



Eberhard Schweda

Mit Taschenfalter

Jander / Blasius
**Anorganische
Chemie I**

Theoretische Grundlagen
und Qualitative Analyse

19. AUFLAGE



S. Hirzel Verlag

Periodensystem der Elemente

Gruppen 1 2 3 4 5 6 7 8 9

1	1,00794 1s ¹ -1, 0, 1 0,000 (1) 2,20 -259,34 0,0899 -252,87 1 H Wasserstoff	2	9,012182 [He] 2s ¹ 2 -1,847 (2) 0,98 180,54 1287 0,534 1342 2471
	6,941 [He] 2s ¹ 1 -3,040 (1) 0,98 180,54 1287 0,534 1342 2471		4 Be Beryllium
3	22,989768 [Ne] 3s ¹ 1 -2,714 (1) 0,93 97,80 0,968 883	4	24,3050 [Ne] 3s ² 2 -2,372 (2) 1,31 649,50 1,738 1090
	11 Na Natrium		12 Mg Magnesium

Relative Atommasse
35,4527

Elektronenkonfiguration
[Ne] 3s² 3p⁵

Oxidationszahlen -
wichtigste in Verbindung
-1, 1, 3, 5, 7
+1, 3, 58 (1)

Elektronegativität
nach Pauling
3,16 -101,50
2,90 -34,04

Dichte in g/cm³ bei 20 °C
(gasförmige Elemente in g/dm³ bei 1013 mbar)
17

Reduktionspotential
E₀ in V mit Anzahl (n) der Elektronen für:
Eⁿ⁺ + ne⁻ ⇌ E(f) (Metalle)
E + ne⁻ ⇌ Eⁿ⁻
EO_{n/2} + nH⁺ + ne⁻ ⇌ E(f) + n/2 H₂O
1/2 O₂(g) + 2H⁺ + 2e⁻ ⇌ H₂O(f)

Schmelzpunkt
Siedepunkt (in °C)

Elementsymbol
Li feste Elemente
Br flüssige Elemente (20°C)
Cl gasförmige Elemente
Po radioaktive Elemente
Rf künstliche Elemente

Ordnungszahl
17
Cl
Chlor

4	39,0983 [Ar] 4s ¹ 1 -2,931 (1) 0,82 63,38 0,856 759	5	40,078 [Ar] 4s ² 2 -2,868 (2) 1,00 842 1,55 1484
	19 K Kalium		20 Ca Calcium
5	85,4678 [Kr] 5s ¹ 1 -2,98 (1) 0,82 39,31 1,532 688	6	87,62 [Kr] 5s ² 2 -2,899 (2) 0,95 777 2,63 1382
	37 Rb Rubidium		38 Sr Strontium

6	44,955910 [Ar] 3d ¹ 4s ² 3 -2,077 (3) 1,36 1541 2,985 2830	7	47,867 [Ar] 3d ² 4s ² 3 2, 3, 4 -1,63 (2) 1,54 1668 4,50 3287
	21 Sc Scandium		22 Ti Titan
7	88,90585 [Kr] 4d ¹ 5s ² 3 -2,372 (3) 1,22 1526 4,472 3336	8	91,224 [Kr] 4d ² 5s ² 4, 2 -1,553 (4) 1,33 1855 6,501 4409
	39 Y Yttrium		40 Zr Zirkonium

8	50,9415 [Ar] 3d ³ 4s ² 2, 3, 4, 5 -1,175 (2) 1,63 1910 6,11 3407	9	51,9961 [Ar] 3d ⁵ 4s ¹ 2, 3, 6 -0,744 (3) 1,66 1907 7,14 2671
	23 V Vanadium		24 Cr Chrom
9	92,90638 [Kr] 4d ⁴ 5s ¹ 3, 5 -1,099 (3) 1,60 2477 8,57 4744	10	95,94 [Kr] 4d ⁵ 5s ¹ 2, 3, 4, 5, 6 -0,200 (3) 2,16 2623 10,28 4639
	41 Nb Niob		42 Mo Molybdän

10	54,938049 [Ar] 3d ⁵ 4s ² -1,0,1,2,3,4,6,7 -1,185 (2) 1,55 1246 7,43 2061	11	55,845 [Ar] 3d ⁶ 4s ² 2, 3, 6 -0,447 (2) 1,83 1538 7,874 2861
	25 Mn Mangan		26 Fe Eisen
11	98,9072 [Kr] 4d ⁶ 5s ¹ 7 +0,272 (4) 1,90 2157 11,49 4265	12	101,07 [Kr] 4d ⁷ 5s ¹ -2,0,2,3,4,6,8 +0,455 (2) 2,20 2334 12,37 4150
	43 Tc Technetium		44 Ru Ruthenium

12	132,90543 [Xe] 6s ¹ 1 -3,026 (1) 0,79 28,44 1,90 671	13	137,327 [Xe] 6s ² 2 -2,912 (2) 0,89 727 3,62 1897
	55 Cs Caesium		56 Ba Barium
13	223,0197 [Rn] 7s ¹ 1 -2,92 (1) 0,70 27,0 677	14	226,0254 [Rn] 7s ² 2 -2,916 (2) 0,90 700 5,50 1737
	87 Fr Francium		88 Ra Radium

14	178,49 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ² 4 -1,505 (4) 1,30 2233 13,28 4603	15	180,9479 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² 3, 5 -0,750 (5) 1,50 3017 16,65 5458
	72 Hf Hafnium		73 Ta Tantal
15	261,1087 [Rn] 5f ¹⁴ 6d ² 7s ² 3 -2,38 (3) 1,10 920 6,17 3464	16	262,1138 [Rn] 5f ¹⁴ 6d ³ 7s ² 3, 4 -2,35 (3) 1,13 935 6,475 3290
	104 Rf Rutherfordium		105 Db Dubnium

16	183,84 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ² 0, 2, 3, 4, 5, 6 -1,074 (4) 2,36 3422 19,26 5555	17	186,207 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ² -1, 2, 4, 6, 7 -0,251 (4) 1,90 3186 21,03 5596
	74 W Wolfram		75 Re Rhenium
17	263,1182 [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ² 3 -2,29 (3) 1,17 1024 7,003 3100	18	262,1229 [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ² 3 -2,29 (3) 1,17 1072 7,536 1803
	106 Sg Seaborgium		107 Bh Bohrium

18	190,23 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ² -2, 0, 2, 3, 4, 6, 8 +0,85 (8) 2,20 ca. 3130 22,59 ca. 5000	19	192,217 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ² -1, 0, 1, 2, 3, 4, 6 +1,156 (3) 2,20 2466 22,56 4428
	76 Os Osmium		77 Ir Iridium
19	265 [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁶ 7s ² 3 -2,30 (3) 1,17 1072 7,536 1803	20	268 [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ² 2, 3 -2,407 (3) 5,245 1527
	108 Hs Hassium		109 Mt Meitnerium

20	138,9055 [Xe] 5d ¹ 6s ² 3 -2,38 (3) 1,10 920 6,17 3464	21	140,115 [Xe] 4f ² 6s ² 3, 4 -2,38 (3) 1,12 798 6,773 3364
	57 La Lanthan		58 Ce Cer
21	227,0278 [Rn] 6d ¹ 7s ² 3 -2,13 (3) 1,10 1050 10,07 3300	22	232,0381 [Rn] 6d ² 7s ² 4 -1,899 (4) 1,30 1750 11,724 4788
	89 Ac Actinium		90 Th Thorium

22	140,90765 [Xe] 4f ³ 6s ² 3, 4 -2,35 (3) 1,13 935 6,475 3290	23	144,24 [Xe] 4f ⁴ 6s ² 3, 4 -2,431 (3) 1,14 1024 7,003 3100
	59 Pr Praseodym		60 Nd Neodym
23	231,03588 [Rn] 5f ² 6d ¹ 7s ² 4, 5 -1,49 (3) 1,38 1135 15,37 1568	24	238,0289 [Rn] 5f ³ 6d ¹ 7s ² 3, 4, 5, 6 -1,798 (3) 1,38 1135 19,16 4131
	91 Pa Protactinium		92 U Uran

24	144,9127 [Xe] 4f ⁵ 6s ² 3 -2,29 (3) 1,17 1072 7,536 1803	25	150,36 [Xe] 4f ⁶ 6s ² 2, 3 -2,30 (3) 1,17 1072 7,536 1803
	61 Pm Promethium		62 Sm Samarium
25	237,0482 [Rn] 5f ⁴ 6d ¹ 7s ² 3, 4, 5, 6 -1,856 (3) 1,36 1135 20,45 3902	26	244,0642 [Rn] 5f ⁶ 7s ² 3, 4, 5, 6 -2,031 (3) 1,28 639,4 19,816 3230
	93 Np Neptunium		94 Pu Plutonium

26	151,965 [Xe] 4f ⁷ 6s ² 2, 3 -2,407 (3) 5,245 1527	27	152,93094 [Xe] 4f ⁷ 6s ² 2, 3, 4, 5, 6 -2,070 (3) 1,30 1176 13,67 2607
	63 Eu Europium		64 Gd Gadolinium
27	232,0377 [Rn] 5f ⁷ 7s ² 3, 4, 5, 6 -1,875 (3) 1,38 1135 15,37 1568	28	238,02891 [Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² 3, 4, 5, 6 -1,798 (3) 1,38 1135 19,16 4131
	95 Am Americium		96 Cm Curium

Jander / Blasius · Anorganische Chemie

10	11	12	13	14	15	16	17	18
								4,002602 1s ²
								2,20 -272,2 0,1785 -268,93 2 He Helium
								20,1797 [He] 2s ² 2p ⁶
								0,90 -248,59 -246,08 10 Ne Neon
								26,981539 [Ne] 3s ² 3p ¹
								1,61 660,32 2,70 2519 13 Al Aluminium
								28,0855 [Ne] 3s ² 3p ²
								1,90 1410 2,336 2355 14 Si Silicium
								30,973762 [Ne] 3s ² 3p ³
								2,19 44,1 1,82 281 15 P Phosphor
								32,066 [Ne] 3s ² 3p ⁴
								2,58 115,21 2,07 444,62 16 S Schwefel
								35,4527 [Ne] 3s ² 3p ⁵
								3,16 -101,50 2,90 -34,04 17 Cl Chlor
								39,948 [Ne] 3s ² 3p ⁶
								1,784 -189,3 -185,8 18 Ar Argon
58,6934 [Ar] 3d ⁸ 4s ²	63,546 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	65,39 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	69,723 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	72,61 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	74,92159 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	78,96 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	79,904 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	83,798 [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶
2, 3 -0,257 (2) 1,91 1455 8,908 2913	1, 2 +0,349 (2) 1,90 1084,62 8,92 2562	2 -0,7618 (2) 1,65 419,53 7,14 907	3 -0,549 (3) 1,81 29,77 5,904 2204	2, 4 -0,150 (4) 2,01 938,25 5,323 2833	3, 3, 5 +0,560 (3) 2,18 817 (36bar) 5,72 603 (Subl.)	2, 4, 6 -2, 4, 6 -0,924 (2) 4,819 684,9	2, 3, 5, 7 -1, 1, 3, 5, 7 +1,065 (1) 2,96 -7,25 3,12 58,8	2 3,0 -157,36 3,7491 -153,22
28 Ni Nickel	29 Cu Kupfer	30 Zn Zink	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsen	34 Se Selen	35 Br Brom	36 Kr Krypton
106,42 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ⁰	107,8682 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	112,411 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	114,818 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	118,710 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	121,757 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	127,60 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	126,90447 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	131,293 [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶
0, 2, 4 +0,951 (2) 2,20 1554,9 11,99 2963	1, 2, 3 +0,7996 (1) 1,93 961,78 10,49 2162	2 -0,4030 (2) 1,69 321,07 8,65 767	1, 2, 3 -0,3382 (3) 1,78 156,5985 7,31 2072	2, 4 -0,1375 (2) 1,96 231,93 7,265 2620	3, 3, 5 +0,152 (3) 2,05 630,63 6,697 1587	2, 4, 6 -2, 1, 4, 2 (2) 2,10 449,51 6,24 988	2, 3, 5, 7 -1, 1, 3, 5, 7 +0,536 (2) 2,66 113,60 4,94 184,35	2, 4, 6 2,6 -111,7 5,8982 -108,0
46 Pd Palladium	47 Ag Silber	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Zinn	51 Sb Antimon	52 Te Tellur	53 I Iod	54 Xe Xenon
195,084 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	196,96654 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	200,59 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	204,3833 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	207,20 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	208,98037 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	209,982 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	209,9871 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	222,0176 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶
2, 4 +1,118 (2) 2,28 1768,4 21,45 3825	1, 2, 3, 5 +1,498 (3) 2,54 1064,18 19,32 2856	2 +0,8535 (2) 2,00 -38,84 13,5459 356,73	1, 3 -0,3363 (1) 1,62 304 11,85 1473	2, 4 -0,1262 (2) 2,33 327,5 11,342 1749	3, 5 +0,317 (3) 2,02 271,4 9,78 1564	2, 4, 6 +0,37 (2) 2,00 254 9,196 962	2, 3, 5, 7 -1, 1, 3, 5, 7 2,20 302	2 2,2 -71,0 9,73 -61,8
78 Pt Platin	79 Au Gold	80 Hg Quecksilber	81 Tl Thallium	82 Pb Blei	83 Bi Bismut	84 Po Polonium	85 At Astat	86 Rn Radon
281 [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁸ 7s ²	280 [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ¹	277 [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ²	287 [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ¹	289 [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ²	288 [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ³	293 [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁴	292 [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁵	294 [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹⁰ 7s ² 7p ⁶
110 Ds Darmstadtium	111 Rg Röntgenium	112 Cn Copernicium	113 Nh Nihonium	114 Fl Flerovium	115 Mc Moscovium	116 Lv Livermorium	117 Ts Tennessine	118 Og Oganesson
157,25 [Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	158,92534 [Xe] 4f ⁹ 6s ²	162,50 [Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	164,93032 [Xe] 4f ¹¹ 6s ²	167,26 [Xe] 4f ¹² 6s ²	168,93421 [Xe] 4f ¹³ 6s ²	173,04 [Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	174,967 [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	
2, 3 -2,29 (3) 1,20 1312 7,886 3250	3, 4 -2,30 (3) 1,22 1356 8,253 3230	3 -2,29 (3) 1,22 1407 8,559 2567	3 -2,33 (3) 1,23 1461 8,78 2720	3 -2,31 (3) 1,24 1529 9,045 2868	2, 3, 4 -2,31 (3) 1,25 1545 9,318 1950	2, 3 -2,22 (3) 6,973 1196	3 -2,30 (3) 1,27 1652 9,84 3402	
64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutetium	
247,0703 [Rn] 5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	247,0703 [Rn] 5f ⁹ 7s ²	251,0796 [Rn] 5f ¹⁰ 7s ²	252,0829 [Rn] 5f ¹¹ 7s ²	257,0915 [Rn] 5f ¹² 7s ²	258,0986 [Rn] 5f ¹³ 7s ²	259,1009 [Rn] 5f ¹⁴ 7s ²	260,1053 [Rn] 5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²	
3, 4 -2,060 (3) 1,30 1340 13,51 3110	3, 4 -1,970 (3) 1,30 986 14,78	3, 4 -2,010 (3) 1,30 900 15,1	2, 3 -1,98 (3) 1,3 860 8,84 996	2, 3 -1,950 (3) 1,3	2, 3 -1,660 (3) 1,3	2, 3 -1,780 (3) 1,3	3 -2,060 (3)	
96 Cm Curium	97 Bk Berkelium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium	

Eberhard Schweda
Jander / Blasius
Anorganische Chemie I

Eberhard Schweda

Jander / Blasius Anorganische Chemie I

Theoretische Grundlagen und
Qualitative Analyse

19., völlig neu bearbeitete Auflage

Mit 290 Abbildungen, 90 Formeln und 71 Tabellen
und Poster „Taschenfalter“



Hirzel Verlag

Zuschriften an

lektorat@dav-medien.de

Anschrift des Autors

Prof. Dr. Eberhard Schweda
Institut für Anorganische Chemie
Eberhard-Karls-Universität
Auf der Morgenstelle 18
72076 Tübingen

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

Ein Markenzeichen kann markenrechtlich geschützt sein, auch wenn ein Hinweis auf etwa bestehende Schutzrechte fehlt. Patentrechtliche Einschränkungen sind zu beachten.

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

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

19., völlig neu bearbeitete Auflage 2022
ISBN 978-3-7776-3009-0 (Print)
ISBN 978-3-7776-3185-1 (E-Book, PDF)

© 2022 S. Hirzel Verlag
Birkenwaldstraße 44, 70191 Stuttgart
www.hirzel.de

Printed in Germany

Satz: le-tex publishing services GmbH, Leipzig
Druck & Bindung: Firmengruppe APPL, Wemding
Umschlaggestaltung: deblik, Berlin
Umschlagabbildung: © Pixxs/stock.adobe.com



Vorwort

Nun erscheint die *Anorganische Chemie I* schon in der 19. Auflage, und Autor und Verlag haben die Gelegenheit wieder genutzt, um das Buch moderner zu gestalten und strukturell sowie inhaltlich den sich ständig verändernden Anforderungen anzupassen.

Der vorliegende Band I – der „Rote Jander/Blasius“ – behandelt neben dem Basiswissen der Allgemeinen und Anorganischen Chemie die im Rahmen eines Grundpraktikums in Qualitativer Analyse durchzuführenden Experimente, wogegen Band II – der „Blaue Jander/Blasius“ – Anleitungen für die Quantitative Analyse und einen Präparativen Teil für die Synthese von Verbindungen enthält.

In Inhalt und Umfang entspricht der Theorieteil A in Band I dem Inhalt einer Grundvorlesung. Ergänzungen zur vorherigen Auflage sind insbesondere auf dem Gebiet der Kolloidchemie, im Bereich der Nanomaterialien sowie beim Thema „Chemische Bindung“ zu finden.

In Teil B findet der Leser in kurzen Monographien Informationen über Vorkommen, Darstellung, Bedeutung und allgemeine Eigenschaften der einzelnen Elemente bzw. Ionen, gefolgt von der Beschreibung der Einzelnachweise. Diese sind nun unabhängig vom jeweiligen Element durchgängig von 1–648 durchnummeriert, um eine eindeutige Zuordnung innerhalb des Buches sowie eine schnellere Orientierung zu erreichen. Dieselben Nummern finden sich auch im Übersichts-Trennungsgang auf dem „Taschenfalter“. Die Gruppenfällungen und die detaillierte Beschreibung der einzelnen Trennungsgänge sind im Kapitel „Kationennachweise – Systematik und Trennungsgänge“ erläutert.

Neu in dieser Auflage sind Übungsaufgaben zu den Trennungsgängen. Die Lösungen dazu befinden sich im Anhang des Buches.

REACH- und CLP-Verordnung mit den geltenden Kennzeichnungen für Gefahrstoffe sind weiterhin im Buch enthalten. Für weiterführende Tabellenwerke, etwa der H- und P-Sätze zur Gefahrstoffkennzeichnung, sind Internetquellen angegeben. Für die „Erste Hilfe bei Unfällen“ sei auf die in jedem Praktikum ausliegenden Poster und Schriftsätze der Unfallversicherer hingewiesen.

Diese Auflage enthält eine neue Spektraltafel, die mir dankenswerter Weise von Dr. Florian Morsbach übersandt wurde. Mein herzlicher Dank für die Erstellung und Überlassung neuer Bilder gilt ebenfalls Herrn Dr. Jochen Glaser, Universität Tübingen.

Sehr herzlich danke ich auch meinen Leserinnen und Lesern für Hinweise auf Fehler und Unstimmigkeiten, die mich nach dem Erscheinen der 18. Auflage erreicht haben. Weiterer Dank geht an die Kolleginnen und Kollegen, die mich auf einem ersten von der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) unterstützten Vernetzungstreffen der Praktikumsleiter für Anorganische Chemie auf mögliche Ergänzungen hingewiesen haben.

Großer Dank gebührt Frau Dr. Gabriele Lauser für die Modernisierung der Sprache und die notwendigen Bearbeitungen und Korrekturen in dieser Auflage. Extra erwähnt werden muss die vorbildliche Zusammenarbeit mit dem Verlag, insbesondere mit Herrn Dr. Tim Kersebohm, der für die Neugestaltung und Umstrukturierung sowie für die Erstellung neuer Abbildungen die notwendigen Voraussetzungen schuf.

Autor und Verlag hoffen, dass das Werk in seiner neuen, klaren Gliederung für alle Studierenden ein hilfreicher Begleiter durch die naturwissenschaftlichen Studiengänge ist.

Tübingen, im Herbst 2021

Eberhard Schweda

Zur Geschichte des „Jander/Blasius“

Die Erstauflagen beider Lehrbücher unter diesem Namen wurden von Prof. Dr. Gerhart Jander und Dr. Hildegard Wendt herausgegeben.

Die „*Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*“ (1949) war von den Autoren vor allem für die praktische Ausbildung der Studenten des Lehramts mit Chemie als Haupt- oder Nebenfach sowie für Studenten naturwissenschaftlicher Fächer konzipiert. Sie umfasste von Anfang an neben einigen theoretischen Grundlagen die qualitative und die quantitative Analyse sowie Vorschriften für das präparative Arbeiten und entwickelte sich sehr schnell zu einem Standardwerk für die praktische Ausbildung, das in der Folge auch an den Fachhochschulen benutzt wurde.

1951 ergänzten die Autoren die blaue „*Einführung*“ durch ein rotes „*Lehrbuch der analytischen und präparativen Chemie*“, das sich an Studenten des Diplomstudiengangs Chemie wandte und dementsprechend einen umfangreicheren Teil über die theoretischen Grundlagen enthielt.

Aufgrund seines Todes im Dezember 1961 konnte Prof. Jander die 6./7. Auflage der „*Einführung*“ nicht mehr fertigstellen. Sie wurde von Prof. Dr. Ewald Blasius und seinen Mitarbeitern übernommen und erschien 1965. Frau Dr. Wendt war zu diesem Zeitpunkt aufgrund anderweitiger Verpflichtungen aus dem Autorenteam ausgeschieden. Prof. Blasius hat die „*Einführung*“ in den folgenden Jahren mehrfach überarbeitet und ergänzt. So wurden beispielsweise elektroanalytische Methoden und die quantitative Analyse technischer Produkte sowie neu entwickelte Titrations- und die Gaschromatographie neu aufgenommen.

Während der deutschen Teilung wurde der „*Jander/Blasius*“ auch am Ort des Stammhauses des unter staatlicher Verwaltung stehenden Hirzel Verlags Leipzig gedruckt und gelangte über vielfältige Kanäle, meistens von Buchhandlungen in der Tschechoslowakei, als Schmuggelware in den Westen. Nach der deutschen Wiedervereinigung wurden der Leipziger und der Stuttgarter Verlag wieder zusammengeführt, und so blieb die 13. Auflage die letzte mit einem unterschiedlichen Ost-West-Erscheinungsbild.

Mitten in der Neubearbeitung eben dieser 13. Auflage des Lehrbuchs starb überraschend Prof. Blasius im August 1987. Die Autorenschaft wurde dann ab der 14. Auflage von Prof. Dr. Dr. Joachim Strähle und Prof. Dr. Eberhard Schweda (Anorganisch-chemisches Institut der Universität Tübingen) übernommen.

In der Folgezeit änderte sich die Wahrnehmung der Chemie innerhalb der Gesellschaft, und in den Chemiepraktika richtete sich der Fokus darauf, Reaktionen auch unter Umweltgesichtspunkten zu sehen und noch stärker auf giftige oder umweltbelastende Konzentrationen der Stoffe hinzuweisen. Diese Sichtweise wurde auch bei den Neuauflagen des „*Jander/Blasius*“ berücksichtigt und entsprechende Verbindungen durch Gefahrstoffsymbole gekennzeichnet.

Beide Bände wurden im Laufe ihrer 60-jährigen Geschichte ständig aktualisiert, ergänzt und erweitert. Die Wissenschaft Chemie hat in diesen Jahrzehnten bahnbrechende Fortschritte gemacht, welche natürlich stetig in die Neubearbeitungen beider Bücher eingeflossen sind.

