehr leicht deformiert werden. Typische weiche Säuren sind die Schwermetalle Hg^{2+} und Pb^{2+} , aber auch Ag^+ , Ba^{2+} und K^+ .
- **Weiche Lewis-Basen** haben Elektronenpaare, die sich weit vom Kern entfernt bewegen. In solchen Elektronenpaaren herrscht keine große Elektronendichte und Reaktionspartner können die Elektronenverteilung leicht deformieren. Typische weiche Lewis-Basen sind neben I^- auch Ionen wie Br^- und S^{2-} . Auch ist O^{2-} weicher als OH^- , da die elektrostatische Abstoßung der beiden Ladungen die Elektronenpaare vergrößert.

Nach *Pearson* entstehen stabile Komplexe aus der Kombination harter Lewis-Säuren mit harten Lewis-Basen sowie aus der Kombination weicher Lewis-Säuren mit weichen Lewis-Basen. Kombiniert man harte Lewis-Säuren mit weichen Lewis-Basen oder weiche Lewis-Säuren mit harten Lewis-Basen, so entstehen, wenn überhaupt, nur sehr instabile Komplexe.

Um die Stabilität der Zentralatom-Ligand-Wechselwirkung berechnen zu können, wurden mehrere Versuche unternommen, Säure- und Basenhärte auch quantitativ zu beschreiben. Überzeugende Erfolge blieben jedoch aus. Das *Pearson*-Konzept zeigt seine hohe Leistungsfähigkeit in der qualitativen Betrachtung. Die meisten chemischen Elemente weisen Vorlieben für ganz bestimmte Reaktionspartner auf. Die typische Charakteristik eines Elements in seinen chemischen Eigenschaften wird oft mit dem *Pearson*-Konzept plausibel und verständlich.

1.9.3 Bedeutung der Polarisierbarkeit für das *Pearson*-Konzept

Die Eigenschaften „hart“ oder „weich“ für Elektronenlücken oder Elektronenpaare haben natürlich keine eigene Qualität. Sie lassen sich aus grundsätzlicheren physikalischen Eigenschaften heraus erklären. Eine wichtige Größe ist dabei die **Polarisierbarkeit** eines

Teilchens. Die Polarisierbarkeit spielte schon bei der Beschreibung der intermolekularen Dispersionskräfte eine Rolle (► Kap. 1.7).

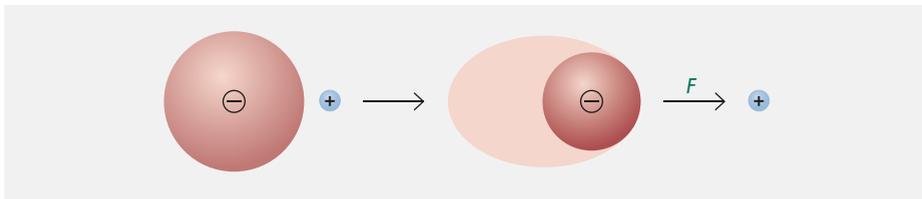
Dazu ein Gedankenexperiment: Man bringt eine punktförmige Einheitsladung in einem Einheitsabstand zu dem Molekül, Atom oder Ion, das untersucht werden soll. Die Punktladung wird die Elektronenhülle des Teilchens verzerren. Je größer die Verschiebung der Elektronendichte im Teilchen ausfällt, umso leichter ist es polarisierbar. Die Polarisation eines Anions durch eine positive Punktladung wird in ◉ Abb. 1.34 gezeigt.

Weiche Teilchen wirken auf Reaktionspartner nicht polarisierend, sind selbst aber sehr leicht polarisierbar. Harte Teilchen sind kaum polarisierbar, wirken aber auf Reaktionspartner sehr stark polarisierend.

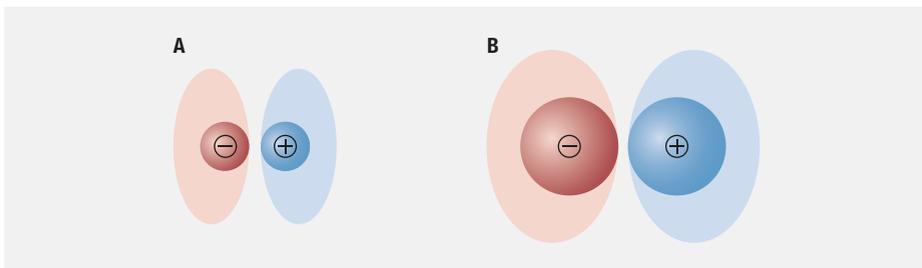
Kombiniert man eine harte Säure und eine harte Base zu einer Komplexverbindung, so wird jeder Reaktand versuchen, seinen Reaktionspartner zu polarisieren. Dies ist aber in diesem Fall bei keinem Reaktionspartner möglich. Man erhält einen Zustand, der ohne Polarisation auskommt (◉ Abb. 1.35 A). Kombiniert man eine weiche Säure mit einer weichen Base, so sind beide Reaktionspartner leicht zu polarisieren. Kein Reaktionspartner polarisiert aber den anderen. Auch hier entsteht ein Zustand, der ohne Polarisation auskommt (◉ Abb. 1.35 B).

Im Zustand A bauen beide Reaktanden ein intensives elektrisches Feld auf, das sich in der Wechselwirkung gegenseitig auslöscht. Je perfekter diese Auslöschung funktioniert, umso stabiler ist die Wechselwirkung. Im Zustand B bauen beide Reaktanden ein sehr schwaches Feld auf, welches aber sehr viel weitreichender ist. Da aber beide Reaktanden ein großes schwaches Feld aufbauen, löschen sich diese ebenfalls perfekt aus. Auch hier entsteht ein stabiler Zustand.

Was geschieht aber, wenn eine harte polarisierende Säure mit einer weichen polarisierbaren Base kombiniert wird (◉ Abb. 1.36): Es entsteht eine polarisierte Base. Als Zwischenstufe kann man einen nichtpolarisierten Zustand (◉ Abb. 1.36 A) annehmen. In diesem erzeugt die Base ein großes, aber schwaches elektrisches Feld. Dieses kann das kleine, starke elektrische Feld der Säure nicht kompensieren. Folglich ist die Anziehung zwischen



◉ Abb. 1.34 Polarisation eines Ions durch eine Punktladung



◉ Abb. 1.35 Wechselwirkung zwischen zwei harten Reaktanden (A) und zwei weichen Reaktanden (B)