Nach mehr als 20 Jahren unter der Leitung von Herrn Prof. Strähle, der 2008 verstarb, gilt der „*Jander/Blasius*“ als Standardwerk für die Ausbildung in chemischen Praktika an Hochschulen.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	PSE	Periodensystem der Elemente
absol.	absolut	RAM	relative Atommasse („Atomgewicht“)
aq.	Wasser	RMM	relative Molekularmasse („Molekulargewicht“)
bzw.	beziehungsweise	s., s. o., s. u.	siehe, siehe oben, siehe unten
ca.	zirka	S.	Seite
d. h.	das heißt	Sdp.	Siedepunkt
EG	Erfassungsgrenze	Smp.	Schmelzpunkt
evtl.	eventuell	Sbp.	Sublimationspunkt
f., ff.	folgende	Temp.	Temperatur
fl.	flüssig	u.	und
GK	Grenzkonzentration	u. a.	unter anderem, und andere
HM	Halbmikro	usw.	und so weiter
konz.	konzentriert	u. U.	unter Umständen
krist.	kristallisiert	verd.	verdünnt
Lsg.	Lösung	vgl.	vergleiche
MWG	Massenwirkungsgesetz	Vol.	Volumen
p. a.	pro analysi (hoher Reinigungsgrad für im Handel erhältliche Chemikalien)	z. B.	zum Beispiel
%ig	prozentig	Zers.	Zersetzung, Zerstörung

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	V
Zur Geschichte des „Jander/Blasius“	VII
Abkürzungsverzeichnis	VIII

TEIL A Theoretische Grundlagen

1 Einführung in die Allgemeine Chemie	3
1.1 Chemische Grundgesetze – Historischer Rückblick	3
1.2 Aufbau der Atome	5
1.2.1 Atommodell nach <i>Rutherford</i>	5
1.2.2 Bohr'sches Modell des Wasserstoffatoms	6
1.2.3 Bahnradien und Größe des H-Atoms	7
1.2.4 Termenergie	8
1.2.5 Orbitalmodell	9
1.2.6 Aufbau von Mehrelektronensystemen	11
1.3 Periodensystem der Elemente (PSE)	13
1.3.1 Allgemeine Zusammenhänge	13
1.3.2 Periodizität der Eigenschaften	14
1.4 Chemische Bindung	17
1.4.1 Ionenbindung	17
1.4.2 Atombindung oder kovalente Bindung	22
1.4.3 Metallbindung	34
1.4.4 Übergänge zwischen den Bindungstypen	35
1.4.5 Van-der-Waals-Bindungen	37
2 Chemie der wässrigen Lösungen und Ionenlehre	41
2.1 Struktur von Wasser	41
2.2 Wasser als Lösemittel: Elektrolytische Dissoziation	42
2.3 Elektrolytlösungen – Ionenreaktionen	43
2.4 Konzentration von Lösungen	44
2.4.1 Gefrierpunktniedrigung und Siedepunktserhöhung	44
2.5 Löslichkeit und Kristallwachstum	45
2.5.1 Teilchengröße und übersättigte Lösungen	45
2.5.2 Keimbildung und Kristallwachstum	47
2.5.3 Kristallsysteme	49

2.6	Löslichkeit und chemische Bindung	50
2.6.1	Löslichkeit aufgrund der Hydratisierung	50
2.6.2	Einfluss der Polarisierung der Elektronenhülle auf die Löslichkeit ..	51
3	Chemisches Gleichgewicht – Massenwirkungsgesetz	53
3.1	Massenwirkungsgesetz	53
3.1.1	Veränderung der Gleichgewichtslage: Das Prinzip von <i>Le Chatelier</i> ..	55
3.1.2	Heterogene Gleichgewichte	56
3.2	Massenwirkungsgesetz und Ionenlehre	58
3.2.1	Schwache Elektrolyte: Dissoziationskonstante und Dissoziationsgrad	58
3.2.2	Starke Elektrolyte: Aktivitäten und Ionenstärke	59
3.2.3	Nernst'sches Verteilungsgesetz	62
4	Säuren und Basen	65
4.1	Definition nach <i>Brønsted</i>	65
4.2	Definition nach <i>Lewis</i>	66
4.2.1	HSAB-Konzept nach <i>Pearson</i>	67
4.3	Schwache Säuren und Basen: Säurekonstante, Basenkonstante ..	67
4.3.1	Einwertige Säuren und Basen	67
4.3.2	Mehrwertige Säuren	68
4.4	Wasserstoffionenkonzentration und pH-Wert	68
4.4.1	Dissoziation von Wasser	68
4.4.2	Ionenprodukt von Wasser	69
4.4.3	Definition des pH-Werts	69
4.5	pK-Werte von Säuren und Basen	70
4.5.1	Starke Säuren und starke Basen	70
4.5.2	Schwache Säuren und schwache Basen	71
4.5.3	pH-Indikatoren	72
4.6	Hydrolyse	74
4.6.1	Verdünnung und Temperaturänderung	75
4.6.2	Änderung der Konzentration der Reaktionsprodukte	75
4.7	Pufferlösungen	77
4.8	Ausgewählte Säuren und Basen	79
4.8.1	Eigenschaften höher geladener Kationen in wässriger Lösung	79
4.8.2	Hydroxide und Sauerstoffsäuren der Elemente	79
4.8.3	Säure- und Basenstärke in Abhängigkeit von der Stellung im PSE ..	80
4.8.4	Säure- und Basenstärke in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe ..	81
4.8.5	Säuretypen und Nomenklatur	81
4.8.6	Element-Wasserstoff-Verbindungen	82

5	Löslichkeitsprodukt und Löslichkeit schwer löslicher Elektrolyte	85
5.1	Löslichkeitsprodukt	85
5.2	Molare Löslichkeit	86
5.3	Fällung schwer löslicher Elektrolyte	88
5.3.1	Fällungen ohne pH-Änderung	88
5.3.2	Fällungen mit pH-Änderung	89
5.4	Löslichkeit in Abhängigkeit von Fremdionen	95
5.4.1	Bildung von Komplexionen	95
5.4.2	Erniedrigung der Aktivitätskoeffizienten	96
5.5	Auflösung schwer löslicher Elektrolyte	96
6	Elektrochemie	99
6.1	Oxidation und Reduktion	99
6.1.1	Oxidationsstufe	99
6.1.2	Redox-Gleichungen	100
6.2	Redoxpotenziale und Spannungsreihe	102
6.2.1	Standardpotenziale und die Spannungsreihe	103
6.3	Elektrochemische Abscheidung	107
6.3.1	Faraday'sche Gesetze	107
6.3.2	Einfluss der Redoxpotenziale	107
7	Stöchiometrie und Wertigkeitsbegriff	109
7.1	Stöchiometrisches Rechnen	109
7.1.1	Chemische Reaktionsgleichungen	109
7.1.2	Bestimmung von chemischen Bruttoformeln	110
7.2	Wertigkeitsbegriff	112
7.3	Beständigkeit der Oxidationsstufen	113
7.3.1	Maximal mögliche Oxidationsstufen	113
7.3.2	Minimal mögliche Oxidationsstufen	114
7.3.3	Oxidationsstufe und Magnetismus	114
8	Komplexchemie	119
8.1	Eigenschaften von Komplexen	119
8.2	Aufbau der Komplexe	121
8.2.1	Zentralatome und Liganden	121
8.2.2	Isomerie bei Komplexverbindungen	125

8.3	Bildung und Stabilität von Komplexen	126
8.3.1	Komplexbildungskonstante	126
8.3.2	Löslichkeitsprodukt und Komplexbildungskonstante	127
8.3.3	Komplexstabilität	130
8.4	Chemische Bindung in Komplexen	130
8.4.1	Modell der elektrostatischen Bindung	132
8.4.2	Modell der koordinativen Bindung	132
8.4.3	Ligandenfeld-Theorie der Komplexe	134
9	Chemie der Chelatliganden	141
9.1	Komplexliganden	142
9.2	Farblacke	148
9.3	Analytisch wichtige Reaktionen mit organischen Verbindungen ..	150
10	Kolloidchemie und Chemie an Grenzflächen	155
10.1	Größe und Oberfläche von Partikeln	155
10.2	Nanostrukturen	156
10.2.1	Einfluss der Partikelgröße auf Materialeigenschaften	157
10.2.2	Kohlenstoff-Nanostrukturen	158
10.3	Bildung und Herstellung von Kolloidlösungen	160
10.4	Koagulation und Peptisation	161
10.4.1	Koagulation geladener Teilchen	161
10.4.2	Koagulation ungeladener Teilchen	162
10.4.3	Schutzkolloide und Kern-Schale-Partikel	162
10.5	Alterung von Niederschlägen	163
10.6	Verunreinigung der Niederschläge durch Mitfällung	164
10.6.1	Adsorption	164
10.6.2	Okklusion, Mischkristalle und feste Lösungen	165
10.6.3	Definierte chemische Verbindungen	165
10.6.4	Praktische Folgerungen	166
11	Zur Nomenklatur anorganischer Verbindungen	169

TEIL B Qualitative Analyse

12	Arbeitstechniken und Methoden in der Analytischen Chemie und in der Qualitativen Analyse	177
12.1	Allgemeine Arbeitsregeln im Labor	177
12.2	Mikroskopieren und Tüpfelreaktion	179
12.2.1	Geräte	179
12.2.2	Mikroskopieren	188
12.2.3	Tüpfelreaktionen	189
12.3	Papierchromatographie	190
12.3.1	Arbeitstechnik und Geräte	190
12.3.2	Grundlagen der papierchromatographischen Trennung	194
12.3.3	Grenzkonzentration und Erfassungsgrenze	196
13	Nichtmetalle und ihre Verbindungen	197
13.1	Wasserstoff	197
13.2	Elemente der 7. Hauptgruppe	200
13.2.1	Fluor	200
13.2.2	Chlor	206
13.2.3	Brom	220
13.2.4	Iod	224
13.3	Elemente der 6. Hauptgruppe	231
13.3.1	Sauerstoff	231
13.3.2	Schwefel	236
13.3.3	Selen	258
13.3.4	Tellur	261
13.4	Elemente der 5. Hauptgruppe	263
13.4.1	Stickstoff	264
13.4.2	Phosphor	275
13.5	Elemente der 4. Hauptgruppe	286
13.5.1	Kohlenstoff	286
13.5.2	Silicium	309
13.6	Elemente der 3. Hauptgruppe	313
13.6.1	Bor	314
14	Metalle und ihre Verbindungen	319
14.1	Salzsäure-Gruppe	320
14.1.1	Silber	320

14.2 Reduktionsgruppe	325
14.2.1 Gold	325
14.2.2 Platin	327
14.2.3 Palladium	330
14.3 Schwefelwasserstoff-Gruppe	332
14.3.1 Quecksilber	333
14.3.2 Blei	340
14.3.3 Bismut	344
14.3.4 Kupfer	349
14.3.5 Cadmium	356
14.3.6 Thallium	359
14.3.7 Arsen	364
14.3.8 Antimon	370
14.3.9 Zinn	375
14.3.10 Germanium	380
14.4 Ammoniumsulfid-Urotropin-Gruppe	383
14.4.1 Nickel	383
14.4.2 Cobalt	386
14.4.3 Mangan	391
14.4.4 Zink	397
14.4.5 Eisen	401
14.4.6 Aluminium	410
14.4.7 Beryllium	417
14.4.8 Chrom	419
14.4.9 Gallium und Indium	427
14.4.10 Lanthan und Cer	434
14.4.11 Thorium	437
14.4.12 Uran	440
14.4.13 Titan	443
14.4.14 Zirconium	446
14.4.15 Vanadium	449
14.4.16 Niob und Tantal	452
14.4.17 Molybdän	456
14.4.18 Wolfram	460
14.5 Ammoniumcarbonat-Gruppe (2. Hauptgruppe des PSE)	462
14.5.1 Calcium	463
14.5.2 Strontium	467
14.5.3 Barium	470
14.6 Lösliche Gruppe (1. Hauptgruppe des PSE)	474
14.6.1 Natrium	474
14.6.2 Kalium	477

14.6.3	Ammonium und Ammoniak	484
14.6.4	Rubidium und Caesium	488
14.6.5	Lithium	491
14.6.6	Magnesium	493
15	Vorproben, Lösen und Aufschließen	499
15.1	Vorproben	499
15.1.1	Spektralanalyse bzw. Flammenfärbung	500
15.1.2	Lötrohrreaktion	502
15.1.3	Phosphorsalz- und Boraxperle	504
15.1.4	Glühröhrchen-Vorprobe	507
15.1.5	Schwefelsäure-Vorprobe	507
15.2	Lösen und Aufschließen	509
15.3	Weitere Aufschlussverfahren	511
15.3.1	Soda-Pottasche-Aufschluss	511
15.3.2	Saurer Aufschluss	512
15.3.3	Oxidationsschmelze	513
15.3.4	Freiberger Aufschluss	513
16	Kationennachweise – Systematik und Trennungsgänge	515
16.1	Säureschwerlösliche und Salzsäure-Gruppe	515
16.1.1	Säureschwerlösliche Gruppe	516
16.1.2	Salzsäure-Gruppe	516
16.2	Reduktionsgruppe	518
16.3	Schwefelwasserstoff-Gruppe	521
16.3.1	Trennungsgang I: Standardtrennungsgang für die Schwefelwasserstoff-Gruppe	522
16.3.2	Trennungsgang II: Erweiterter Trennungsgang für die Schwefelwasserstoff-Gruppe unter Berücksichtigung von Ge, Se, Te, Mo und Tl	528
16.3.3	Durchführung der H ₂ S-Trennung im HM-Maßstab	529
16.4	Ammoniumsulfid-Urotropin-Gruppe	538
16.4.1	Trennungsgang I: Fällung mit Ammoniumsulfid	540
16.4.2	Trennungsgang II: Fällung mit Urotropin (bei Abwesenheit der selteneren Elemente)	545
16.4.3	Trennung und Nachweis der Urotropin-Gruppe (in Gegenwart der selteneren Elemente)	549
16.4.4	Ammoniumsulfid-Gruppe: Ni(II), Mn(II), Co(II), Zn(II) und Fe(II)	556

16.5	Ammoniumcarbonat-Gruppe	560
16.5.1	Trennungsgang I: Trennung und Nachweis der Ammoniumcarbonat-Gruppe	560
16.5.2	Trennungsgang II: Praktische Durchführung im HM-Maßstab	563
16.6	Lösliche Gruppe	564
16.6.1	Trennung und Nachweis von Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Rb^+ , Cs^+	564
17	Anionennachweise – Systematik und Trennungsgänge ..	567
17.1	Nachweis der am häufigsten vorkommenden Anionen	567
17.2	Nachweis aller Anionen	568
17.3	Trennungsgang der Anionen	570

Anhang

18	Gefährliche Stoffe	587
18.1	Umgang mit gefährlichen Stoffen	587
18.1.1	Einstufung von Chemikalien	588
18.1.2	Kennzeichnung und Verpackung	588
18.2	Technische Regeln für Gefahrstoffe	592
18.2.1	Arbeitsplatzgrenzwerte TRGS 900	592
18.2.2	Betriebsanweisung und Information der Beschäftigten TRGS 555 ..	593
18.3	Entsorgung von Laborabfällen	593
18.3.1	Hinweise auf besondere Entsorgungsmaßnahmen	593
19	Tabellen	597
	Antworten zu den Übungsfragen	609
	Verzeichnis der Zeichen und Symbole	617
	Literaturverzeichnis	619
	Bildnachweis	620
	Sachregister	621
	Der Autor	637
	Spektraltafel	639

Teil A

Theoretische Grundlagen

1	Einführung in die Allgemeine Chemie	3
2	Chemie der wässrigen Lösungen und Ionenlehre	41
3	Chemisches Gleichgewicht – Massenwirkungsgesetz	53
4	Säuren und Basen	65
5	Löslichkeitsprodukt und Löslichkeit schwer löslicher Elektrolyte	85
6	Elektrochemie	99
7	Stöchiometrie und Wertigkeitsbegriff	109
8	Komplexchemie	119
9	Chemie der Chelatliganden	141
10	Kolloidchemie und Chemie an Grenzflächen	155
11	Zur Nomenklatur anorganischer Verbindungen	169

1 Einführung in die Allgemeine Chemie

Chemische Grundgesetze – Historischer Rückblick ... 3 | Aufbau der Atome ... 5 | Periodensystem der Elemente (PSE) ... 13 | Chemische Bindung ... 17

1.1 Chemische Grundgesetze – Historischer Rückblick

Als 1756 der russische Gelehrte *M. Lomonossow* (1711–1765) und dann 1774 der französische Chemiker *A.L. Lavoisier* (1743–1794) bei ihren Untersuchungen über die Verbrennung die Vorgänge mit der Waage quantitativ verfolgten, trat in der Chemie die messende und quantitative Fragestellung in den Vordergrund. *Lomonossow* und *Lavoisier* entdeckten unabhängig voneinander das Gesetz von der **Erhaltung der Masse** (1774).

- **MERKE** Bei allen chemischen Umsetzungen bleibt die Gesamtmasse der Reaktionsteilnehmer erhalten.

Aufgrund des **Masse-Energie-Äquivalenz-Gesetzes** $E = m \cdot c^2$ von *Albert Einstein* (1879–1955) weiß man heute, dass das vorstehende Gesetz nur ein Grenzfall des allgemeinen Prinzips von der Erhaltung der Energie ist.

Durch Zusammenfassung zahlreicher quantitativer Untersuchungsergebnisse formulierte dann Ende des 18. Jahrhunderts der französische Chemiker *Joseph-Louis Proust* (1754–1826) das erste chemische Grundgesetz, das **Gesetz von den konstanten Proportionen** (1799).

- **MERKE** Zwei oder mehrere Elemente treten in einer Verbindung stets in einem konstanten Gewichtsverhältnis zusammen.

Das zweite chemische Grundgesetz, das **Gesetz von den multiplen Proportionen** (1803) von *John Dalton* (1766–1844), stellt eine Erweiterung des ersten dar. Es berücksichtigt die Möglichkeit, dass zwei Elemente mehrere verschiedene Verbindungen miteinander bilden können. 1808 fasste *Dalton* diese Gesetze zu seiner **Atomhypothese** zusammen.

- **MERKE** Bilden zwei Elemente mehrere Verbindungen miteinander, so stehen die Gewichtsverhältnisse, die die Elemente in den einzelnen Verbindungen miteinander bilden, im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen.

- **MERKE** Jede Materie ist aus kleinsten, nicht weiter zerlegbaren Teilchen aufgebaut, die Atome genannt werden. Alle Atome eines chemischen Elements sind untereinander gleich. Atome verschiedener Elemente unterscheiden sich durch ihre Masse und Größe. Bei chemischen Reaktionen verbinden sich die Atome verschiedener Elemente in kleinen, ganzzahligen Verhältnissen zu Verbindungen, die entweder aus kleinen Einheiten – den Molekülen – oder ausgedehnten Verbänden wie z. B. den Salzen bestehen.

Der direkte Beweis der Atomhypothese ist heute u. a. durch die hochauflösende Elektronenmikroskopie möglich, deren Auflösung im Bereich der Atomdurchmesser liegt, sodass man bei geeigneter Blickrichtung die Projektion der Atompositionen in einem Kristall erkennen kann.

Die heute übliche Bezeichnung der Atome durch Buchstabensymbole und deren Kombination zu Verbindungsformeln, in denen die Atomverhältnisse durch Indizes wiedergegeben werden, geht auf *J. J. Berzelius* (1779–1848) zurück, der sie 1814 vorschlug.

Der Nachweis von Molekülen wurde bereits 1811 durch den italienischen Physiker *Ama-deo Avogadro* (1776–1856) erbracht. Er stellte aufgrund von Untersuchungen an Gasen die nach ihm benannte Hypothese auf.

- **MERKE** Gase bestehen aus Molekülen oder einzelnen Atomen. Gleiche Gasvolumina enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Teilchen.

Erst dieses Erkenntnis gestattete das Aufstellen sinnvoller Formeln und Reaktionsgleichungen und damit auch die Ermittlung **relativer Atommassen**. Diese wurden zunächst auf den Wasserstoff als leichtestes Atom bezogen, dessen Masse gleich 1,0000 gesetzt wurde. Da Sauerstoffverbindungen häufiger als Wasserstoffverbindungen auftreten, wurde später die gleich 16,0000 gesetzte Masse von Sauerstoff als Bezugsgröße gewählt. Heute beziehen sich die relativen Atommassen auf die gleich 12,0000 gesetzte Masse des Kohlenstoffisotops ^{12}C (► Kap. 1.2.2, S. 6). Als Einheit für die Stoffmenge in Gramm wurde das **Mol** eingeführt.

- **MERKE** 1 Mol ist diejenige Stoffmenge, die aus genauso vielen Teilchen besteht, wie Atome in 12,000 g des Kohlenstoffnuklids ^{12}C enthalten sind. Teilchen können dabei z. B. Atome, Moleküle, Ionen oder Elektronen sein.

Die zugehörige Anzahl Teilchen wird als **Avogadro'sche Zahl** oder auch als **Loschmidt'sche Zahl** N_{A} bezeichnet ($N_{\text{A}} = 6,022142 \cdot 10^{23} \pm 0,000001 \cdot 10^{23}$).

Die Vielzahl der entdeckten Elemente regte die Wissenschaftler an, nach Beziehungen zwischen den Elementen zu suchen. Das Endergebnis war das **Periodensystem der Elemente**, das von *Dimitri Mendelejeff* (1834–1907) und *Lothar Meyer* (1830–1895) unabhängig voneinander im Jahr 1869 entwickelt wurde. Als Ordnungsprinzip diente die relative Atommasse. Sie ordneten die Elemente nach steigender Atommasse in mehrere untereinander stehende, als **Perioden** bezeichnete Reihen, sodass Elemente mit ähnlichen Eigenschaften in dazu senkrechten Spalten, den **Gruppen** untereinander angeordnet sind (► Kap. 1.3).

Beim Einordnen der Elemente nach der relativen Atommasse zeigte sich jedoch, dass in einigen Fällen Umstellungen notwendig wurden: Argon (39,948) und Kalium (39,098), Cobalt (58,93) und Nickel (58,69) sowie Tellur (127,60) und Iod (126,90) mussten auf-

grund ihrer chemischen Eigenschaften ausgetauscht werden. Diese und andere Beobachtungen wiesen darauf hin, dass die Atommasse kein eindeutiges Ordnungsprinzip darstellt.

Die Entdeckung der Ionisation verdünnter Gase im elektrischen Feld, wobei positiv geladene Teilchen (Kanalstrahlen, entdeckt 1886 durch *Goldstein*) und negativ geladene Teilchen sehr kleiner Masse (Kathodenstrahlen, entdeckt 1858 durch *Plücker*) entstehen, sowie vor allem die Entdeckung der Radioaktivität (*Henri Becquerel*, 1896) führten zur Annahme, dass Atome entgegen der Hypothese von *Dalton* nicht unteilbar sind. Die darauf folgenden Untersuchungen, die u. a. mit den Namen des Ehepaares *Curie* (*Marie Curie* 1867–1934; *Pierre Curie* 1859–1906) und *Ernest Rutherford* (1871–1934) verknüpft sind, ergaben ein neues Bild vom Aufbau der Materie. So konnte z. B. *Rutherford* zeigen, dass α -Strahlen, die aus Heliumkernen bestehen, feste Materie sehr leicht durchdringen, was auf erheblichen freien Raum hinwies. Dabei wurde nur ein sehr kleiner Teil der Heliumkerne stark aus der Flugrichtung abgelenkt. Vor allem auf Größe und Häufigkeit der starken Ablenkung gründete *Rutherford* 1911 das nach ihm benannte Atommodell.

1.2 Aufbau der Atome

1.2.1 Atommodell nach Rutherford

Rutherford konnte abschätzen, dass der Durchmesser der Atomkerne mit einer Größenordnung von etwa 10^{-14} m um 4 Zehnerpotenzen kleiner ist als der Durchmesser der Atome mit etwa 10^{-10} m. Er erkannte außerdem in den Bestandteilen der Kanalstrahlen eines mit verdünntem Wasserstoffgas gefüllten Kanalstrahlrohrs die H-Atomkerne und damit die gesuchten Kernbestandteile mit positiver Elementarladung und nannte sie **Protonen**.

- **MERKE** Ein Atom besteht aus einem sehr kleinen, positiv geladenen Kern, der nahezu die gesamte Atommasse enthält, und aus einer Hülle aus negativ geladenen Elektronen, die den Kern umkreisen. Dabei ist die elektrostatische Anziehung zwischen Kern und Elektronen mit der Zentrifugalkraft im Gleichgewicht. Jedes Elektron trägt eine negative Elementarladung. Im neutralen Atom entspricht die Anzahl der positiven Kernladungen genau der Anzahl der Elektronen.

Van den Broek vermutete 1913, dass die Anzahl Protonen in einem Atomkern, d. h. die **Kernladungszahl**, der Ordnungszahl des Elements im Periodensystem entspricht. Im selben Jahr gelang *Henry Moseley* (1887–1915) die experimentelle Bestimmung der Kernladungszahlen aufgrund der charakteristischen Röntgenspektren der Elemente. Damit konnten die chemischen Elemente genauer definiert werden:

- **MERKE** Unter einem chemischen Element versteht man einen Stoff, dessen Atome die gleiche Kernladungszahl besitzen.

Das experimentell nachgewiesene Vorkommen verschieden schwerer Atome bei ein und demselben Element (*J. J. Thomson*, 1856–1940) und die im Vergleich zum Produkt aus Kernladungszahl und Protonenmasse viel größere Atommasse erklärte man mit noch unbekanntem neutralen Elementarteilchen, die schließlich 1932 von *Chadwick* entdeckt und als **Neutronen** bezeichnet wurden.

■ **MERKE** Der Atomkern besteht aus Protonen und Neutronen. Die Protonen weisen eine positive Elementarladung und ungefähr eine atomare Masseneinheit auf; die Neutronen sind ungeladen und besitzen wie die Protonen ungefähr eine atomare Masseneinheit. Die Anzahl der Protonen im Kern entspricht der Ordnungszahl des Elements. Die Anzahl der Neutronen kann bei den einzelnen Atomen eines Elements unterschiedlich sein. Atomarten (**Nuklide**) eines Elements mit unterschiedlicher Neutronenzahl im Kern heißen **Isotope**. Die natürlichen Elemente stellen in vielen Fällen ein Isotopengemisch dar.

Die Tatsache, dass die relativen Atommassen nicht ganzzahlig sind, erklärt sich u. a. durch das Auftreten verschiedener Isotope. So ist der natürliche Kohlenstoff ein Isotopengemisch aus 98,89 % ^{12}C und 1,11 % ^{13}C . Hieraus ergibt sich die mittlere relative Atommasse von 12,011. Der Fehler der mittleren Atommasse ist dabei abhängig von der Schwankungsbreite der relativen Isotopenhäufigkeit. Außerdem bedeutet der Energieumsatz bei der Bildung der Atome durch Kernreaktionen nach der Einstein'schen Masse-Energie-Äquivalenz $E = m \cdot c^2$ (► Kap. 1.1) auch eine geringe Massenveränderung, sodass die Kernmasse kein genaues ganzzahliges Vielfaches der Massen seiner Protonen und Neutronen sein kann.

1.2.2 Bohr'sches Modell des Wasserstoffatoms

Nach dem **Rutherford'schen Atommodell** (► Kap. 1.2.1) kreisen die Elektronen auf beliebigen Bahnen um den positiv geladenen Atomkern. Die klassische Elektrodynamik besagt jedoch, dass eine bewegte elektrische Ladung, wie sie das Elektron darstellt, ständig elektromagnetische Strahlung emittiert und damit ständig Energie verliert. Ein Atom dürfte somit nicht stabil sein. Die Elektronen würden auf Spiralbahnen in den Kern stürzen.

Niels Bohr (1885–1962) überwand 1913 diese Probleme, indem er postulierte, dass für die Elektronen nur eine begrenzte Anzahl ausgewählter Kreisbahnen möglich ist, auf denen der Umlauf strahlungslos, also ohne Energieverlust möglich ist (1. Bohr'sches Postulat).

Bohr legte seinen Annahmen die **Planck'sche Quantentheorie** zugrunde, die besagt, dass Wirkungsgrößen eines Naturvorgangs keinen beliebigen Wert annehmen können, sondern nur in ganzzahligen Vielfachen der kleinsten überhaupt beobachtbaren Wirkung, dem **Planck'schen Wirkungsquantum** h auftreten können. Entsprechend kann auch Energie nur in Form von **Energiequanten** $E = h \cdot \nu$ (mit $\nu = c/\lambda$; c = Lichtgeschwindigkeit, λ = Wellenlänge) absorbiert oder abgestrahlt werden. Für die erlaubten Elektronenbahnen stellte *Bohr* zwei weitere Postulate auf (2. und 3. Bohr'sches Postulat):

■ **MERKE**

1. Bohr'sches Postulat (stationäre Zustände)

Atome können sich in bestimmten stationären Zuständen befinden, in denen sie keine Energie abstrahlen.

2. Bohr'sches Postulat (Quantelung des Bahndrehimpulses)

Der Bahndrehimpuls $m \cdot v \cdot 2\pi r$ ist durch das Produkt aus Bahnradius r , Masse m und Geschwindigkeit v des Elektrons gegeben. Er hat die Dimension einer Wirkung und

darf daher nur ganzzahlige Vielfache n des Wirkungsquantums h annehmen. n wird als Hauptquantenzahl bezeichnet.

$$m \cdot v \cdot 2\pi r = n \cdot h \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots$$

3. Bohr'sches Postulat (Bohr'sche Frequenzbedingung)

Die Kreisbahnen des Elektrons stellen **stationäre Zustände** dar, die jeweils eine bestimmte Energie E_n besitzen. Die Kreisbahn mit der Quantenzahl $n = 1$ ist der energieärmste Zustand, der **Grundzustand**. Durch Energieaufnahme kann das Atom in **angeregte Zustände** mit höherer Energie und $n > 1$ übergehen. Die angeregten Zustände sind jedoch nicht stabil. Das Atom fällt unter Abgabe der Energiedifferenz $\Delta E = E_m - E_n$ in Form elektromagnetischer Strahlung wieder in den Grundzustand zurück.

$$\Delta E = E_m - E_n = h \cdot \nu \quad \text{mit } m > n$$

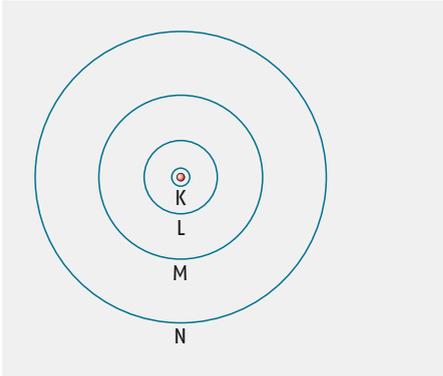
Da nur bestimmte Elektronenbahnen und damit auch nur bestimmte konstante Energiedifferenzen möglich sind, erklärt sich somit zwanglos das beobachtete **Linienpektrum des H-Atoms**. Bohr gelang es mithilfe seiner Theorie, das Linienpektrum des H-Atoms genau zu berechnen und sogar noch nicht bekannte Linienserien vorauszusagen, die dann auch tatsächlich an den berechneten Stellen gefunden wurden. Ein Nachteil des Bohr'schen Modells ist jedoch, dass es nur für das H-Atom und einige wenige Ionen wie He^+ und Li_2^+ anwendbar ist. Bei Atomen oder Ionen, die mehr als ein Elektron enthalten, versagt es jedoch. Dennoch ist das Modell sehr anschaulich und es beinhaltet wichtige Aussagen über die Elektronengeschwindigkeit v , den Bahnradius r und die Energie der stationären Zustände, die als Termenergie bezeichnet wird. Aus den Differenzen zwischen den verschiedenen Termenergien können mit der Beziehung $\Delta E = h \cdot \nu$ die Frequenzwerte des Linienpektrums des H-Atoms berechnet werden. Wir wollen hier nicht alle zugehörigen Beziehungen ableiten, sondern nur einige wichtige Ergebnisse der Bohr'schen Theorie darlegen.

1.2.3 Bahnradien und Größe des H-Atoms

Für die erlaubten Bahnradien des H-Atoms errechnet sich nach dem Bohr'schen Modell:

$$r_n = n^2 \cdot 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

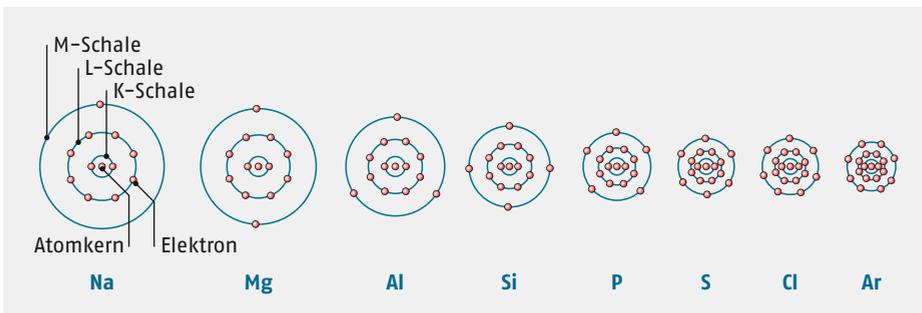
Im Grundzustand mit $n = 1$ beträgt der Radius in guter Übereinstimmung mit der Voraussage von Rutherford (► Kap. 1.2.1) $r = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Bei den angeregten Zuständen nehmen die Bahnradien bei steigender Energie mit n^2 zu (◉ Abb. 1.1). Hieraus folgt letztendlich das **Schalenmodell der Atome**. Die einzelnen Schalen werden durch die Quantenzahlen $n = 1, 2, 3$ usw. oder auch durch die Buchstaben K, L, M usw. charakterisiert (◉ Abb. 1.1). Obwohl das Bohr'sche Modell auf Atome mit mehr als einem Elektron nicht exakt anwendbar ist, kann man annehmen, dass auch die elektronenreicheren Atome einen schalenartigen Aufbau der Elektronenhülle aufweisen. Die einzelnen Schalen können dabei bis zu maximal $2n^2$ Elektronen aufnehmen (▣ Tab. 1.1). ◉ Abb. 1.2 zeigt den schematischen Aufbau der Elemente Na bis Ar entsprechend dem Schalenmodell. Die Atome werden in dieser Reihe kleiner, da die Kernladungszahl und damit die Anziehungskraft auf die Elektronen zunimmt.



○ **Abb. 1.1** Schalenmodell des H-Atoms nach Bohr

□ **Tab. 1.1** Maximale Besetzung der Elektronenschalen (Elektronenanordnung der Elemente s. a. □ Tab. 1.2)

Elektronenschale	Hauptquantenzahl	Nebenquantenzahl	Anzahl der Atomorbitale				Maximale Besetzung $2n^2$
			s	p	d	f	
K	1	0	1				2
L	2	0, 1	1	3			8
M	3	0, 1, 2	1	3	5		18
N	4	0, 1, 2, 3	1	3	5	7	32



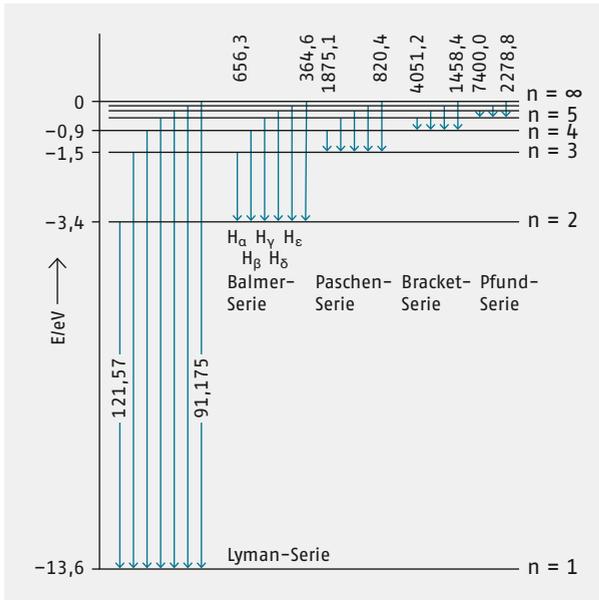
○ **Abb. 1.2** Schematische Darstellung des Atomaufbaus der Elemente Na bis Ar nach dem Schalenmodell

1.2.4 Termenergie

Für die Termenergie des H-Atoms ergibt sich:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \cdot 13,60 \text{ eV}$$

Sie ändert sich mit $\frac{1}{n^2}$. Im Grundzustand mit $n = 1$ hat das H-Atom eine Energie von $-13,60 \text{ eV}$. Der Wert ist negativ, da das Elektron bei der Annäherung an den Kern



○ **Abb. 1.3** Termschema des H-Atoms mit den ersten fünf Spektralserien. Die Seriengrenzen sind in nm angegeben.

Energie verliert. Bei $n = \infty$ ist der Abstand des Elektrons vom Kern ebenfalls unendlich und die Termenergie ist dann Null, d. h., das Elektron ist vom Kern völlig getrennt – das Atom ist ionisiert. Der Betrag der Termenergie im Grundzustand entspricht somit – in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert – der **Ionisierungsenergie** des H-Atoms (► S. 15). In ○ Abb. 1.3 ist das Termschema des H-Atoms, aus dem auch die möglichen Übergänge ersichtlich sind, schematisch wiedergegeben.

Die Vorstellung der Elektronenbewegung auf genau vorgeschriebenen Bahnen, wie sie *Bohr* postuliert hat, stimmt nur näherungsweise. Nach der **Heisenberg'schen Unschärferelation** (*W. Heisenberg*, 1901–1976) lassen sich Ort und Impuls und damit auch bestimmte Elektronenbahnen nicht genau angeben. Dies wird verständlich, wenn man davon ausgeht, dass die Elektronen im Atom Wellencharakter aufweisen.

1.2.5 Orbitalmodell

Eine wesentlich verfeinerte Beschreibung des Aufbaus der Elektronenhülle des H-Atoms gewinnt man, wenn man das Elektron des H-Atoms nicht als Teilchen ansieht, sondern davon ausgeht, dass es Wellencharakter besitzt. Diese Annahme geht auf die Beobachtung zurück, dass ein Elektronenstrahl, wie er z. B. im Kathodenstrahlrohr (► S. 5) erzeugt werden kann, je nach Experiment entweder die Eigenschaften eines Teilchenstrahls oder die Eigenschaften einer Welle aufweist. Man spricht in diesem Zusammenhang vom **Welle-Teilchen-Dualismus** (*L.-V. Duc de Broglie*, 1892–1987). So kann man bei geringer Intensität des Elektronenstrahls auf einem Leuchtschirm die einzelnen Lichtblitze der auftreffenden Elektronen beobachten und man kann den Elektronenstrahl im elektrischen Feld ablenken und daraus Masse und Ladung des Elektrons bestimmen. Andererseits kann man mit einem Elektronenstrahl Beugungsbilder erzeugen, die für Wellen typisch sind und daraus die Wellenlänge berechnen. Auch zeigt die Tatsache, dass es Elektronenmikroskope gibt, den Wellencharakter eines Elektronenstrahls.

Das Orbitalmodell beschreibt das Elektron des H-Atoms als dreidimensionale stehende Welle, die man auch anschaulich als negative Ladungswolke interpretieren kann, die im elektrischen Feld des positiv geladenen Kerns schwingt. Wie bei einer schwingenden Saite gibt es eine Grundschiwingung und Obertöne höherer Energie, die sich durch ihre Schwingungsform unterscheiden. Die einzelnen Schwingungszustände bezeichnet man als **Orbitale**. 1926 fand *Erwin Schrödinger* (1887–1961) eine Gleichung, aus der die räumliche Form der verschiedenen stehenden Wellen und ihre Energie berechnet werden kann. Diese Gleichung wird nach ihm als **Schrödinger-Gleichung** bezeichnet. Die Form der Orbitale wird dabei durch die Wellenfunktion ψ und die Ortskoordinaten x, y, z beschrieben. Die Elektronendichte bzw. die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron im Volumenelement dV anzutreffen ist, ist nach *M. Born* (1882–1970) durch $\psi^2 dV$ gegeben.

Während die Schrödinger-Gleichung für das Einelektronensystem des H-Atoms exakt lösbar ist, sind bei **Mehrelektronensystemen** (► S. 11) Näherungslösungen erforderlich. Sie ergeben jedoch, dass die Orbitale der elektronenreicheren Atome denen des H-Atoms ähnlich sind. Sie entsprechen den H-Atomorbitalen in ihrer Orientierung und Symmetrie.

Die verschiedenen Elektronenzustände lassen sich durch vier **Quantenzahlen** charakterisieren, wobei die ersten drei die Form und Orientierung der Orbitale bestimmen. Jedes Orbital kann die Schwingungsform von zwei Elektronen repräsentieren, die sich dann noch in der vierten Quantenzahl, der Spinquantenzahl unterscheiden.

■ **MERKE** Charakterisierung der Elektronenzustände durch Quantenzahlen

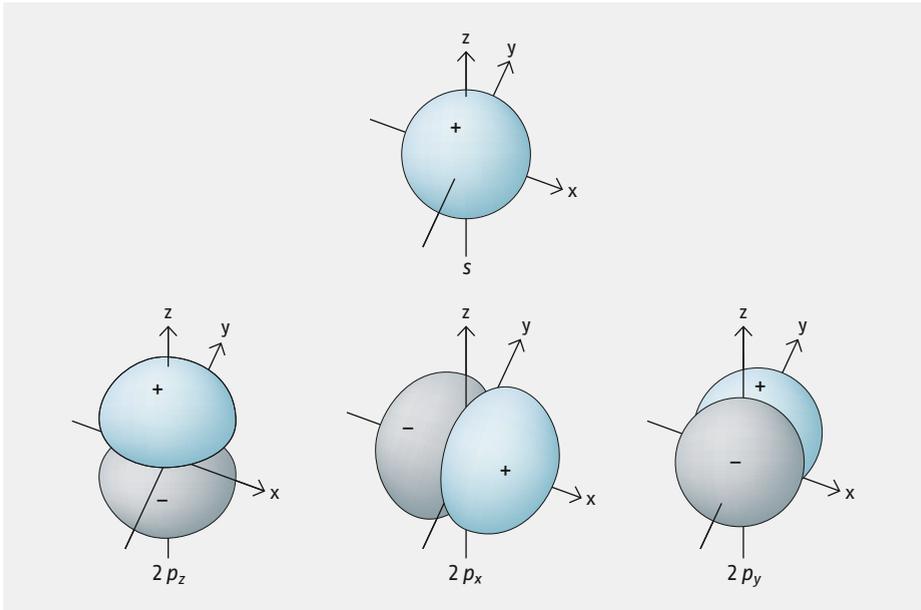
1. Hauptquantenzahl n mit den Werten $1, 2, 3, \dots$
2. Nebenquantenzahl l mit den Werten $0, 1, 2, \dots, n-1$.
3. Magnetquantenzahl oder Orientierungsquantenzahl m mit allen ganzzahligen Werten zwischen $-l$ und $+l$.
4. Spinquantenzahl s mit den Werten $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$.

Die **Hauptquantenzahl** n ist ein Maß für die Energie und für die radiale Verteilung der Elektronendichte. Der Wert von n gibt außerdem die Anzahl der Knotenflächen des Orbitals wieder. Sie entsprechen den Nullstellen der Wellenfunktion. Hierbei ist auch die äußere Begrenzungsfläche der Orbitale, die im Unendlichen liegt, mitgezählt.

Die **Nebenquantenzahl** l bestimmt im Wesentlichen die Form der Orbitale. Sie gibt die Anzahl der Knotenflächen an, die durch den Atommittelpunkt gehen. Sie können Knotenebenen oder -kegelflächen sein. Für die Nebenquantenzahlen werden anstelle der Zahlenwerte meist kleine Buchstaben benutzt, die sich ursprünglich von den Eigenschaften der Spektrallinien ableiten: s (sharp): $l = 0$; p (principal): $l = 1$; d (diffuse): $l = 2$; f (fundamental): $l = 3$. Bei gleicher Hauptquantenzahl steigt die Termenergie mit steigendem Wert von l .

Die **Orientierungsquantenzahl** m bestimmt die Orientierung der Orbitale mit gleichem n und l im Raum. Zu jedem Wert von l gehören $2l + 1$ Orientierungsmöglichkeiten.

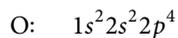
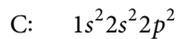
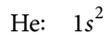
Zur Bezeichnung der Orbitale wählt man eine Kombination aus der vorangestellten Hauptquantenzahl, der Nebenquantenzahl als Buchstaben und der Orientierungsquantenzahl als Index, der die Richtung bezüglich der Koordinatenachsen wiedergibt. Demgemäß spricht man von einem $1s$ -, $2p_x$ - oder $3d_{xy}$ -Orbital. In ◉ Abb. 1.4 sind das $1s$ - sowie die $2p$ -Orbitale dargestellt (d -Orbitale ► S. 134).



○ **Abb. 1.4** Darstellung der Orbitale $1s$ und $2p$

1.2.6 Aufbau von Mehrelektronensystemen

Jedem Schwingungszustand der Elektronen und damit jedem Orbital kommt eine bestimmte Energie zu. Dabei haben Orbitale gleicher Form (gleicher Wert der Quantenzahlen n und l) auch gleiche Energie. Bei Mehrelektronensystemen werden die einzelnen Zustände in der Reihenfolge ihrer Energie besetzt, wobei im Grundzustand des Atoms immer die energetisch am tiefsten liegenden Niveaus besetzt sind. Die Elektronenanzahl oder **Elektronenkonfiguration** wird durch die Haupt- und Nebenquantenzahl und den Besetzungsgrad als Exponent dargestellt. Der Grundzustand kann dementsprechend durch eine Symbolik wiedergegeben werden, wie sie im Folgenden durch einige Beispiele gezeigt wird:



Nach der **Hund'schen Regel** (*F. Hund*, 1896–1997) werden Niveaus gleicher Energie zunächst einfach besetzt, da dabei die sogenannte Spinpaarungsenergie eingespart wird. Betrachtet man die Orbitale als Aufenthaltsraum von Elektronen, so haben zwei gepaarte Elektronen im selben Orbital einen kleineren Abstand zueinander und wirken nach dem Coulomb'schen Gesetz (► Kap. 1.4.1) stärker abstoßend aufeinander als zwei Elektronen, die sich in verschiedenen Orbitalen befinden und daher einen größeren Abstand zueinander aufweisen. Die **Spinpaarungsenergie** ist die Energiedifferenz zwischen den Zuständen einfacher Besetzung von zwei energiegelichen Orbitalen ($\uparrow \uparrow$) und doppelter Besetzung von nur einem der beiden Orbitale ($\uparrow \downarrow$).

Tab. 1.2 Besetzung der Orbitale im Grundzustand der Atome H bis Kr

		1s				
1	H	↑				
2	He	↑↓				
		2s	2p			
3	Li	↑↓	↑	□ □ □		
4	Be	↑↓	↑↓	□ □ □		
5	B	↑↓	↑↓	↑ □ □		
6	C	↑↓	↑↓	↑ ↑ □		
7	N	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑		
8	O	↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑		
9	F	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑		
10	Ne	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		
		3s	3p	3d		
11	Na	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ □ □ □ □ □ □ □		
:						
15	P	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑ ↑ ↑ □ □ □ □ □		
:						
18	Ar	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ □ □ □ □ □		
		4s			4p	
19	K	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ ↑ □ □ □	
20	Ca	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	□ □ □ □ □ ↑↓ □ □ □	
21	Sc	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ □ □ □ □ ↑↓ □ □ □	
:						
25	Mn	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑↓ □ □ □	
:						
30	Zn	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ □ □ □
31	Ga	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑ □ □
:						
36	Kr	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓

Der Physiker *W. Pauli* (1900–1958) erkannte 1925, dass in einem Mehrelektronensystem niemals mehrere Elektronen auftreten können, die in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen, d. h. sich im gleichen Zustand befinden. Da die drei ersten Quantenzahlen (► Kap. 1.2.2, S. 9) die verschiedenen Orbitale festlegen, kann entsprechend dieser als **Pauli-Prinzip** bezeichneten Regel jedes Orbital Schwingungsform von einem oder maximal zwei Elektronen sein, die sich dann noch in der Spinquantenzahl unterscheiden und antiparallelen Spin aufweisen.

Hieraus und aus den möglichen Kombinationen der Quantenzahlen lässt sich ableiten, dass die maximale Anzahl Elektronen bei festgelegtem Wert von n (n -te Schale) $2n^2$ beträgt (▣ Tab. 1.1).

Stellt man bei Mehrelektronensystemen die möglichen Atomorbitale durch Kästchen dar und symbolisiert ihre Besetzung mit Elektronen durch Pfeile, die gleichzeitig die Orientierung des Elektronenspins veranschaulichen sollen, so erhält man für den Grundzustand der Elemente H bis Kr die in ▣ Tab. 1.2 dargestellten Elektronenanordnungen.

1.3 Periodensystem der Elemente (PSE)

1.3.1 Allgemeine Zusammenhänge

Das Periodensystem der Elemente (PSE) wurde 1869 von *D. Mendelejeff* und *L. Meyer* unabhängig voneinander entwickelt. Das heutige Ordnungsprinzip ist die **Kernladungszahl** oder **Ordnungszahl** Z in Verbindung mit der zuvor besprochenen Orbitalbesetzung. Im vorderen Einbanddeckel dieses Lehrbuchs ist ein Periodensystem abgebildet. Die Elemente sind in horizontalen Zeilen, die als **Perioden** bezeichnet werden, und in vertikalen Spalten – den **Gruppen** – so eingeordnet, dass jeweils Elemente mit ähnlichen Eigenschaften in den Gruppen untereinander stehen.

Nach der modernen Nomenklatur werden die Elemente entsprechend der Besetzung der s -, p - und d -Orbitale mit insgesamt 18 Elektronen in 18 Gruppen eingeteilt. Eine ältere Nomenklatur ordnet die Elemente nach jeweils acht Hauptgruppen und acht Nebengruppen. Im vorliegenden Lehrbuch werden wir die ältere, gut eingeführte Bezeichnung der Elemente nach Haupt- und Nebengruppen beibehalten.

Die Grundzustände der **Hauptgruppenelemente** sind durch die Besetzung der äußeren ns - oder der ns - und np -Orbitale charakterisiert, wobei die Hauptquantenzahl n der äußersten Schale zugleich die Periodennummer darstellt. Bei den Edelgasen (8. Hauptgruppe) sind die ns - und np -Orbitale mit insgesamt 8 Elektronen in der äußersten Schale voll besetzt. Voll besetzte Elektronenniveaus, wie sie die Edelgase aufweisen, stellen einen besonders stabilen Zustand dar. Die Edelgase sind daher besonders reaktionsträge. Man spricht in diesem Zusammenhang von der **Edelgas-Elektronenkonfiguration**.

Bei den Hauptgruppenelementen werden die Elektronen der äußeren Schale als **Valenzelektronen** bezeichnet. Sie bestimmen wesentlich die chemischen Eigenschaften. Ihre Anzahl entspricht der Gruppennummer. Die Valenzelektronen der **Nebengruppenelemente**, die auch als d -Elemente bezeichnet werden, befinden sich im ns -Orbital der äußersten Schale sowie in den $(n-1)d$ -Orbitalen, der direkt darunter liegenden Schale.

Die $(n-2)f$ -Elektronen, die bei den **Lanthanoiden** und **Actinoiden** aufgefüllt werden, spielen bei chemischen Reaktionen nur eine relativ untergeordnete Rolle. Hier sind wie bei den eigentlichen Nebengruppenelementen, die ns - und $(n-1)d$ -Elektronen für die Eigenschaften der Elemente von größerer Bedeutung.

Innerhalb der Hauptgruppenelemente unterscheidet man zwischen **Metallen** und **Nichtmetallen**. Diese sind durch eine Diagonale, die etwa vom Bor zum Astat verläuft, voneinander getrennt. Die Nichtmetalle befinden sich rechts der Diagonalen, während die Metalle links der Diagonalen angeordnet sind. Die Elemente in unmittelbarer Nachbarschaft der Diagonalen weisen halbmetallische Eigenschaften auf. Die Nebengruppenelemente haben alle Metallcharakter.

1.3.2 Periodizität der Eigenschaften

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente ändern sich in den einzelnen Perioden und Gruppen mit steigender Ordnungszahl weitgehend gleichsinnig. Daher kann man aus der Stellung eines Elements im PSE grundsätzliche Eigenschaften ablesen.

Von den Eigenschaften, die sich periodisch ändern, seien als wichtigste genannt: Atom- und Ionenradien, Atomvolumina, Ionisierungsenergien, Metallcharakter, Elektronegativität, Schmelz- und Siedepunkte.

Atom- und Ionenradien

Neben Anzahl und Art der Valenzelektronen bestimmen vor allem die Radien der Atome die Eigenschaften der Elemente. Elemente, bei denen Valenzelektronen und Atomradius übereinstimmen, haben nahezu gleiche Eigenschaften. Dies ist beispielsweise bei Zirkonium und Hafnium oder Niob und Tantal sowie bei benachbarten Lanthanoidenelementen der Fall.

Die Atom- und Ionenradien nehmen innerhalb einer Gruppe des PSE von oben nach unten zu, da jeweils eine neue Elektronenschale hinzukommt. Innerhalb einer Periode nehmen die Atomradien von links nach rechts ab, da die hinzukommenden Elektronen in dieselbe Schale eingebaut werden, wegen der zunehmenden Kernladungszahl die Anziehungskraft, die auf die Elektronen wirkt, aber stärker wird.

Eine Ausnahme bilden die Nebengruppenelemente der zweiten und dritten Übergangsreihe (*4d*- und *5d*-Elemente) ab den Elementen Zr und Hf. Nach dem Element Lanthan fügen sich die 14 Lanthanoidenelemente in das PSE ein. Innerhalb der Reihe der Lanthanoiden nimmt wie in jeder Periode der Radius der Atome ab, wie eine Betrachtung der Radien in kovalenten Bindungen (Kovalenzradien) von Ce (165 pm) und Lu (156 pm) zeigt. Dieser als **Lanthanoiden-Kontraktion** bekannte Effekt ist nahezu ebenso groß wie die Zunahme des Kovalenzradius beim Übergang von einem *4d*- zu einem *5d*-Element (z. B. Y: 162 pm, La: 169 pm), sodass der Radius von Zr (145 pm) und Hf (144 pm) wie auch bei den entsprechenden folgenden Nebengruppenelementen gerade fast gleich ist und daher sehr ähnliche Eigenschaften resultieren.

Bei der Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen, also bei der Bildung von Anionen und Kationen, verändern sich die Radien der Atome sehr stark. Ein Anion ist wegen der negativen Überschussladung und der damit verbundenen verstärkten Abstoßung der Elektronen untereinander stets deutlich größer als das zugehörige neutrale Atom. Hingegen ist ein Kation wegen der verstärkten Anziehung durch die überschüssige Kernladung stets erheblich kleiner. Die folgenden Daten für Kovalenz- und Ionenradien vom Stickstoff sollen dies beispielhaft verdeutlichen: Kovalenzradius: 75 pm, Ionenradius: N^{3-} : 146 pm.

Aus den gleichen Gründen ändern sich auch die Radien isoelektronischer Ionen, d. h. von Ionen mit gleicher Gesamtelektronenanzahl, sehr stark (▣ Tab. 1.3).

Ionenradien							
C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^-	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}
260	146	140	136	95	65	50	41
Kovalenzradien							
C	N	O	F	Na	Mg	Al	Si
77	75	73	72	154	136	118	111

■ **Tab. 1.3** Radien (in pm) isoelektronischer Ionen. Zum Vergleich sind außerdem die Kovalenzradien der Atome angegeben.

Ionisierungsenergie

Man unterscheidet zwischen der 1., 2. und höheren Ionisierungsenergien. Die 1. Ionisierungsenergie nimmt bei den Hauptgruppenelementen innerhalb einer Gruppe von oben nach unten und innerhalb einer Periode von rechts nach links ab, da die Atomgröße zunimmt und somit entsprechend dem Coulomb'schen Gesetz (► Kap. 1.4.1) die Anziehungskraft auf das äußerste Elektron abnimmt.

■ **MERKE** Die 1. Ionisierungsenergie ist diejenige Energie, die aufgewandt werden muss, um einem isolierten Atom (oder Molekül) im Grundzustand das energetisch am höchsten liegende und damit am schwächsten gebundene Elektron zu entreißen. Die 2. und höhere Ionisierungsenergien sind entsprechend diejenigen Energien, die notwendig sind, ein zweites oder weitere Elektronen abzuspalten. Die Ionisierungsenergie wird dabei um so größer, je höher die resultierende Ladung des entstehenden Kations ist.

Die Unterschiede sind innerhalb einer Periode größer als in einer Gruppe, da hier noch andere Effekte hinzukommen. So geben die Edelgase nur ungern Elektronen ab, da dabei der energetisch günstige Zustand einer abgeschlossenen Elektronenschale verloren geht. Sie haben sehr hohe Ionisierungsenergien. Hingegen geben z. B. die Alkalielemente ihr Valenzelektron leicht ab. Sie haben die niedrigsten Ionisierungsenergien, da sie auf diese Weise eine Edelgas-Elektronenkonfiguration erreichen und da außerdem die tiefer liegenden Elektronenschalen die Anziehungskraft, die vom Kern auf das äußere Elektron wirkt, weitgehend abschirmen. Elemente, die leicht Elektronen abgeben und daher zur Bildung von Kationen neigen, werden auch als elektropositiv bezeichnet.

Metallcharakter

Metalle sind durch niedrige Ionisierungsenergien gekennzeichnet. Der Metallcharakter nimmt daher bei den Hauptgruppenelementen gemäß dem Verlauf der Ionisierungsenergien von rechts nach links und von oben nach unten zu. Im Zusammenhang mit der niedrigen Ionisierungsenergie weisen die Metalle gute elektrische Leitfähigkeit auf. Metalle sind außerdem durch metallischen Glanz, gute Wärmeleitfähigkeit und einfache, hochsymmetrische Kristallstrukturen gekennzeichnet.

Einige Elemente, die wie Ge und Sb in der Nähe der Trennungslinie zwischen Metallen und Nichtmetallen angeordnet sind, sind Halbmetalle. Sie bilden häufig mehrere Modifikationen, die entweder mehr metallischen oder mehr nichtmetallischen Charakter aufweisen.

Elektronenaffinität

Nichtmetalle haben höhere Ionisierungsenergien als Metalle. Vor allem die weiter rechts im PSE stehenden Hauptgruppenelemente erreichen eine Edelgas-Elektronenkonfiguration leichter durch Aufnahme als durch Abgabe von Elektronen.

■ **MERKE** Man bezeichnet diejenige Energie, die bei der Aufnahme von einem Elektron durch ein isoliertes Atom im Grundzustand umgesetzt wird, als 1. Elektronenaffinität.

Im Unterschied zur Ionisierung von Atomen, die stets ein endothermer Vorgang ist, kann die Aufnahme von Elektronen je nach Element sowohl exotherm als auch endotherm erfolgen. Die Halogene haben unter den Elementen die im Betrag größten negativen Elektronenaffinitäten. Bei Sauerstoff erfolgt die Aufnahme des ersten Elektrons exotherm. Die Aufnahme des zweiten, zum Erreichen einer Edelgas-Elektronenkonfiguration notwendigen Elektrons (2. Elektronenaffinität) ist hingegen ein so stark endothermer Prozess, dass die zugehörige gesamte Elektronenaffinität für die Bildung des O^{2-} -Ions positiv ist.

Mit zunehmender Ionenladung wird die Bildung eines Anions immer unwahrscheinlicher, da die Aufnahme von mehr als einem Elektron stets positive Elektronenaffinitäten erfordert und diese Energie mit zunehmender Ladung des entstehenden Anions schnell größer wird.

Elektronegativität

Im Unterschied zur Elektronenaffinität, die eine Energiegröße ist, stellt die Elektronegativität eine dimensionslose Vergleichszahl dar, die die Fähigkeit eines Elements charakterisiert, Elektronen einer Atombindung (► Kap. 1.4.2) anzuziehen. Die Elektronegativität wird ausführlich in ► Kap. 1.4.4 behandelt. Sie nimmt im Periodensystem innerhalb der Hauptgruppenelemente von unten nach oben und von links nach rechts zu, da in dieser Richtung der Atomradius abnimmt, und dementsprechend die Anziehungskraft nach dem Coulomb'schen Gesetz (► Kap. 1.4.1) zunimmt. Die Elektronegativität nimmt von links nach rechts stärker zu, da hier auch die Zunahme der Kernladung gleichsinnig wirkt, während innerhalb einer Hauptgruppe die Änderung geringer ist. Hier hat die Kernladung einen entgegengesetzten Einfluss.

Ionenpotenzial

Zum Vergleich der Eigenschaften von Ionen mit verschiedener Ladung und verschiedenem Radius wird das sogenannte **Ionenpotenzial** z/r , der Quotient aus der Ladungszahl (z) und dem Radius (r) eines Ions herangezogen. Das Ionenpotenzial kann als ungefähres Maß für die Stärke des vom Ion ausgehenden elektrischen Felds betrachtet werden. Jedoch ist streng genommen der Vergleich der chemischen Eigenschaften aufgrund des Ionenpotenzials nur auf Ionen mit gleicher Elektronenanordnung anwendbar. Weiterhin ist die Tatsache zu berücksichtigen, dass die Ionen in wässriger Lösung eine Hydrathülle aufweisen.

Beispiele für Ionenpotenziale sind in □ Tab. 1.4 aufgeführt, in der Ionen angegeben sind, bei denen die äußere Elektronenhülle eine abgeschlossene Zweier- oder Achterkonfiguration aufweist (Angaben in $1/(10^{-8} \text{ cm})$).

▣ **Tab. 1.4** Ionenpotenziale für Ionen mit abgeschlossener Zweier- oder Achterkonfiguration

	Cs ⁺	Rb ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Ra ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	La ³⁺
z/r	0,6	0,7	0,7	0,8	1,0	1,3	1,3	1,4	1,6	1,9	2,5
	Ce ³⁺	Mg ²⁺	Y ³⁺	Sc ³⁺	Zr ⁴⁺	Hf ⁴⁺	Al ³⁺	Be ²⁺	Ti ⁴⁺	Si ⁴⁺	B ³⁺
z/r	2,5	2,6	2,8	3,6	4,6	4,6	5,3	5,9	6,2	9,8	15,0

1.4 Chemische Bindung

Die Reaktionsträgheit der Edelgase zeigt, dass abgeschlossene Elektronenschalen einen besonders günstigen elektronischen Zustand darstellen. Die chemische Reaktivität und verbunden damit auch die chemische Bindung wird durch das Bestreben der Elemente, eine abgeschlossene **Edelgas-Elektronenkonfiguration** zu erreichen, wesentlich geprägt. Der einfachste Fall liegt vor, wenn durch einen Austausch von Elektronen zwischen einem Metallatom und einem Nichtmetallatom beide eine Edelgas-Elektronenkonfiguration erreichen. Das Metallatom gibt dabei so viele Elektronen ab, bis es die Elektronenkonfiguration des im Periodensystem vor ihm stehenden Edelgases erreicht, während das Nichtmetall seine unvollständige äußere Schale voll auffüllt. Dabei entstehen Kationen und Anionen, die im festen Zustand durch elektrostatische Anziehung zusammengehalten werden und so ein Salz bilden. Man nennt diese Art der Bindung **Ionenbindung**.

Wenn zwei oder mehrere Nichtmetallatome miteinander reagieren, bilden sie untereinander **Atombindungen** oder **kovalente Bindungen** aus, die durch Elektronenpaare, die zwei oder mehreren Atomen gemeinsam angehören, charakterisiert sind.

Metalle werden im kondensierten Zustand durch die **Metallbindung** zusammengehalten. Hier liegt eine Vielzentrenbindung vor, bei der die Elektronen vielen Metallatomen (Zentren) gleichzeitig angehören.

Diese drei genannten Bindungsarten Ionenbindung, Atombindung und Metallbindung stellen modellhafte Grenzfälle dar. Meist liegen Übergänge zwischen diesen drei Bindungstypen vor. Die genannten drei Bindungsarten repräsentieren die starken Bindungskräfte. Daneben gibt es noch schwächere Bindungen, die als **Van-der-Waals-Bindungen** bezeichnet werden.

1.4.1 Ionenbindung

Wie oben erläutert, geben Metallatome leicht Elektronen ab, d. h., sie haben niedrige Ionisierungsenergien und bilden bevorzugt Kationen. Nichtmetalle haben hohe Elektronenaffinitäten und bilden leicht Anionen. Vereint man ein Metall mit niedriger Ionisierungsenergie und ein Nichtmetall mit hoher Elektronenaffinität, so entsteht ein Salz. **Salze** sind dadurch charakterisiert, dass sie aus Ionen aufgebaut sind. Außerdem stellen sie feste Verbindungen mit hohem Schmelzpunkt dar.

Der Zusammenhalt der Ionen in einem Salz wird durch die Ionenbindung, d. h. durch die Coulombsche Anziehung zwischen Kationen und Anionen, bewirkt. Die Anziehungs-

kraft K , die zwischen einem Kation und einem Anion wirkt, wird durch das **Coulomb'sche Gesetz** beschrieben:

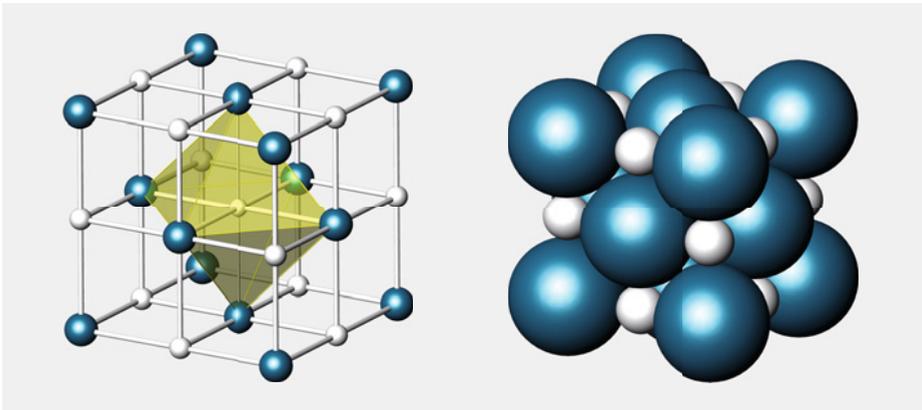
$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z^+ e^+ \cdot z^- e^-}{r^2}$$

| e^+ , e^- positive bzw. negative Elementarladung in C/mol | z^+ , z^- Anzahl der positiven bzw. negativen Elementarladungen | r Abstand zwischen Kation und Anion | ϵ_0 Dielektrizitätskonstante in As/(Vm)

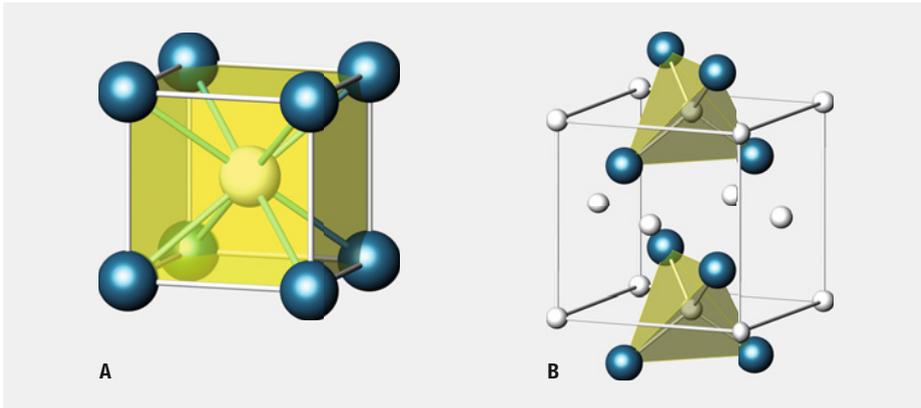
Die entgegengesetzt geladenen Ionen nähern sich einander so weit, bis die elektrostatische Anziehung durch die Abstoßungskräfte der gleichsinnig geladenen Elektronenhüllen und Kerne kompensiert wird. Die Abstoßung kann auch damit erklärt werden, dass sich die voll besetzten Orbitale von Kation und Anion aufgrund des Pauli-Prinzips nicht durchdringen können, das ja besagt, dass sich im gleichen Orbital bzw. Aufenthaltsraum nur maximal zwei Elektronen befinden dürfen.

Da das elektrische Feld, das von Kation bzw. Anion ausgeht, kugelsymmetrisch ist und somit in alle Raumrichtungen gleich stark wirkt, bilden sich in einem einfachen Salz keine Ionenpaare. Vielmehr umgibt sich jedes Ion mit so vielen Gegenionen, wie aus räumlichen Gründen möglich ist. Hieraus resultiert in der Regel eine hochsymmetrische Anordnung in einem Kristallgitter. Die Anzahl der Anionen, die ein Kation umgeben können, d. h. die Koordinationszahl, wird dabei durch den Radienquotienten festgelegt. So hat Na^+ in der NaCl-Struktur sechs Cl^- -Nachbarn in oktaedrischer Anordnung (○ Abb. 1.5). Im CsCl-Gitter ist das größere Cs^+ (KZ 8) würfelförmig von acht Cl^- -Ionen umgeben. Das relativ kleine Zinkatom in Zinkblende (ZnS) (○ Abb. 1.6) ist von vier Schwefelatomen tetraedrisch umgeben. Entsprechend nimmt der Radienquotient $r(\text{Kation})/r(\text{Anion})$ von 0,402 bei ZnS über 0,525 bei NaCl auf 0,934 bei CsCl zu.

Anhand der Radienquotienten kann man für diese drei AB-Strukturtypen und analog auch für die AB_2 -Typen SiO_2 (Cristobalit), TiO_2 (Rutil) und CaF_2 (Fluorit) Existenzbereiche (□ Tab. 1.5) angeben. Die untere Grenze entspricht dabei genau der Größe der jeweiligen Lücke (○ Abb. 1.7). Dies bedeutet, dass die von den größeren Anionen gebildeten Lücken niemals von einem Kation besetzt werden, das kleiner ist als die entsprechende Lücke.



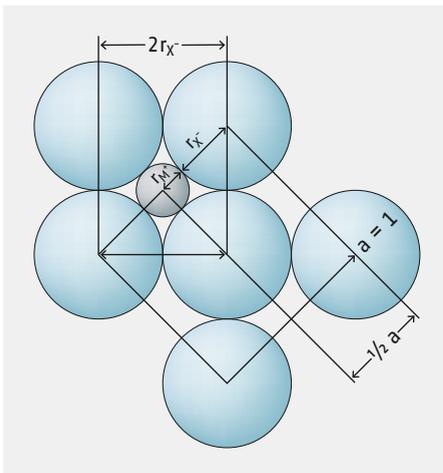
○ **Abb. 1.5** Struktur von NaCl (Ausschnitt)



○ **Abb. 1.6** Elementarzellen der Kristallgitter von CsCl (A) und Zinkblende, ZnS (B); blau = Anionen; weiß = Kationen

□ **Tab. 1.5** AB-Strukturtypen und Radienquotient

Zinkblende	Natriumchlorid	Caesiumchlorid
(Tetraederlücke)	(Oktaederlücke)	(Würfellücke)
$0,225 \leq \frac{r(\text{Kation})}{r(\text{Anion})} < 0,414$	$0,414 \leq \frac{r(\text{Kation})}{r(\text{Anion})} < 0,732$	$0,732 \leq \frac{r(\text{Kation})}{r(\text{Anion})} < 1,0$



○ **Abb. 1.7** Berechnung des Radienverhältnisses, das beim NaCl-Typ nicht unterschritten werden darf:

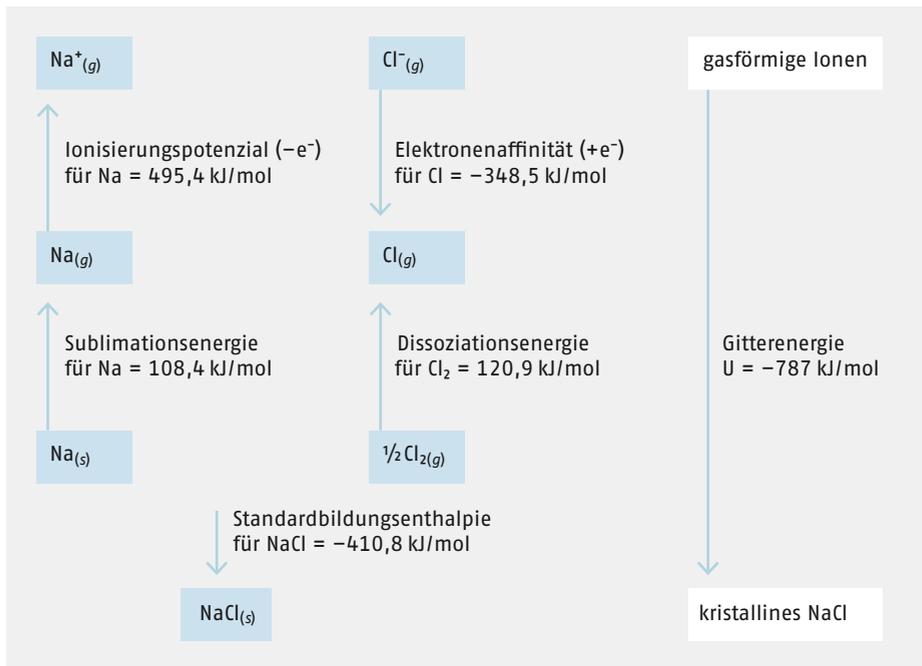
$$r_{M^+} + r_{X^-} = \sqrt{2}r_{X^-}$$

$$r_{M^+} = (\sqrt{2} - 1)r_{X^-}$$

$$\frac{r_{M^+}}{r_{X^-}} = \sqrt{2} - 1 = 0,414$$

Bei der Annäherung der entgegengesetzt geladenen Ionen wird erhebliche potenzielle Energie gewonnen. Man spricht in diesem Zusammenhang von der **Gitterenergie**.

■ **MERKE** Die Gitterenergie ist diejenige Energie, die bei der Vereinigung von je einem Mol voneinander getrennter freier, gasförmiger Kationen und freier, gasförmiger Anionen zum kristallinen Salz freigesetzt wird.

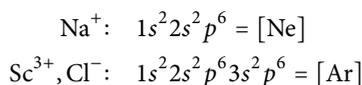


○ **Abb. 1.8** Born-Haber-Schema zur Ermittlung der Gitterenergie von NaCl

Aufgrund der hohen Gitterenergie erklärt sich auch die hohe Bildungswärme der Salze und ihre große Stabilität, obwohl fast alle Prozesse, die zur Bildung der freien gasförmigen Ionen aus den Elementen führen, stark endotherm sind. Im Falle der Bildung von NaCl aus Natriummetall und Chlor muss Natrium verdampft und ionisiert werden. Beide Prozesse sind endotherm und entsprechend mit positiven Energiewerten verbunden. Ebenfalls positiv ist die Dissoziationsenergie, die aus den Cl₂-Molekülen Chloratome bildet. Nur die mit der Elektronenaufnahme zum Cl⁻-Ion verbundene Elektronenaffinität ist negativ. Bei der Bildung von Oxiden z. B. ist auch die Elektronenaffinität positiv. Die Gitterenergie ist aber so groß, dass sie alle endothermen Prozesse weit überkompensieren kann. Die energetischen Verhältnisse sind qualitativ in ○ Abb. 1.8 durch das Born-Haber-Schema verdeutlicht.

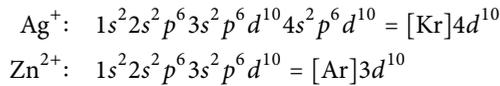
Ionentypen und ihre Beständigkeit

An dieser Stelle soll noch auf die Stabilität unterschiedlicher Ionentypen eingegangen werden. Wir hatten bereits die relativ hohe Stabilität der Ionen mit einer **Edelgas-Elektronenkonfiguration** behandelt, wie sie z. B. bei Na⁺, Sc³⁺ oder auch Cl⁻ vorliegt; in Klammern ist jeweils das Edelgas mit gleicher Elektronenkonfiguration angegeben:

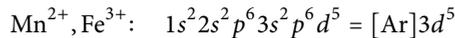


Eine ähnlich gute Stabilität weisen Ionen wie Ag⁺ oder Zn²⁺ mit einer **Pseudo-Edelgas-Elektronenkonfiguration** auf. Sie verfügen neben der abgeschlossenen Elektronenschale

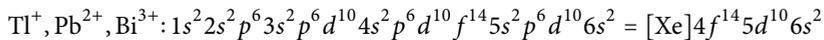
der Edelgase noch über ein volles d -Niveau und erfüllen somit die Bedingung, dass keine unvollständig besetzten Elektronenschalen vorhanden sind.



Eine vergleichbar hohe Stabilität wie voll aufgefüllte Elektronenniveaus besitzen auch **halb gefüllte Niveaus**, bei denen die Orbitale jeweils einfach besetzt sind, z. B. wie bei Mn^{2+} und Fe^{3+} :



Ein Sonderfall liegt bei den schweren Hauptgruppenelementen vor. Hier findet man die stabilen Ionen Tl^+ , Pb^{2+} und Bi^{3+} mit einem vollen $6s$ -Niveau. Eine Edelgas-Elektronenkonfiguration liegt hier nicht vor, da das $6p$ -Niveau leer ist.



Man bezeichnet das volle $6s$ -Niveau im Englischen als „inert pair“ und spricht in diesem Zusammenhang vom **Inert-Pair-Effekt**. Diese Ionen sind deutlich stabiler als die zugehörigen Ionen mit unbesetztem $6s$ -Niveau: Tl^{3+} , Pb^{4+} und Bi^{5+} . Letztere sind dementsprechend starke Oxidationsmittel.

Neben den aufgeführten Ionentypen existieren bei den Nebengruppenelementen viele ebenfalls recht stabile Ionen wie z. B. Cr^{3+} , Co^{2+} oder Cu^{2+} , bei denen keine der angegebenen Regeln zutrifft.

Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind Salze, deren Ionen durch Ladungsdelokalisierung und sterische Effekte die Bildung eines stabilen Kristallgitters behindern. Bereits geringe thermische Energie genügt daher, um die Gitterenergie zu überwinden und die feste Kristallstruktur aufzubrechen. Es handelt sich definitionsgemäß um Salze, die auch ohne Lösemittel bei Temperaturen unter 100 °C flüssig sind. 1914 beschrieb *Paul Walden* (1863–1957) die erste Ionische Flüssigkeit. Ethylammoniumnitrat ($[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+\text{NO}_3^-$), weist einen Schmelzpunkt von 12 °C auf.

Beispiele für verwendete Kationen, die insbesondere alkyliert sein können, sind Ammonium, Phosphonium, Imidazolium oder Pyridinium. Als Anionen kommen Halogenide und komplexere Ionen, wie Tetrafluoridoborate, Trifluoracetate, Hexafluoridophosphate oder Phosphinate in Frage.

Durch Variation der Substituenten eines gegebenen Kations und durch Variation des Anions können die physikalisch-chemischen Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit in weiten Grenzen variiert und auf technische Anforderungen hin optimiert werden.

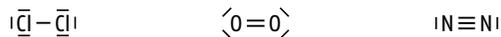
Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch eine Reihe interessanter Eigenschaften aus. Sie sind thermisch stabil, nicht entzündlich, haben einen sehr niedrigen, kaum messbaren Dampfdruck und verfügen über sehr gute Lösungseigenschaften für zahlreiche Substanzen. Auch besitzen sie aufgrund ihres rein ionischen Aufbaus interessante elektrochemische Eigenschaften, wie z. B. elektrische Leitfähigkeit.

1.4.2 Atombindung oder kovalente Bindung

Aus gleichen Atomen aufgebaute Moleküle wie H_2 , N_2 , O_2 , O_3 , Cl_2 usw. und die meisten organischen Kohlenwasserstoff-Verbindungen werden durch Atombindungen miteinander verknüpft.

Im Gegensatz zur Ionenbindung können bei der Atombindung die an der Bindung beteiligten Valenzelektronen nicht einzelnen Atomen zugeordnet werden. Sie verteilen sich vielmehr über das ganze Molekül. Die verbleibenden Rumpfelektronen in den abgeschlossenen unteren Elektronenschalen bilden mit dem Atomkern die Atomrümpfe. Im einfachsten Fall, der Vereinigung von zwei Atomen zu einem Molekül, z. B. bei Cl_2 , wird die stabile Edelgas-Elektronenkonfiguration dadurch erreicht, dass beide Atome ein gemeinsames, also beiden angehörendes Elektronenpaar besitzen. Man spricht in diesem Fall von einer **Zwei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindung**. Sie stellt eine **Einfachbindung** dar. Bei O_2 liegen zwei und bei N_2 drei gemeinsame Elektronenpaare vor, d. h., es resultiert eine **Doppelbindung** bzw. eine **Dreifachbindung**.

In einer vereinfachten Symbolschreibweise, der **Valenzstrichformel** (► Kap. 1.4.2), wird ein Elektronenpaar durch einen Strich symbolisiert. Der Strich kann ein Bindungselektronenpaar (Valenzstrich) oder ein freies, an der Bindung nicht beteiligtes Elektronenpaar repräsentieren. Zur Erklärung der Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs siehe auch ◉ Abb. 1.14.



Die Anzahl der von einem Atom ausgehenden Atombindungen hängt von der Anzahl seiner Valenzelektronen, in Verbindung mit dem Bestreben, eine stabile Edelgas-Elektronenkonfiguration zu erreichen, ab. Bei den Strukturen der Nichtmetalle kann man die Anzahl der Bindungen, die **Bindigkeit b** , aus der **(8 - N)-Regel** ableiten.

$$b = (8 - N)$$

| N Anzahl der Valenzelektronen des betreffenden Nichtmetalls bzw. Nummer der Hauptgruppe.

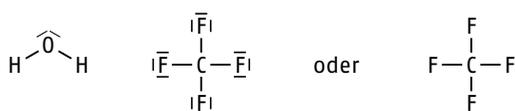
Werden durch kovalente Bindungen Moleküle oder Ionen mit gleicher Elektronenanzahl und -anordnung gebildet, so nennt man sie **isoelektronisch** (z. B. O^{2-} , F^- , Ne, Na^+). Von **Isosterie** spricht man, wenn Moleküle oder Ionen bei gleicher Gesamtanzahl an Elektronen und gleicher Elektronenkonfiguration auch die gleiche Anzahl an Atomen aufweisen. Isostere Teilchen haben die gleiche Struktur und ähnliche Eigenschaften, wie CO und N_2 oder N_2O , CO_2 , NO_2^+ und NCO^- bzw. CH_4 und NH_4^+ .

Oktett-Regel und Valenzstrichformeln

Das Bestreben der Atome, durch gemeinsame Elektronenpaare eine Edelgas-Elektronenkonfiguration zu erreichen, ist das Grundprinzip der „Elektronentheorie der Valenz“, die *G. N. Lewis* (1875–1946) 1916 aufstellte. Bei Wasserstoff ist es die Zwei-Elektronenkonfiguration des Heliums. Bei allen übrigen Hauptgruppenelementen ist es das Oktett aus s - und p -Elektronen in der äußeren Schale, das die Edelgas-Elektronenkonfiguration ausmacht. Man spricht daher von der **Oktett-Regel**.

■ **MERKE** Die Atome streben eine stabile Edelgas-Elektronenkonfiguration in Form eines Elektronenoktetts in der äußersten Schale an. Für Elemente der ersten Achterperiode des PSE (Li–F) gilt die Oktettregel streng, da sie nur über s - und p -Orbitale verfügen. Sie können somit nur maximal vier Valenzelektronenpaare um sich gruppieren. Ab der zweiten Achterperiode kann das Oktett durch Benutzung von d -Orbitalen überschritten werden.

Unter Berücksichtigung der Oktett-Regel kann man die Bindungsverhältnisse in Molekülen durch **Valenzstrichformeln** oder **Lewis-Formeln** wiedergeben. Bei dieser Schreibweise werden Valenzelektronenpaare durch Striche dargestellt, wie dies bei den folgenden Beispielen gezeigt ist. Die Striche für freie Elektronenpaare werden dabei an den endständigen Atomen oftmals weggelassen.



Das Symbolschema der Valenzstrichformeln erlaubt es in vielen Fällen nicht, den wahren Sachverhalt mit nur einer Formel wiederzugeben. In diesen Fällen müssen zwei oder mehrere **mesomere Grenzformeln** angegeben werden. Der wahre Zustand ist dann der Mittelwert aus allen Grenzformeln, die nicht immer mit gleichem Gewicht eingehen müssen. Man spricht dabei von **Mesomerie** oder **Resonanz**. Ein Beispiel ist Ozon. Hier müssen zwei Grenzformeln angegeben werden, die man durch einen Doppelpfeil trennt:



In jeder Formel ist eine Doppelbindung und eine Einfachbindung gezeichnet, die normalerweise verschieden lang sind. Die experimentelle Strukturbestimmung beweist aber, dass beide O–O-Bindungen gleich lang sind und einer 1,5-fach-Bindung, gemäß dem Mittelwert aus beiden Grenzformeln, entsprechen. Eine Schreibweise mit zwei Doppelbindungen ist falsch, da dann eines der O-Atome das Oktett überschreiten würde. Außerdem wäre dies im Widerspruch zum experimentellen Befund.

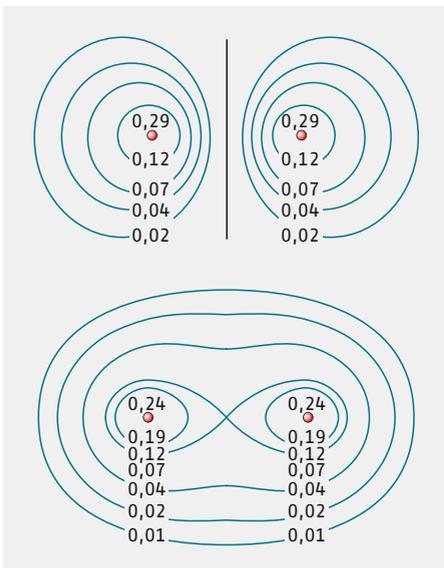
Nach der $(8 - N)$ -Regel (► Kap. 1.4.2) sollte Sauerstoff mit $N = 6$ in der Elementstruktur zweibindig sein, wie dies auch bei O_2 der Fall ist. Im Ozon ist das zentrale O-Atom jedoch dreibindig. Die $(8 - N)$ -Regel ist aber erfüllt, wenn man dem zentralen O-Atom eine **Formalladung** von $+1$ zuordnet. Dann ist $N = 5$ und die Bindigkeit $b = (8 - N) = 3$. Man berechnet die Formalladung, indem man die Bindungselektronenpaare zu gleichen Teilen zwischen den Bindungspartnern aufteilt. Dementsprechend berechnet man für ein weiteres O-Atom die Formalladung -1 . Die Formalladung wird, wie in der obigen Valenzstrichformel gezeigt, durch ein \oplus oder ein \ominus charakterisiert. Die Summe der Formalladungen muss in einem Molekül null sein. In einem Ion entspricht sie der Ionenladung.

Sind mehrere mesomere Grenzformeln mit unterschiedlicher Anzahl an Formalladungen möglich, so ist stets die Formel mit der geringsten Anzahl Formalladungen die wahrscheinlichste. Außerdem sollten an benachbarten Atomen keine gleichen Formalladungen auftreten. Dabei handelt es sich um formale Ladungen, die nicht die wahre Ladungsverteilung im Molekül wiedergeben.

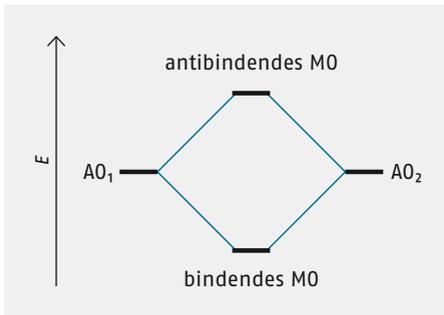
Molekülorbitale

Das Modell der Molekülorbitale geht davon aus, dass sich die Elektronenpaare der kovalenten Bindung wie die Elektronen des isolierten H-Atoms als Wellen darstellen lassen (► Kap. 1.2.5). Man bezeichnet die Schwingungsformen im Fall der Moleküle als **Molekülorbitale** (MOs).

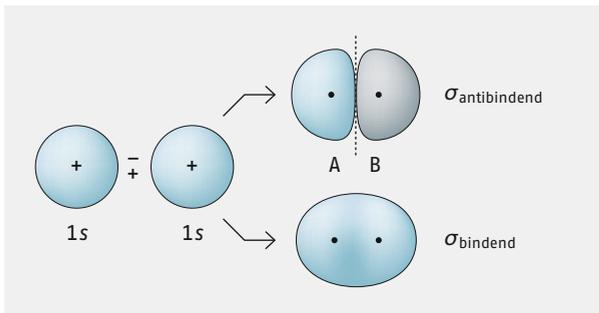
Für das H-Atom führt die Lösung der Schrödinger-Gleichung zur Gestalt und Energie der Atomorbitale (AOs). Bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung von Molekülen ergeben sich jedoch Schwierigkeiten, da im Unterschied zur allein vorliegenden Wechselwirkung zwischen einem Elektron und einem Kern beim H-Atom bei Molekülen mehrere Kerne und mehrere Elektronen zu berücksichtigen sind. Der einfachste denkbare Fall ist H_2^+ , das einfach ionisierte Wasserstoffmolekül, das nur ein Elektron besitzt. Für dieses Molekülion ergibt die Rechnung zwei Molekülorbitale, die sich über beide Atomkerne erstrecken (◉ Abb. 1.9). Für eines der Molekülorbitale erhält man im Vergleich zu den Funktionswerten von ψ oder ψ^2 beim H-Atom bei gleichem Abstand vom Kern einen erhöhten Funktionswert zwischen den Atomkernen. Es kommt daher zu einer anziehenden Wechselwirkung zwischen den Atomkernen und der zwischen ihnen liegenden erhöhten Elektronendichte. Das zugehörige Orbital wird daher als **bindendes Molekülorbital** bezeichnet. Beim zweiten Molekülorbital ist die Elektronendichte zwischen den Kernen vermindert und jenseits der Kerne erhöht. In der Mitte zwischen den Kernen befindet sich senkrecht zur Kernverbindungsline eine Knotenebene, d. h., die Elektronendichte ist hier null und es kommt zu einer erhöhten Abstoßung zwischen den Kernen. Das Orbital heißt daher **antibindendes Molekülorbital**. Betrachtet man die zugehörige Energie (s. Energieniveau-Diagramm ◉ Abb. 1.10), so kommt dem bindenden MO eine niedrigere Energie, dem antibindenden MO eine höhere Energie als die Energie des $1s$ -Atomorbitals zu. Die Energiedifferenz zwischen AO und bindendem MO entspricht der Bindungsenergie. Eine Bindung kommt natürlich nur zustande, wenn sich im bindenden MO mehr Elektronen als im antibindenden befinden. Die günstigste Situation liegt vor, wenn das bindende MO



◉ **Abb. 1.9** Elektronendichte im H_2^+ -Ion. Das obere Diagramm zeigt die Dichte des antibindenden MOs, das untere die des bindenden MOs.



○ **Abb. 1.10** Energieniveau-Diagramm für die Bildung von Molekülorbitalen im H_2 -Molekül



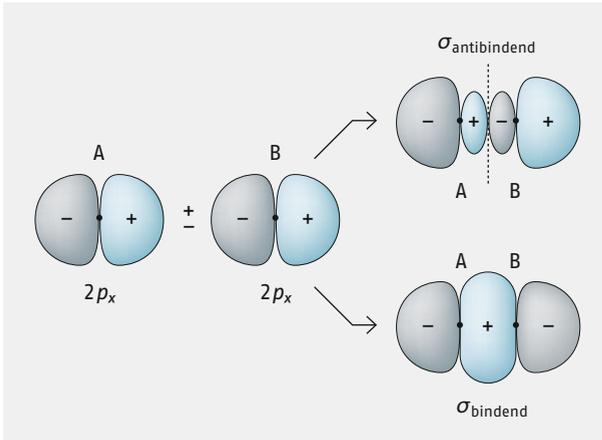
○ **Abb. 1.11** Linearkombination zweier $1s$ -Atomorbitale zur Erzeugung eines bindenden und eines antibindenden MOs

wie beim H_2 -Molekül mit zwei Elektronen voll besetzt und das antibindende leer ist, d. h., wenn die beteiligten AOs halb besetzt sind. Im Fall eines hypothetischen He_2 -Moleküls wären beide AOs und damit auch beide MOs voll besetzt. Folglich resultiert keine Bindung.

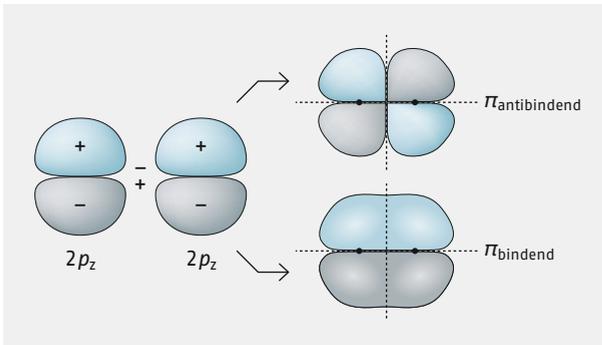
Bei komplizierteren Molekülen mit mehr Elektronen werden Näherungsverfahren zur Berechnung der MOs benutzt. Eine Möglichkeit ist die Methode der Konstruktion der MOs aus den AOs durch Linearkombination. Man nennt die Methode LCAO-Verfahren (Linear Combination of Atomic Orbitals). Wie man aus **Abb. 1.11** am Beispiel des H_2 -Moleküls sehen kann, führt diese Methode zum gleichen Ergebnis wie die genaue Berechnung nach der Schrödinger-Gleichung (**Abb. 1.9**).

Auf gleiche Weise lassen sich nun auch andere MOs miteinander kombinieren. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der **Orbitalüberlappung**, da man die AOs soweit gegeneinander annähert, bis sie sich gegenseitig durchdringen bzw. überlappen. In den **Abb. 1.12** und **Abb. 1.13** ist die Kombination von zwei $2p_x$ - und zwei $2p_z$ -Orbitalen gezeigt. Man erkennt, dass zwei verschiedene Lösungen resultieren. Im ersten Fall der $2p_x$ -Orbitale, die längs der Kernverbindungsline ausgerichtet sind, ergeben sich rotationssymmetrische MOs. Beim bindenden MO ist wie im Fall des H_2 -Moleküls die maximale Elektronendichte auf der Kernverbindungsline zwischen den Kernen lokalisiert. Man bezeichnet die zugehörige Bindung als **σ -Bindung**. Im zweiten Fall der Kombination von $2p_z$ -AOs liegt beim bindenden MO die Kernverbindungsline auf einer Knotenebene. Die Hauptaufenthaltswahrscheinlichkeit befindet sich oberhalb und unterhalb der Kernverbindungsline. Die MOs sind hier nicht rotationssymmetrisch. Die zugehörige Bindung wird **π -Bindung** genannt.

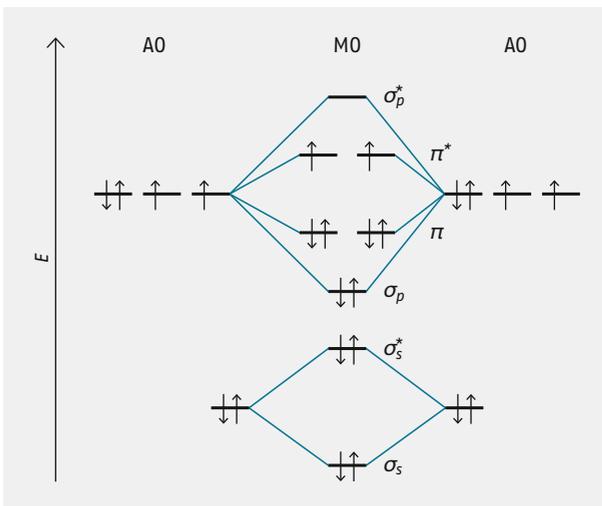
Bei gleichartigen Atomorbitalen (z. B. $2p_x$ und $2p_z$) ist die Überlappung zu einer σ -Bindung und die damit verbundene Bindungsenergie stets größer als bei einer π -Bindung.



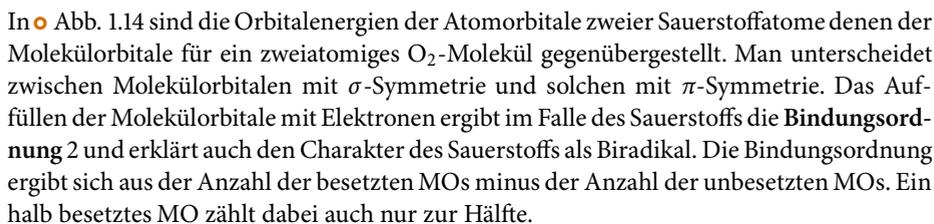
○ **Abb. 1.12** Linearkombination zweier $2p_x$ -Orbitale zu einer σ -Bindung



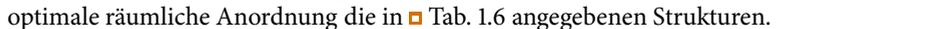
○ **Abb. 1.13** Linearkombination zweier $2p_z$ -Orbitale zu einer π -Bindung



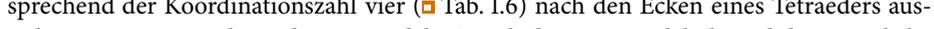
○ **Abb. 1.14** Molekülorbitaldiagramm für ein zweiatomiges Molekül, z. B. O_2

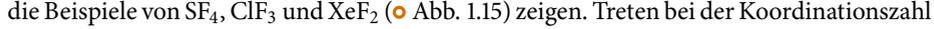
In  Abb. 1.14 sind die Orbitalenergien der Atomorbitale zweier Sauerstoffatome denen der Molekülorbitale für ein zweiatomiges O₂-Molekül gegenübergestellt. Man unterscheidet zwischen Molekülorbitalen mit σ -Symmetrie und solchen mit π -Symmetrie. Das Auffüllen der Molekülorbitale mit Elektronen ergibt im Falle des Sauerstoffs die **Bindungsordnung** 2 und erklärt auch den Charakter des Sauerstoffs als Biradikal. Die Bindungsordnung ergibt sich aus der Anzahl der besetzten MOs minus der Anzahl der unbesetzten MOs. Ein halb besetztes MO zählt dabei auch nur zur Hälfte.

Struktur der Moleküle und Hybridisierung

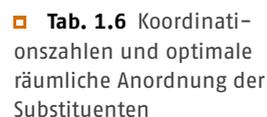
Die Struktur einfacher Moleküle wie HgCl₂, BF₃, CF₄, PF₅ oder SF₆ kann man leicht ableiten, wenn man davon ausgeht, dass die aneinander gebundenen Atome einen möglichst kurzen Abstand verwirklichen wollen, während sich die untereinander nicht gebundenen Atome abstoßen und einen möglichst großen Abstand anstreben. Hieraus resultieren als optimale räumliche Anordnung die in  Tab. 1.6 angegebenen Strukturen.

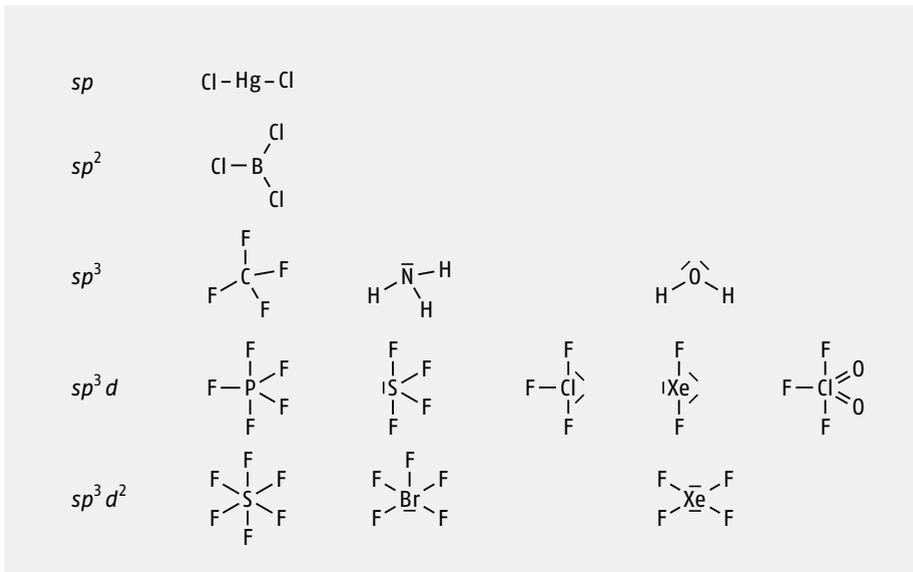
Bei Molekülen und Ionen der Hauptgruppenelemente, die neben den Substituenten auch freie, an Bindungen nicht beteiligte Elektronenpaare aufweisen, muss man zusätzlich berücksichtigen, dass die freien Elektronenpaare ebenfalls Platz beanspruchen. *Gillespie* und *Nyholm* haben daher das Konzept der Elektronenpaar-Abstoßung eingeführt. Es wird nach dem Englischen als **VSEPR-Konzept** (Valence Shell Electron Pair Repulsion) bezeichnet. Das Konzept geht davon aus, dass sich nicht nur die Substituenten, sondern auch die Bindungselektronenpaare sowie die freien Elektronenpaare untereinander abstoßen und daher versuchen, den maximalen Abstand zueinander einzunehmen.

Das Ammoniakmolekül NH₃ mit einem freien Elektronenpaar und H₂O mit zwei freien Elektronenpaaren weisen beide insgesamt vier Valenzelektronenpaare auf, die sich entsprechend der Koordinationszahl vier ( Tab. 1.6) nach den Ecken eines Tetraeders ausrichten. Hieraus resultiert die pyramidale Gestalt des NH₃-Moleküls und die gewinkelte Struktur des H₂O-Moleküls.

Bei der Koordinationszahl fünf ergibt sich eine Besonderheit, da die fünf Ecken der trigonalen Bipyramide nicht äquivalent sind. Es gibt zwei axiale und drei äquatoriale Positionen. Freie Elektronenpaare ordnen sich immer in den äquatorialen Positionen an, wie die Beispiele von SF₄, ClF₃ und XeF₂ ( Abb. 1.15) zeigen. Treten bei der Koordinationszahl sechs zwei freie Elektronenpaare auf, so befinden sich diese an gegenüberliegenden Ecken des Oktaeders, also in *trans*-Stellung. Für Moleküle wie XeF₄ ( Abb. 1.15) resultiert daher eine quadratisch-planare Anordnung der Substituenten.

Koordinationszahl	Struktur	Beispiel
2	Linear	HgCl ₂
3	Trigonal-planar	BF ₃
4	Tetraedrisch	CF ₄
5	Trigonal-bipyramidal	PF ₅
6	Oktaedrisch	SF ₆

 **Tab. 1.6** Koordinationszahlen und optimale räumliche Anordnung der Substituenten



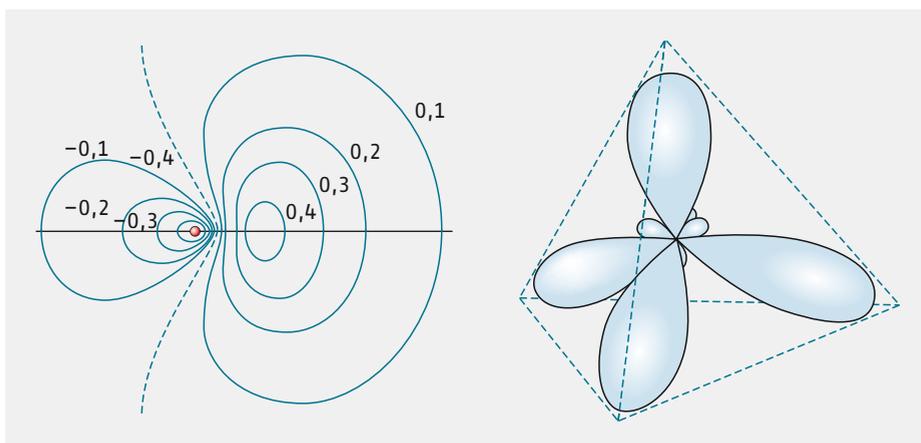
○ **Abb. 1.15** VSEPR-Konzept und Strukturen ausgewählter Moleküle

Beim Vorliegen von freien Elektronenpaaren werden die Strukturen häufig leicht verzerrt, da die freien Elektronenpaare weiter ausladend sind und daher etwas mehr Platz benötigen als die Elektronenpaare der σ -Bindungen. Aus diesem Grund ist beispielsweise der Bindungswinkel $\text{HNH} = 107^\circ$ im NH_3 und $\text{HOH} = 104,5^\circ$ im H_2O kleiner als der ideale Bindungswinkel im Tetraeder, wie er mit $109,47^\circ$ im CH_4 oder CF_4 auftritt.

Bisher haben wir nur freie Elektronenpaare und Elektronenpaare von σ -Bindungen betrachtet. Tatsächlich sind es auch diese, die die Strukturen der Moleküle im Wesentlichen bestimmen. Mehrfachbindungen ändern die oben abgeleiteten Strukturen nicht wesentlich. Sie benötigen jedoch etwas mehr Platz als Einfachbindungen. π -gebundene Substituenten ordnen sich daher in der trigonalen Bipyramide wie die freien Elektronenpaare in einer äquatorialen Position an. In **Abb. 1.15** ist mit ClO_2F_3 ein Beispiel angegeben.

Die experimentellen Strukturbestimmungen bestätigen in aller Regel die Vorhersagen nach dem VSEPR-Konzept. Hingegen erwartet man aufgrund der Ausrichtung der Atomorbitale in vielen Fällen andere Strukturen, da die maximale Orbitalüberlappung und damit die stabilste Atombindung dann erreicht wird, wenn die Atomorbitale mit ihren Symmetrieachsen zusammenfallen (Prinzip der maximalen Überlappung). Im tetraedrischen CH_4 -Molekül entsprechen die Bindungsrichtungen jedoch nicht der Ausrichtung der Atomorbitale. Die Symmetrieachsen der p -Orbitale schließen Winkel von 90° ein, während der ideale Bindungswinkel im Tetraeder $109,47^\circ$ beträgt.

L. Pauling entwickelte daher 1931 das Prinzip der **Hybridisierung**. Man muss dabei berücksichtigen, dass die in **Kap. 1.2.5** eingeführten Atomorbitale nur *eine* denkbare Lösung der Schrödinger-Gleichung darstellen. Die AOs können durch Linearkombination in andere, äquivalente Lösungen transformiert werden. So kann man aus dem s - und den drei p -Orbitalen vier gleiche Orbitale erhalten, die nach den Ecken eines Tetraeders ausgerichtet sind. Diese Orbitale werden **sp³-Hybridorbitale** genannt. Entsprechend kann man aus dem s - und zwei p -Orbitalen drei **sp²-Hybridorbitale** erhalten, die auf die Ecken



○ **Abb. 1.16** Darstellung der sp^3 -Hybridorbitale (ausgerichtet nach den Ecken eines Tetraeders)

1

eines gleichseitigen Dreiecks weisen oder man kombiniert ein s - mit einem p -Orbital zu zwei sp -Hybridorbitalen, die einen Winkel von 180° miteinander bilden.

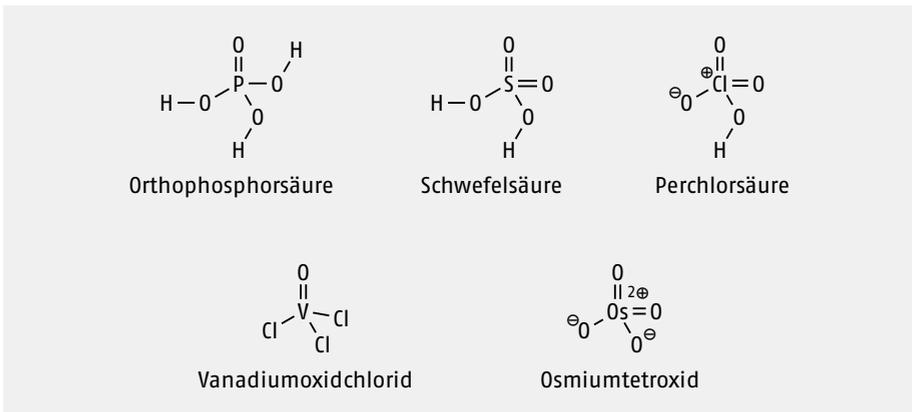
In ○ Abb. 1.16 sind die sp^3 -Hybridorbitale dargestellt. Man erkennt, dass die einzelnen Orbitale asymmetrisch sind und mit ihrer größten Elektronendichte in Richtung auf die Bindungspartner weisen. Hieraus und aus der günstigen Ausrichtung resultieren stabilere Bindungen als im Falle der nicht hybridisierten Atomorbitale. Die asymmetrische Form und die Ausrichtung der Hybridorbitale erlauben eine sehr gute Überlappung zu σ -Bindungen, aber andererseits keine Überlappung zu π -Bindungen.

■ **MERKE** Hybridorbitale sind grundsätzlich nur zur Bildung von σ -Bindungen und zur Aufnahme von freien Elektronenpaaren oder einzelnen Radikalelektronen geeignet. π -Bindungen werden stets von den nicht hybridisierten AOs gebildet.

Voraussetzung für eine energetisch günstige Bildung von Hybridorbitalen ist, dass sich die beteiligten AOs möglichst wenig in ihrer Energie unterscheiden. Da die Energiedifferenz zwischen s - und p -Orbitalen im PSE von links nach rechts stark zunimmt, nimmt in dieser Richtung zugleich die Tendenz zur Hybridisierung ab. Die Tendenz zur Hybridisierung nimmt außerdem innerhalb der Gruppen des PSE von oben nach unten ab, wie ein Vergleich der Bindungswinkel in den Molekülen EH_3 ($E = N, P, As, Sb$) und EH_2 ($E = O, S, Se, Te$) zeigt. Im NH_3 liegt der Winkel $H-N-H$ mit 107° nahe am idealen Wert, während bei PH_3 $93,8^\circ$ und bei AsH_3 und SbH_3 Werte von etwa 91° gefunden werden, die für eine Bindung durch die nicht hybridisierten p -Orbitale sprechen. Analoge Verhältnisse findet man bei H_2O ($104,5^\circ$), H_2S (92°) und H_2Se (91°). Die maximale Tendenz zur Hybridisierung liegt daher im Bereich der Hauptgruppenelemente bei den Elementen B, C und N.

Mehrfachbindungen und Doppelbindungsregel

Mehrfachbindungen entstehen durch die Kombination von einer σ - mit einer oder zwei π -Bindungen. Betrachtet man die Überlappung der p -Orbitale, die zur σ - oder π -Bindung führen kann, so ist die σ -Überlappung stets besser als die π -Überlappung (► S. 24), da im Falle der σ -Bindung die p -Orbitale in ihrer Vorzugsrichtung zusammentreffen. Bei



○ **Abb. 1.17** Moleküle und Ionen mit $(d-p)\pi$ -Bindungen

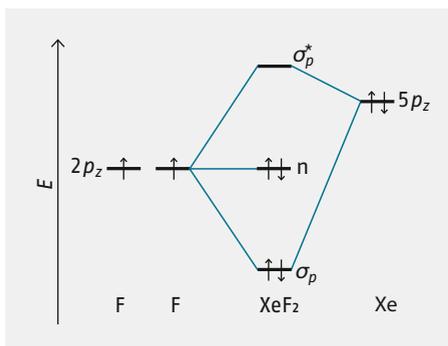
einer Vergrößerung des Atomabstands wird die von den p -Orbitalen gebildete $(p-p)\pi$ -Bindung zunehmend ungünstiger gegenüber einer $(p-p)\sigma$ -Bindung. Die Neigung, eine $(p-p)\pi$ -Bindung auszubilden, nimmt somit beim Übergang zu den größeren Elementen der höheren Perioden des PSE stark ab, sodass derartige Doppelbindungen bevorzugt von den Elementen der ersten Achterperiode ausgebildet werden. Man erkennt diese als **Doppelbindungsregel** bekannte Erscheinung beispielsweise an einem Vergleich der Elementstrukturen von Sauerstoff und Schwefel oder Stickstoff und Phosphor sowie der Strukturen von CO_2 und SiO_2 . Sauerstoff bildet O_2 -Moleküle mit einer Doppelbindung, während Schwefel in Form von Ringen oder Ketten auftritt, in denen jedes S-Atom über zwei σ -Bindungen gebunden ist. Im N_2 liegt eine Dreifachbindung vor. Jedes Phosphoratom bildet in den Elementmodifikationen hingegen drei Einfachbindungen. CO_2 ist ein Gasmolekül mit Doppelbindungen und SiO_2 ist ein polymerer Festkörper mit sp^3 -hybridisiertem Si-Atom, das vier Si-O- σ -Bindungen ausbildet. Die Doppelbindungsregel bezieht sich jedoch nur auf $(p-p)\pi$ -Bindungen. Elemente ab der M-Schale können mit ihren d -Orbitalen nach der VB-Theorie $(d-p)\pi$ -Bindungen z. B. zu Sauerstoffatomen ausbilden. Beispiele sind die Anionen der Sauerstoffsäuren der Elemente P, S und Cl oder Moleküle wie VOCl_3 und OsO_4 , von denen einige in ○ Abb. 1.17 in Form ihrer Lewis-Formeln angegeben sind.

Hypervalente Verbindungen

In einigen der in den ○ Abb. 1.15 und ○ Abb. 1.17 gezeigten Valenzstrichformeln wird das Elektronenoktett am Zentralatom überschritten. Solche Moleküle oder Ionen werden als hypervalent bezeichnet. In der VB-Beschreibung dieser Moleküle wird angenommen, dass die d -Orbitale des Zentralatoms an den σ - und π -Bindungen ebenso wie die s - und p -Orbitale des Zentralatoms beteiligt sind.

So liegt im XeF_2 nach der VB-Methode eine sp^3d -Hybridisierung der Orbitale des Xenonatoms vor, die letztlich nach den VSEPR-Regeln zu einem linearen dreiatomigen Molekül führt (○ Abb. 1.15). Die Hybridisierung ist also eine Linearkombination der $5s$ -, p -, d -Orbitale am Xenon. Nun sind aber die $5d$ -Orbitale energetisch so hoch, dass sie für eine Hybridisierung kaum zur Verfügung stehen.

Anstatt nur die Orbitale am Zentralatom zu modifizieren, werden in einer MO-Behandlung des Problems, alle infrage kommenden, symmetrierelevanten Orbitale des Xenons



○ **Abb. 1.18** MO-Schema für XeF_2 . σ_p^* bedeutet, dass es sich um ein 3-Zentren-MO mit σ -Symmetrie, also mit einer Überlappung in der Kern-Kern-Verbindungsachse handelt; p bedeutet, dass dieses MO durch Linearkombination aus p -AOs entsteht und * steht für einen antibindenden Zustand.

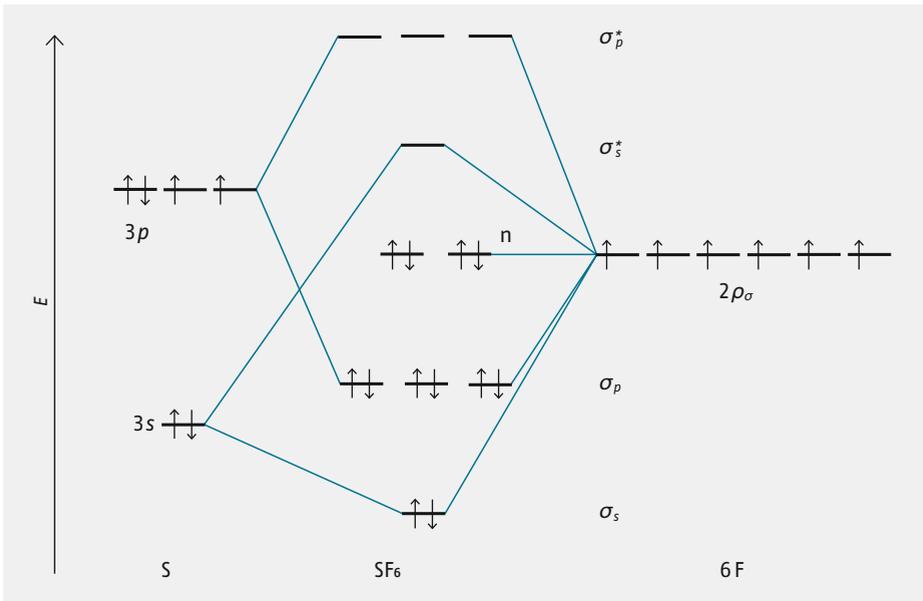
und der beiden Fluoratome miteinander linear kombiniert und ergeben Molekülorbitale. ○ Abb. 1.18 gibt ein solches MO-Schema für XeF_2 in 1. Näherung an. Die relevanten Wellenfunktionen (Orbitale) des Xenons ($5p_z$) und die beiden p_z -Orbitale zweier Fluoratome werden einer symmetrieadaptierten Linearkombination unterworfen. Für die Auswahl dieser Atomorbitale gibt es unter anderen zwei wichtige Kriterien. So sind etwa Atomorbitale ungeeignet, deren Überlappungsintegral null ergibt. Auch ist die Wechselwirkung zweier Atomorbitale um so kleiner, je mehr sie sich energetisch unterscheiden.

Man erhält dann in 1. Näherung für XeF_2 ein bindendes (σ_p), ein nichtbindendes (n) und ein antibindendes (σ_p^*) Molekülorbital. Die vier Valenzelektronen, aus den Atomorbitalen, werden im bindenden und im nichtbindenden MO untergebracht. In einer 2. Näherung kann das $5s$ -Orbital des Xenons einbezogen werden und in 3. Näherung zusätzlich noch das $5d_{z^2}$ -Orbital.

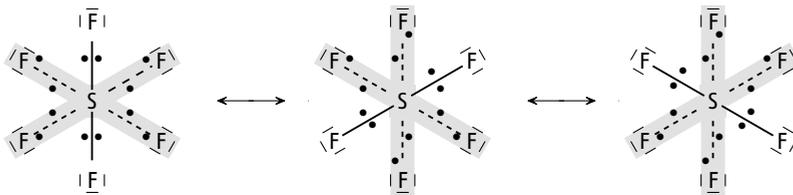
Die Bindungsordnung (► S. 27) errechnet sich nun aus einem bindenden Elektronenpaar und somit als $\text{BO} = (2 - 0)/2 = 1$ für die F–Xe–F-Gruppe. Also $\text{BO} = \frac{1}{2}$ pro Xe–F-Gruppe. Am Ende ergibt sich in diesem Fall eine **Drei-Zentren-Vier-Elektronen-Bindung (3z4e-Bindung)**.

Im SF_6 -Molekül besitzen die $3d$ -Orbitale des Schwefels ebenfalls eine zu hohe Orbitalenergie und tragen deshalb nur in geringem Maße zur Bindungsenergie des Moleküls bei. Die entscheidende Frage ist also, wie kann man 6 Bindungen mit einem s - und drei p -Orbitalen am Schwefel ausbilden? In dem in ○ Abb. 1.19 abgebildeten, etwas komplizierteren MO werden nun die $3s$ - und $3p$ -Orbitale von Schwefel und sechs p -Orbitale mit σ -Symmetrie der sechs Fluoratome miteinander kombiniert.

Die Bindungsverhältnisse in SF_6 können mit drei Drei-Zentren- σ -bindenden MOs (σ_p) und einem Sieben-Zentren- σ -bindendem MO (σ_s) beschrieben werden. Die Bindungsordnung ergibt sich pro S–F-Gruppe zu $2/3$. In Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, dass hypervalente (hyperkoordinierte) Moleküle sehr stabil sind, wenn die äußeren Atome eine hohe Elektronegativität aufweisen, sind die beiden nichtbindenden Orbitale fast ausschließlich an den Fluoratomen lokalisiert und haben auf die Bindungsordnung keinerlei Einfluss. Eine alternative Beschreibung der Bindungsverhältnisse nach der VB-Methode, unter Berücksichtigung der Mesomerie und der Oktettregel, besteht aus zwei $3z4e$ -Bindungen und zwei $2z2e$ -Bindungen und kann wie in ○ Abb. 1.20 formuliert werden.



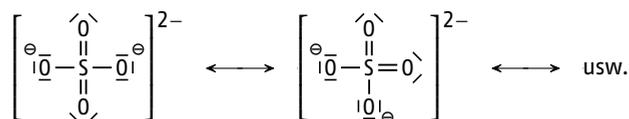
○ **Abb. 1.19** MO-Schema für SF_6 . $2p_\sigma$ bedeutet, dass von den sechs Fluoratomen nur die Orbitale mit σ -Symmetrie, bezogen auf die $3p$ -Orbitale des Schwefels verwendet werden.



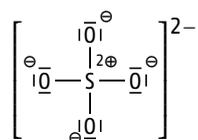
○ **Abb. 1.20** Valenzstrichformel für SF_6 unter der Annahme von $3z4e$ -Bindungen

Die grau unterlegten Teile stellen pro S–F-Gruppe $3z4e$ -Bindungen dar mit jeweils einem Elektron in der Bindung und einem lokalisiert am elektronegativen Fluoratom. Die nicht farblich unterlegten Bindungen sind entweder kovalente Bindungen oder $2z2e$ -Bindungen. Die S–F-Bindungslänge liegt mit 156,4 pm zwischen den für SF_4 gefundenen Werten (154,5 und 164,4 pm), in dem die Bindungsordnung 0,5 bzw. 1 beträgt.

Ebenso wird für das Sulfation in der VB-Schreibweise eine (d_π - p_π)-Wechselwirkung formuliert, die zu einer Ladungsminimierung führt. Werden für das Sulfation Doppelbindungen angenommen, um die vier gleichen S–O-Bindungslängen zu erklären, dann ist die Beschreibung mittels mesomerer Grenzformeln nötig. Einfacher kann man die Äquivalenz der S–O-Bindungen zeigen, indem man also statt:



folgende Formel schreibt:

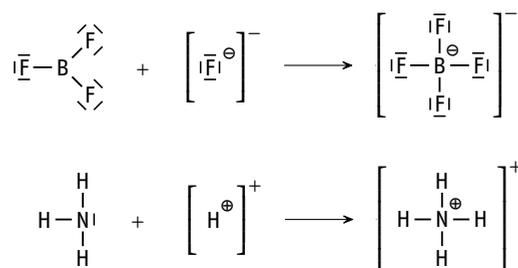


Die Formulierung mesomerer Grenzformen kann nun entfallen, außerdem wird nun auch am Schwefel die Oktettregel eingehalten. Diese Schreibweise wird heute als die exaktere angesehen und wird durch den entsprechenden LCAO-Ansatz nahegelegt. Schwefel ist in dieser Schreibweise doppelt positiv und Sauerstoff einfach negativ geladen. Dies bedingt zusätzlich eine starke Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Schwefelatom und den Sauerstoffatomen. Die MO-Berechnungen an diesem Ion zeigen, dass die σ -Bindungen stark polar sind und zu einer hohen positiven Ladung am Zentralatom führen und dadurch eine starke Anziehung auf die π -Elektronen der negativen Sauerstoffatome ausgeübt wird.

Es zeigt sich also, dass der LCAO-Ansatz zur exakteren Beschreibung der Bindungsverhältnisse führt. Da sich aber mit dem VB-Konzept auf einfache Weise richtige Aussagen über die Struktur der Moleküle oder Ionen treffen lassen, wird im Verlaufe dieses Buches die ladungsminimierte Schreibweise der Valenzstrichformeln mit Oktettaufweitung weiterhin verwendet.

Koordinative Bindung und 18-Elektronen-Regel

In vielen Fällen stammen die Elektronen einer Atombindung nur von einem der beiden Bindungspartner. Dies ist z. B. beim Produkt der Reaktion von NH_3 mit einem Proton zum NH_4^+ -Kation oder der Reaktion von BF_3 mit einem F^- -Ion zum BF_4^- der Fall. Auch bei der Reaktion von Ni^{2+} mit Ammoniak zum Hexamminkomplex $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ werden kovalente Bindungen gebildet, deren Elektronen von den NH_3 -Molekülen stammen. Man spricht in diesem Fall von einer **koordinativen Bindung**. Diese unterscheidet sich jedoch in der Regel nicht von einer normalen Atombindung. So kann man auch nicht zwischen den vier N-H-Bindungen im NH_4^+ -Ion oder den vier B-F-Bindungen im BF_4^- -Ion unterscheiden.



C. K. Ingold bezeichnete das Elektronen liefernde Teilchen, den Elektronenpaar-Donator, als **nucleophil** (griech: nucleos, Kern) und das Elektronen aufnehmende Teilchen, den Elektronenpaar-Akzeptor, als **elektrophil**. Nach G. N. Lewis wird der Elektronenpaar-Donator auch **Lewis-Base** und der Elektronenpaar-Akzeptor **Lewis-Säure** (► Kap. 4.2) genannt.

Bei den obigen Beispielen sind NH_3 und F^- die Lewis-Basen. H^+ , BF_3 und Ni^{2+} sind die Lewis-Säuren. Bei der Reaktion einer Lewis-Säure mit einer Lewis-Base wird stets eine koordinative Bindung gebildet. Das Reaktionsprodukt wird als **Komplex** (► Kap. 8) bezeichnet.

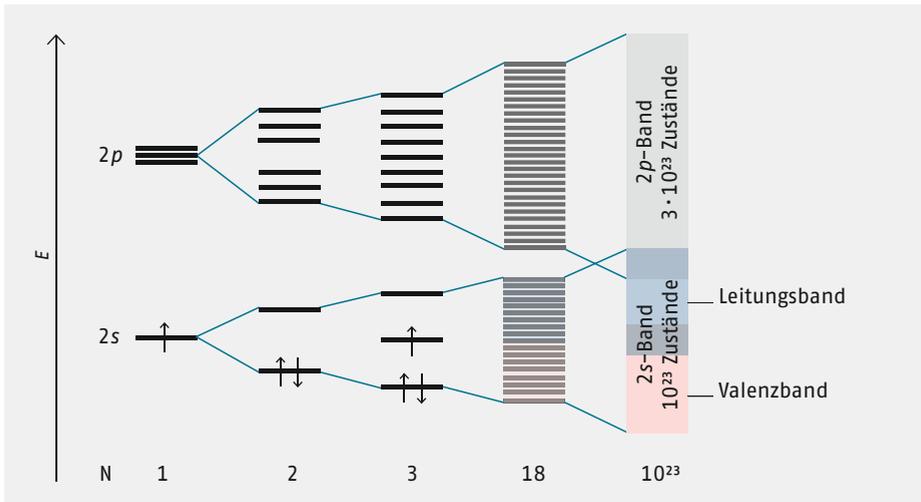
Komplexe der Übergangselemente sind besonders stabil, wenn sie die **18-Elektronen-Regel** erfüllen. Dies ist eine Analogie zur Oktett-Regel (► Kap. 1.4.2) bei den Hauptgruppenelementen, die besagt, dass ein stabiler Zustand erreicht wird, wenn die ns - und np -Niveaus der äußersten Schale mit acht Elektronen voll aufgefüllt sind. Bei den Übergangselementen müssen jedoch zusätzlich zu den ns - und np -Niveaus auch die $(n-1)d$ -Orbitale aufgefüllt werden, sodass insgesamt 18 Elektronen erforderlich sind. Diese ergeben sich aus den beim Übergangsmetall bereits vorhandenen Elektronen und den Elektronenpaaren der koordinativen Bindungen von den Liganden.

1.4.3 Metallbindung

Die typischen Metalle haben niedrige Ionisierungsenergien und können daher ihre Valenzelektronen relativ leicht abgeben. Ein einfaches, qualitatives Modell der Metallbindung geht von einem Kristallgitter aus Metallkationen und einem **Elektronengas** aus. Dabei kommt es zu elektrostatischer Anziehung zwischen den Metallkationen und dem Elektronengas. Die Elektronen sind keinem speziellen Atom zugeordnet. Vielmehr gehören sie gleichberechtigt allen Atomen des Gitters an. Da hierbei keine Vorzugsrichtungen der Bindungen ausgebildet werden und im Falle eines Metalls aus gleichen Atomen diese auch gleich groß sind, resultieren hochsymmetrische Metallstrukturen wie die kubisch und hexagonal dichteste Kugelpackung und die kubisch innenzentrierte Struktur.

Die Vorstellung eines Elektronengases mit völlig freien und voneinander unabhängigen Elektronen ist jedoch stark vereinfacht, da die Elektronen den gleichen Gesetzmäßigkeiten und Beschränkungen unterliegen, die auch für Moleküle gelten. Insbesondere muss auch in einem Metall das Pauli-Prinzip beachtet werden. **Die Metallbindung ist eine Multizentrenbindung, deren Orbitale über den gesamten Kristall delokalisiert sind.** Die Anzahl der Multizentrenorbitale entspricht hierbei der Anzahl der Atomorbitale, die an der Bildung der Multizentrenorbitale beteiligt sind. Da in einem Kristall eines Metalls sehr viele Atome vorhanden sind – in einem Mol sind es $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ – und alle mit mindestens einem AO beitragen, entstehen auch sehr viele Mehrzentrenorbitale, deren Energieniveaus dann so dicht beieinander liegen, dass die Energieunterschiede zwischen ihnen minimal werden und sie zu einem **Energieband** verschmelzen (◉ Abb. 1.21). Man erkennt dies auch daran, dass ein isoliertes Atom oder Molekül mit deutlich separierten Energieniveaus bei entsprechender Anregung ein Linienspektrum ergibt, während ein Festkörper wie die Metalle ein kontinuierliches Elektronen-Spektrum erzeugt.

Das mit den Valenzelektronen besetzte Energieband wird als **Valenzband** bezeichnet. Das Vorliegen von Multizentrenorbitalen, die über den gesamten Kristall ausgedehnt sind, macht auch die gute **elektrische Leitfähigkeit** (Leiter erster Art) verständlich. Voraussetzung ist allerdings, dass das Valenzband nur teilweise besetzt ist und somit über freie Niveaus verfügt, auf die die Elektronen angeregt werden können. Elektrische Leitfähigkeit kann auch auftreten, wenn das Valenzband voll besetzt ist, aber mit einem energetisch höher liegenden, leeren Energieband überlappt. Letzteres wird **Leitungsband** genannt. Bei einem **Isolator** existiert eine größere Energielücke oder verbotene Zone zwischen Valenz- und Leitungsband, sodass keine oder nur sehr wenige Elektronen das Leitungsband erreichen können und daher die Leitfähigkeit äußerst gering ist.



○ **Abb. 1.21** Ausbildung von Energiebändern am Beispiel des Lithiums. Man erkennt im 2s-Band die für Metalle übliche Überlappung von Valenz- (rot) und Leitungsband (blau); N = Anzahl der Li-Atome.

Bei einem **Eigenhalbleiter** ist die verbotene Zone zwischen Valenz- und Leitungsband so klein, dass sie bei ausreichender Anregung von genügend Elektronen übersprungen werden kann, um eine geringe Leitfähigkeit zu bewirken, die deutlich größer ist als die eines Isolators, aber kleiner als bei einem elektrischen Leiter erster Art.

1.4.4 Übergänge zwischen den Bindungstypen

Die im Vorangehenden beschriebenen drei Typen der chemischen Bindung sind Grenzfälle mit Modellcharakter. Sie sind nur in einigen Fällen in reiner Form verwirklicht. Bei den meisten anorganischen Verbindungen treten Übergänge auf, wobei häufig ein Bindungstyp dominiert. Den Übergang zwischen der reinen Atombindung und der Ionenbindung macht man sich am besten anhand der in □ Tab. 1.7 aufgeführten Verbindungen klar.

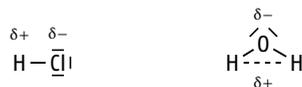
Bei NaCl liegt eine Ionenbindung vor, während im Cl₂ die Cl-Atome über eine Atombindung verknüpft sind. An den Siede- und Schmelzpunkten von SiCl₄ und PCl₃ erkennt man, dass es sich hierbei um Flüssigkeiten handelt. Dies kann mit der Molekülform der Verbindungen erklärt werden, deren Bindungen weitgehend kovalenten Charakter haben. Dennoch sind die Bindungen nicht völlig unpolar, wie dies bei Cl₂ der Fall ist. Sie weisen eine **Bindungspolarität** auf. Die Bindungselektronenpaare sind mehr zu den Cl-Atomen hin polarisiert, sodass diese eine partielle negative und die Si- bzw. P-Atome eine partielle positive Ladung erhalten. Dadurch kommt zur kovalenten Bindung eine partielle Ionenbindung hinzu. Man nennt diese Ladungen **Partialladungen**, da sie in ihrem Betrag kleiner sind als eine volle Elementarladung. Sie werden durch die Symbole δ⁺ und δ⁻ dargestellt.

Die Partialladungen können bei Molekülen einen Dipolcharakter bewirken. Dies ist bei PCl₃ wie auch beim H₂O- und HCl-Molekül der Fall, nicht aber bei SiCl₄, da hier die negativen Partialladungen der Cl-Atome symmetrisch um das positiv polarisierte Si-Atom verteilt sind. Eine analoge Situation liegt beim linear gebauten CO₂-Molekül vor. Beim HCl-Molekül befindet sich der Schwerpunkt der positiven Partialladung beim H-Atom

▣ **Tab. 1.7** Übergänge zwischen Atom- und Ionenbindung (¹) unter Druck, ²) Sublimation)

	Ionenbindung		Übergangsbinding			Atombindung	
	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₃	SCl ₂	Cl ₂
Smp. /°C	800	712	192,5 ¹⁾	-67,7	-93,6	-122	-101
Sdp. /°C	1465	1418	180 ²⁾	56,7	76,1	59	-34,1

und der Schwerpunkt der negativen Partialladung beim Cl-Atom. Beim H₂O-Molekül summieren sich die Bindungspolaritäten, sodass der Schwerpunkt der positiven Ladung in der Mitte zwischen den beiden H-Atomen lokalisiert ist.



Bei AlCl₃ ist der Ionenbindungsanteil schon deutlich größer als bei SiCl₄ und PCl₃, wie man auch aus den höheren Fixpunkten (▣ Tab. 1.7) sehen kann. Man kann hier von einer Ionenbindung ausgehen. Die relativ hohe Ladung des Al³⁺-Ions wirkt aber stark polarisierend auf die Elektronenhülle der Cl⁻-Ionen, sodass diese ihre Kugelform verlieren und deformiert werden.

Da bei den Anionen durch den Überschuss an Elektronen die Elektronenhüllen größer und weniger fest gebunden sind als bei den Kationen, ist die **Polarisierung** bei den Anionen besonders stark. Je größer der Radius und je höher geladen ein Anion ist, desto stärker wird es bei gegebenen Kationen deformiert. Bei gegebenen Anionen wirkt ein Kation um so stärker deformierend, je kleiner sein Radius und je größer seine Ladung ist. Je stärker die Polarisierbarkeit der Anionen und je polarisierender die Wirkung der Kationen ist, umso mehr verschiebt sich der Bindungscharakter von der Ionen- zur Atombindung.

Wie zwischen Ionen- und Atombindung, so gibt es auch zwischen diesen beiden und der Metallbindung entsprechende Übergänge.

Elektronegativität

Zur Beurteilung der Bindungspolaritäten führte *L. Pauling* 1932 den Begriff der **Elektronegativität** ein.

- **MERKE** Unter der Elektronegativität eines Elements versteht man seine Fähigkeit, in einem Molekül die Bindungselektronen an sich zu ziehen.

Je größer die Elektronegativität eines Elements ist, umso stärker zieht es die Bindungselektronen an. *Pauling* legte für die Elektronegativitäten dimensionslose Vergleichswerte fest, die sich zwischen dem Wert 4,0 für Fluor als elektronegativstem Element und 0,7 für Caesium bewegen. In ▣ Tab. 1.8 sind die Elektronegativitätswerte der Hauptgruppenelemente angegeben. Die Elektronegativitätswerte der Übergangselemente unterscheiden sich nicht so stark. Sie liegen zwischen 1,1 für La sowie einige Lanthanoidenelemente und 2,4 für Gold.

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

■ **Tab. 1.8** Elektronegativitätswerte der Hauptgruppenelemente nach *Pauling* (die Elektronegativitäten der Übergangselemente liegen zwischen 1,1 und 2,4)

Die Elektronegativitätswerte geben die Größe und auch die Richtung des Dipolmoments eines Moleküls an. So trägt z. B. im Dichloroxid Cl_2O das O-Atom die negative Partialladung. Hingegen ist im Sauerstoffdifluorid OF_2 das O-Atom der positiv polarisierte Bindungspartner, da Sauerstoff in der Elektronegativitätsskala zwischen Fluor und Chlor eingereiht ist. Entsprechend der Definition verläuft die Richtung des Dipolmoments vom negativen zum positiven Pol.

Mithilfe der Elektronegativitätsdifferenzen kann man auch den Ionenbindungscharakter einer kovalenten Bindung abschätzen. Es wird angenommen, dass bei einer Differenz von 1,9 etwa 50 % Ionenbindungscharakter vorliegt. Bei noch größeren Differenzen überwiegt die Ionenbindung, während bei kleineren Werten die Atombindung vorherrscht.

1.4.5 Van-der-Waals-Bindungen

Neben den drei besprochenen Bindungstypen und ihren Übergangsformen gibt es noch weitere, deutlich schwächere Bindungskräfte, die nach *van der Waals* (1837–1923), der schon 1873 auf ihre Existenz hingewiesen hatte, als Van-der-Waals-Bindungen bezeichnet werden. Man kann auf derartige anziehende Wechselwirkungen schließen, wenn man berücksichtigt, dass Edelgase und Moleküle bei tiefen Temperaturen kristallisieren und definierte Strukturen ausbilden. Auch weist die Beobachtung, dass sich Gase beim Komprimieren erwärmen und beim Expandieren abkühlen, auf bindende Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen hin.

Die Van-der-Waals'schen Bindungen beruhen auf elektrostatischen Kräften zwischen Dipolen, wobei permanente als auch induzierte Dipole wirksam werden können. Man kann drei Fälle unterscheiden.

- Anziehungskräfte zwischen zwei induzierten Dipolen. Diese werden auch **Dispersionskräfte** genannt.
- Anziehungskräfte zwischen zwei permanenten Dipolen. Ein spezieller Fall dieser Bindungsart ist die **Wasserstoffbrückenbindung**.
- Anziehungskräfte zwischen einem Ion und einem Dipol.

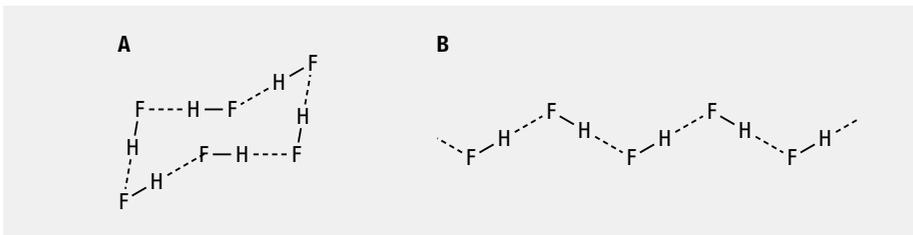
Der erste Fall der Dispersionskräfte ist stets wirksam und hat somit einen geringen Anteil an jeder Bindung. In reiner Form treten die Dispersionskräfte beispielsweise zwischen den Edelgasen im Kristall auf. Beim Annähern von Edelgasatomen oder Molekülen beeinflussen sich ihre Elektronenhüllen gegenseitig, wobei Dipole induziert werden, die sich gegenseitig ausrichten und so eine schwache Bindung bewirken. Die Polarisation der Elektronenhülle und damit auch die Dispersionskraft ist umso größer, je größer und weicher die Elektronenhüllen sind. Daher sind die Dispersionskräfte bei großen Molekülen besonders stark.

Stärker sind die bindenden Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen. Dies äußert sich in ihrem Bestreben zur Assoziation. Diese Erscheinung tritt besonders bei Wasserstoffverbindungen mit kleinen stark elektronegativen Atomen auf. Beispiele sind HF, H₂O und NH₃. Sie bilden durch Assoziation größere Einheiten (◦ Abb. 1.22), wodurch auch die im Vergleich mit ihren schwereren Homologen HCl, H₂S und PH₃ höheren Schmelz- und Siedepunkte zu erklären sind (◦ Abb. 1.23). Im Falle dieser besonders starken Wechselwirkungen spricht man von **Wasserstoffbrückenbindungen**. Bei CH₄ treten keine H-Brückenbindungen auf. Die Schmelz- und Siedepunkte von CH₄ und den höheren Homologen zeigen daher den normalen Verlauf der Zunahme mit zunehmendem Molekulargewicht.

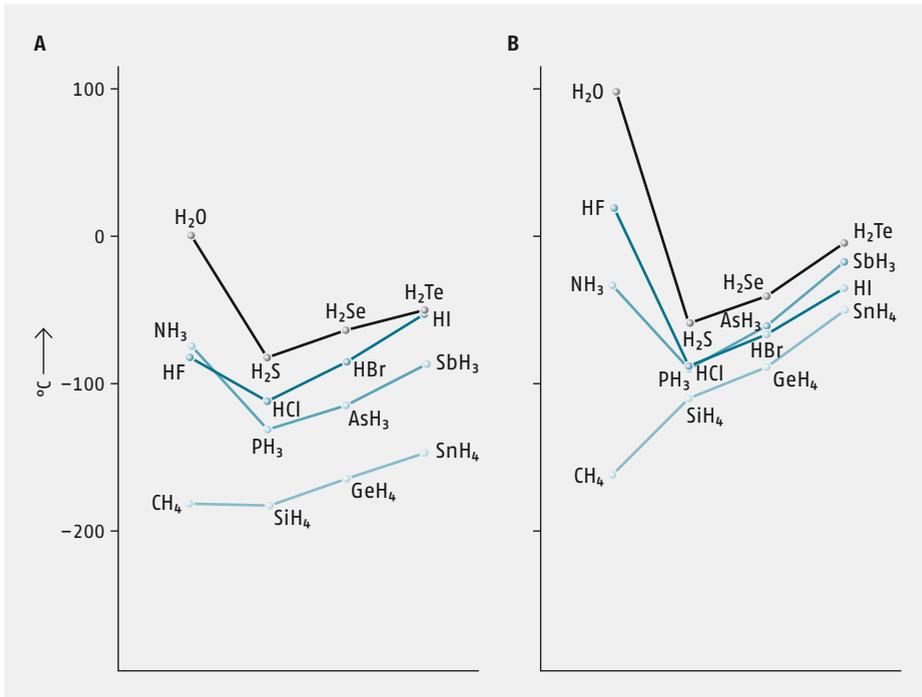
Wasserstoffbrückenbindungen werden nur zu stark elektronegativen Atomen hin ausgebildet. Das positiv polarisierte Wasserstoffatom eines Moleküls und ein freies Elektronenpaar am elektronegativen Atom eines anderen Moleküls ziehen sich an und bilden so die Wasserstoffbrücke. In ◦ Abb. 1.22 sind diese Wechselwirkungen durch punktierte Linien dargestellt.

In der Regel sind die Wasserstoffbrücken – wie in ◦ Abb. 1.22 durch einen durchgezogenen Bindungsstrich und eine punktierte Linie angedeutet – unsymmetrisch (**unsymmetrische Wasserstoffbrücken**); d. h., die beiden vom H-Atom ausgehenden Bindungen sind verschieden lang. Man kennt daneben aber auch **symmetrische Wasserstoffbrücken** mit zwei gleich langen Abständen vom H-Atom zu den beiden elektronegativen Akzeptoratomen. Ein typisches Beispiel ist das Anion $[F\cdots H\cdots F]^-$. Wasserstoffbrückenbindungen haben große Bedeutung in der anorganischen und organischen Chemie sowie in der Biochemie.

Als Beispiele für bindende Wechselwirkungen zwischen einem Ion und einem Dipol kann man die **hydratisierten Ionen** oder Aquakomplexe ansehen, die sich beim Lösen eines Salzes in Wasser bilden. Hier bestehen elektrostatische Anziehungskräfte zwischen dem Zentralion und den es umgebenden Wasserdipolen.



◦ **Abb. 1.22** Darstellung der Struktur von HF im Gas (A) und im Kristall (B)



○ **Abb. 1.23** Schmelzpunkte (A) und Siedepunkte (B) von Wasserstoffverbindungen der Elemente der 4. bis 7. Hauptgruppe des PSE

2 Chemie der wässrigen Lösungen und Ionenlehre

Struktur von Wasser ... 41 | Wasser als Lösemittel: Elektrolytische Dissoziation ... 42 | Elektrolytlösungen – Ionenreaktionen ... 43 | Konzentration von Lösungen ... 44 | Löslichkeit und Kristallwachstum ... 45 | Löslichkeit und chemische Bindung ... 50

Da die hier behandelte anorganisch-analytische Chemie überwiegend eine Chemie der wässrigen Lösungen ist, kommt dem Wasser als Lösemittel eine besondere Bedeutung zu. Die Sonderstellung des Wassers innerhalb der Lösemittel wird durch den Dipolcharakter der Wassermoleküle (► Kap. 1.4.4) sowie ihre Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen (s. o.) auszubilden und als Säure und Base (► Kap. 4.1) zu wirken, als auch durch die hohe Dielektrizitätskonstante (► Kap. 2.1) bewirkt.

Obwohl Wasser das gebräuchlichste Lösemittel der analytischen Chemie ist, kann es grundsätzlich auch durch andere wasserähnliche Lösemittel wie SO_2 , NH_3 oder HF ersetzt werden. Diese haben aber den Nachteil der Giftigkeit und des niedrigeren Siedepunkts, sodass die Handhabung sehr viel schwieriger und aufwändiger ist.

2.1 Struktur von Wasser

Die Wassermoleküle sind gewinkelt (◦ Abb. 2.1). Im freien Wassermolekül beträgt der Bindungswinkel $104,5^\circ$ und die O–H-Bindungen sind 96 pm lang. Im flüssigen und festen Zustand sind die Wassermoleküle über asymmetrische Wasserstoffbrückenbindungen assoziiert, wobei im Eis, von dem mehrere Modifikationen gut untersucht sind, von jedem O-Atom in tetraedrischer Anordnung vier Wasserstoffbrücken ausgehen. Jedes O-Atom ist von zwei H-Atomen im kurzen Abstand und zwei H-Atomen im langen Abstand umgeben. Bei Normaldruck kristallisiert Eis normalerweise in der Struktur der SiO_2 -Modifikation Tridymit. Diese Struktur enthält viele Hohlräume, sodass Eis bei 0°C interessanterweise ein 9 % größeres Volumen aufweist als Wasser. Beim Schmelzen werden die Wasserstoffbrücken teilweise gelöst und die Hohlräume fallen zusammen. Bei $+4^\circ\text{C}$ hat Wasser mit $1,00\text{ g/cm}^3$ die größte Dichte. Sowohl beim Abkühlen als auch beim Erwärmen wird die Dichte geringer. Dieser Sachverhalt wird als **Dichteanomalie des Wassers** bezeichnet.



◦ **Abb. 2.1** Struktur des Wassermoleküls

Dielektrizitätskonstante

Zwischen zwei geladenen Metallplatten wird ein elektrisches Feld aufgebaut. Bringt man in den zuvor materiefreien Raum zwischen den geladenen Metallplatten ein Medium, so sinkt die Feldstärke ab. Das Verhältnis der Feldstärken im Vakuum und im Medium definiert die **relative Dielektrizitätskonstante** ϵ_r des Mediums.

Die Minderung der Feldstärke beruht auf dem Auftreten eines entgegengesetzt gerichteten Feldes. Dieses entsteht durch die Ausrichtung der induzierten oder permanenten Dipole der Atome oder Moleküle des Mediums. Die relative Dielektrizitätskonstante hat für jeden Stoff einen bei konstanter Temperatur charakteristischen Wert. Für Wasser ist der Wert mit $\epsilon_r = 81,1$ (18 °C) besonders hoch. Wasser ist daher für viele Salze ein ausgezeichnetes Lösemittel.

2.2 Wasser als Lösemittel: Elektrolytische Dissoziation

Viele Substanzen mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften gehen bei der Einwirkung von Wasser in Lösung. Salze dissoziieren dabei in ihre Ionen. Moleküle gehen entweder als solche in Lösung, wie die Beispiele Zucker, Harnstoff und Alkohole zeigen, oder sie dissoziieren ebenfalls in Ionen, wie z. B. HCl.

Auflösevorgang bei Salzen

Salze bilden im festen Zustand Ionengitter mit hoher Gitterenergie (► Kap. 1.4.1). Diese muss beim Lösevorgang aufgebracht werden. Hierbei spielen zwei Prozesse eine wichtige Rolle.

Die Ionen eines Salzes umgeben sich beim Lösen mit Wassermolekülen, die sich entsprechend der Ladung des Ions ausrichten. Man nennt diesen Vorgang **Hydratisierung**. Hierbei wird die Energie der Bindung zwischen den freien Ionen und den Wasserdipolen frei. Man bezeichnet diejenige Energie, die bei dem hypothetischen Prozess der Lösung und Hydratisierung von freien, gasförmigen Ionen freigesetzt wird, als **Hydratisierungsenthalpie**. Je nach dem, ob die Hydratisierungsenthalpie größer oder kleiner als die Gitterenergie ist, muss die Lösungswärme abgeführt oder zugeführt werden. D. h., die Lösung erwärmt sich (z. B. beim Lösen von CaCl_2 , HCl-Gas oder H_2SO_4) oder sie kühlt sich ab (z. B. beim Lösen von $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Wird der Lösevorgang bei konstantem Druck durchgeführt, nennt man die umgesetzte Wärmemenge **Lösungsenthalpie**. Sie ist wie die Hydratisierungsenthalpie von der Konzentration der entstandenen Lösung abhängig. Außerdem vermindert die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers die Anziehungskraft zwischen den Ionen und erleichtert dadurch den Lösungsprozess.

Auflösevorgang bei Molekülverbindungen

Normalerweise werden in polaren Lösemitteln wie Wasser bevorzugt polare Verbindungen wie Salze gelöst. Für unpolare Moleküle wie CCl_4 oder Paraffine ist Wasser kein gutes Lösemittel. Eine Ausnahme bilden hierbei jedoch Moleküle wie Zucker, Harnstoff oder Ethanol, die zum Wasser Wasserstoffbrücken ausbilden können und dadurch hydratisiert werden.

Moleküle, die wie HCl Säuren (► Kap. 4.1) sind, können in Wasser in ein H^+ -Ion und das Säurerestion dissoziieren, die beide hydratisiert werden. Hierbei entstehen aus den Protonen H_3O^+ -Ionen, die **Oxoniumionen** genannt werden. Diese umgeben sich noch mit weiteren Wassermolekülen und bilden **Hydroxoniumionen** oder **Hydroniumionen**.

$[(\text{H}_3\text{O}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_x]^+$. Oft schreibt man jedoch der Einfachheit halber anstelle der hydratisierten Form nur H^+ .

2.3 Elektrolytlösungen – Ionenreaktionen

Stoffe, die in wässriger Lösung in merklichem Umfang Ionen bilden, bezeichnet man als **Elektrolyte** und den Vorgang als **elektrolytische Dissoziation**. Zu den Elektrolyten gehören drei große Stoffklassen: Salze, Säuren und Basen.

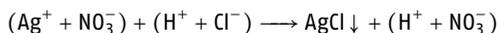
Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation wurde in ihren Grundzügen bereits 1887 von *Arrhenius* aufgestellt und später insbesondere durch *van't Hoff*, *Debye* und *Hückel* weiterentwickelt.

Für alle Elektrolyte gilt das Gesetz der Elektroneutralität; d. h., in allen Ionen enthaltenden Systemen (Lösungen, Ionenverbindungen) ist die Summe der positiven gleich der Summe der negativen Ladungen.

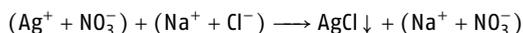
Die Ladung eines Ions ist entweder gleich der Einheit der Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Coulomb) oder ein ganzzahliges Vielfaches davon. Die Anzahl der elektrischen Elementarladungen pro Teilchen wird als **Ionenladung** mit entsprechendem Vorzeichen angegeben. So ist beispielsweise das Natriumion Na^+ einfach positiv, das Chloridion Cl^- einfach negativ und das Sulfation SO_4^{2-} zweifach negativ geladen.

Das Vorliegen von Ionen in der Lösung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. Im Allgemeinen verlaufen Ionenreaktionen sehr viel schneller als Reaktionen zwischen gelösten Molekülen.

Für die Formulierung von Ionenreaktionen ist eine verkürzte Schreibweise sinnvoll, bei der nur die an der Reaktion beteiligten Ionen aufgeführt werden. Statt:



oder



schreibt man verkürzt:



In den meisten Fällen liegen die Ionen in wässriger Lösung hydratisiert vor (► Kap. 2.2). Da die in einem Aquakomplex gebundenen Wassermoleküle bei der Mehrzahl der Reaktionen nicht in Erscheinung treten, lässt man sie in der Regel in der Reaktionsgleichung unberücksichtigt.

Ionenwanderung im elektrischen Feld

Elektrolytlösungen (Lösungen von Salzen, Säuren oder Basen) leiten den elektrischen Strom durch Wanderung der gelösten Ionen. Im Gegensatz zu Metallen, **Leitern erster Art**, bei denen Elektronen den Stromtransport bewirken, bezeichnet man Elektrolyte als **Leiter zweiter Art**.

Im elektrischen Feld wandern die positiv geladenen Kationen zur **Kathode**, dem Minuspol, die negativ geladenen Anionen zur **Anode**, dem Pluspol. Neben dem Ladungstransport tritt demnach auch ein Stofftransport ein. An den Elektroden finden Redoxreaktionen (► Kap. 6.1) in Form einer **Elektrolyse** statt, bei der bestimmte Stoffmengen abgeschieden, aufgelöst oder umgesetzt werden. Eine quantitative Beschreibung der Vorgänge geben die Faraday'schen Gesetze (► Kap. 6.3).

2.4 Konzentration von Lösungen – Stoffmengenkonzentration, Äquivalentkonzentration und Molalität

Unter der Konzentration c einer Lösung versteht man die Menge eines gelösten Stoffes pro Menge der Lösung. Es gibt hierfür mehrere Maßeinheiten wie z. B. Prozentangaben. Von besonderer Bedeutung für den Chemiker ist jedoch die **Stoffmengenkonzentration**. Sie ist als gelöste Stoffmenge in Mol (► Kap. 1.1) pro Volumen der Lösung definiert und wird in Mol pro Liter (mol/L) angegeben. Als Konzentrationsangabe verwendet man dabei die Bezeichnung molar (1 mol/L; 0,1 mol/L usw.). Seltener verwendet wird die **Molalität**, die angibt, wie viel Mol des Stoffes pro 1000 g Lösemittel gelöst sind.

Bei Säure-Base-Reaktionen (► Kap. 4.1) oder Redoxreaktionen (► Kap. 6.1) bezieht man die Konzentration einer Lösung meistens auf die Stoffmenge an Protonen, Hydroxidionen oder Elektronen und spricht dann von der **Äquivalentkonzentration**, für die bisher als Maßeinheit N benutzt wurde, z. B. 1 N H_2SO_4 oder 0,1 N KMnO_4 . Die Normalität N ist jedoch keine der gesetzlich vorgeschriebenen SI-Maßeinheiten und sollte daher nicht mehr benutzt werden.

Bei Säuren und Basen ergibt sich die für eine Äquivalentkonzentration von 1 mol/L benötigte Masse an Säure oder Base als Produkt aus der Stoffmenge 1 mol und der molaren Masse, dividiert durch die Wertigkeit der Säure bzw. Base, d. h. die Anzahl verfügbarer H^+ - bzw. OH^- -Ionen. Eine Schwefelsäure mit einer Äquivalentkonzentration von 1 mol/L enthält somit $0,5 \text{ mol} = 49,0 \text{ g H}_2\text{SO}_4$ pro Liter, da die Schwefelsäure eine zweiwertige Säure ist. Bei Salzsäure als eine einwertige Säure stimmt dagegen die Stoffmengenkonzentration mit der Äquivalentkonzentration überein.

Bei Redoxreaktionen ist bei einer Äquivalentkonzentration von 1 mol/L eine Stoffmenge im Liter gelöst, die 1 mol Elektronen aufnehmen oder abgeben kann. Da z. B. Permanganat in saurer Lösung zu Mn^{2+} reduziert wird und dabei 5 Elektronen aufnimmt, enthält eine KMnO_4 -Lösung mit einer Äquivalentkonzentration von $c = (1/5 \text{ KMnO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ nur $1/5 \text{ mol} = 31,6 \text{ g KMnO}_4$ pro Liter.

2.4.1 Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung

Lösungen besitzen im Vergleich zum reinen Lösemittel sogenannte kolligative Eigenschaften: osmotischer Druck, Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung. Nach dem **Raoult'schen** bzw. **Beckmann'schen Gesetz** sind die Größen dieser Effekte proportional zur Konzentration des gelösten Stoffes, für die als Maß die Molalität c_m gewählt wird.

$$\text{Gefrierpunktserniedrigung: } \Delta t = E_g \cdot c_m$$

$$\text{Siedepunktserhöhung: } \Delta t = E_s \cdot c_m$$

Die Proportionalitätsfaktoren E_g und E_s werden als molare Gefrierpunktserniedrigung bzw. molare Siedepunktserhöhung bezeichnet. Sie sind Lösemittelkonstanten und unabhängig von der Art des gelösten Stoffes. Für Wasser beträgt die molare Gefrierpunktserniedrigung $1,860 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ und die molare Siedepunktserhöhung $0,511 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Siedepunktserhöhung und vor allem die Gefrierpunktserniedrigung können zur experimentellen Bestimmung der Molmassen benutzt werden, da sie ein Maß für die Anzahl Mole n in der Lösung darstellen und sich bei Kenntnis der eingewogenen Masse m dieser n Mole die Masse eines Mols berechnen lässt. Man nennt diese Methoden der Molmassenbestimmung **Ebullioskopie** und **Kryoskopie**, mit deren Hilfe man zugleich fest-

stellen kann, ob ein gelöster Stoff monomer, dimer oder oligomer vorliegt. Ein Beispiel ist das kaum dissoziierte Quecksilber(I)-chlorid, das als Hg_2Cl_2 und nicht als HgCl in der Lösung vorliegt.

Elektrolytlösungen zeigen scheinbar anomale Effekte. Da Δt von der Anzahl gelöster Mole und damit von der Teilchenzahl abhängt, ergibt sich ein Unterschied, ob ein Stoff als Molekül in Lösung geht oder in Ionen dissoziiert. Ginge beispielsweise Essigsäure CH_3COOH in Molekülform in Lösung, so lägen x Teilchen vor. Würde sie vollständig in H_3O^+ - und CH_3COO^- -Ionen dissoziieren, so wären es $2x$ Teilchen. Bei der tatsächlich erfolgenden nur teilweisen Dissoziation muss der Dissoziationsgrad α (► Kap. 3.2.1) berücksichtigt werden. Ist die ursprüngliche molare Konzentration des undissoziierten Stoffes c_{m_0} , so wird infolge der Dissoziation die tatsächliche, in der Elektrolytlösung vorhandene Konzentration $c_m = c_{m_0} \cdot (1 + \alpha)$. Für die Gefrierpunktserniedrigung (entsprechendes gilt für die Siedepunktserhöhung) folgt:

$$\Delta t = E_g \cdot c_{m_0} \cdot (1 + \alpha)$$

Im Fall einer NaCl-Lösung, die für eine Reihe von Salzen typisch ist, findet man bei sehr starker Verdünnung vollständige Dissoziation, sodass $\alpha = 1$ wird und man erhält für die Gefrierpunktserniedrigung:

$$\Delta t = 2 \cdot E_g \cdot c_{m_0}$$

2.5 Löslichkeit und Kristallwachstum

Die **Größe der Löslichkeit** einer Substanz wird auf die gesättigte, im Gleichgewicht über einem Bodenkörper vorhandene Lösung bezogen. Aus den sehr unterschiedlichen Konzentrationen gesättigter Lösungen folgt die Einteilung in leicht lösliche (mehr als 1 mol/L), mäßig lösliche (0,1–1,0 mol/L) und schwer lösliche (weniger als 0,1 mol/L) Stoffe. Vollkommen unlösliche Stoffe gibt es nicht.

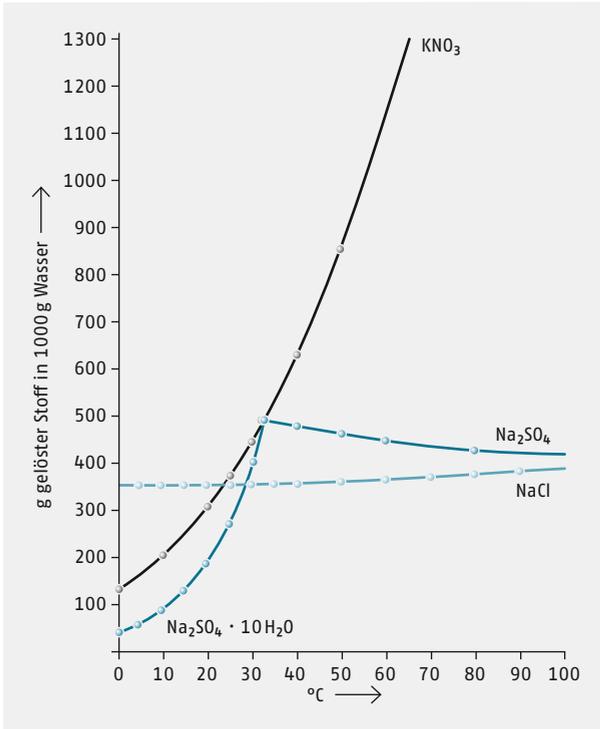
Die **Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit** wird in ihrer Größe und Richtung durch das Vorzeichen und die Größe der Lösungsenthalpie (► Kap. 2.2) im Sättigungszustand bestimmt. Im Allgemeinen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu, bei manchen Verbindungen schwach (z. B. NaCl), bei anderen stark (z. B. KNO_3). Bei einigen Stoffen fällt sie mit der Temperatur (z. B. bei Na_2SO_4 oberhalb von 32 °C, ◉ Abb. 2.2).

In der analytischen Chemie werden zur Charakterisierung, Abtrennung und Bestimmung oft Fällungen schwer löslicher Verbindungen herangezogen. Wegen der großen Bedeutung der Kristallbildung sollen auf der Grundlage sehr vereinfachter Modellvorstellungen die wichtigsten Vorgänge erläutert werden.

2.5.1 Teilchengröße und übersättigte Lösungen

Während bei Kristallen von 1 bis 2 μm Größe die Löslichkeit von der Teilchengröße unabhängig ist, nimmt sie bei kleineren Kristallen oft höhere Werte an (◉ Abb. 2.3).

Im Bereich der Abhängigkeit von der Teilchengröße steht eine Lösung der Konzentration c_r nur mit Teilchen des Radius r im Gleichgewicht. Kleinere gehen in Lösung. Für größere Kristalle ist die Lösung übersättigt. In heterogenen Gemischen aus Kristallen unterschiedlicher Größe werden daher die größeren Kristalle auf Kosten der kleineren wachsen. Bei der Betrachtung von Niederschlägen mit einem Mikroskop beobachtet man deshalb meistens, dass in der Umgebung der gut ausgebildeten Kristalle ein „Hof“ existiert,

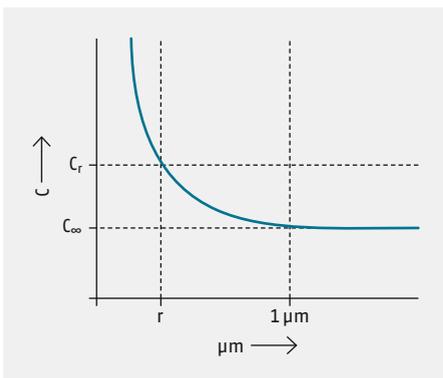


○ **Abb. 2.2** Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit einiger Salze

in dessen Bereich sich alle kleinen Kristalle gelöst haben und zu dem größeren überkristallisiert sind.

Die Erhöhung der Löslichkeit von Teilchen mit abnehmender Größe kann mit der Dampfdruckerhöhung von Tröpfchen mit sehr kleinem Radius ($r < 1 \mu\text{m}$) verglichen werden. Diese Effekte sind auf die Erhöhung der Oberflächenenergie zurückzuführen und daher von der Oberflächenspannung und dem Radius der Teilchen abhängig.

Wegen der höheren Löslichkeit fein verteilter Stoffe entstehen Niederschläge nur aus übersättigten Lösungen. Diese stellen einen metastabilen Zustand dar, der bei Ausschluss



○ **Abb. 2.3** Abhängigkeit der Löslichkeit von der Teilchengröße

von Fremdkörpern, die als Kristallkeime wirken können, sehr lange aufrechterhalten werden kann. Die Fällung lässt sich durch Zugabe fertiger Kriställchen (Impfkristalle als Kristallkeime) oder durch Kratzen mit einem Glasstab an der Gefäßwandung (Erzeugung neuer durch Adsorption nicht belasteter Oberfläche) beschleunigen. Der Niederschlag wächst auf den vorgebildeten Oberflächen weiter.

Versuch: Herstellung und Verhalten einer übersättigten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung

Mit steigender Temperatur erhöht sich die Löslichkeit von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ so stark, dass es sich bei 45°C im Kristallwasser löst und man bei 100°C eine sirupöse Lösung erhält. Diese wird durch ein engporiges Filter in ein völlig reines, von jeglichen Staubteilchen freies Kölbchen filtriert, dieses mit einem Wattebausch verschlossen und die Lösung abgekühlt. Man erhält eine lange haltbare übersättigte Lösung.

Zur Einleitung der Kristallisation wird ein trockner Glasstab in festes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und danach in die übersättigte Lösung getaucht. Die kleinen anhaftenden Kriställchen genügen, die Übersättigung aufzuheben. Innerhalb weniger Minuten erstarrt die Lösung unter Wärmeentwicklung zu einem festen Kristallbrei. Den gleichen Effekt können kleine Staubteilchen oder Erschütterungen hervorrufen.

2

2.5.2 Keimbildung und Kristallwachstum

Die Bildung eines Niederschlags erfolgt über zwei Schritte: Keimbildung und Kristallwachstum.

Zur spontanen **Bildung eines Kristallkeims** müssen, verursacht durch die ständige Wärmebewegung, die entsprechenden Bausteine (Ionen, Atome, Moleküle) mit geeignetem Energiegehalt, in entsprechender Anzahl und räumlicher Anordnung zusammenstoßen. Allgemein gilt:

- Die Wahrscheinlichkeit für erfolgreiche Zusammenstöße zwischen den Teilchen, die einen Keim bilden, ist ihrer Anzahl pro Volumeneinheit, d. h. ihrer Konzentration proportional.
- Gefäßwandungen oder Fremdstoffe können zur Keimbildung beitragen. Durch Adsorption von Teilchen an Oberflächen erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für erfolgreiche Stöße. Die freiwerdende Adsorptionswärme trägt zur Überwindung der Aktivierungsenergie für die Niederschlagsbildung bei.
- Die Keimbildungshäufigkeit ω ist der relativen Übersättigung $\frac{c_r - c_\infty}{c_\infty}$ proportional:

$$\omega = K' \cdot \frac{c_r - c_\infty}{c_\infty}$$

- | c_r , Löslichkeit des kleinen Kristalls mit Radius r | c_∞ , Löslichkeit des makroskopischen Kristalls
- | $c_r - c_\infty$, absolute Übersättigung

Durch kleine Übersättigungen, die bei größeren Löslichkeiten c_∞ vorkommen, wird die Keimbildungsarbeit größer. Damit wird die Keimbildungshäufigkeit kleiner. Das begünstigt das Wachsen einmal gebildeter Keime zu größeren Kristallen, da wenig neue Keime hinzukommen. Bei geringer Löslichkeit ist dagegen die Möglichkeit zur Einstellung größerer Übersättigungen gegeben. Diese führt zur Verkleinerung der Keimbildungsarbeit und damit zu einer Erhöhung der Keimbildungshäufigkeit. Somit treten sehr viele kleine Kristalle auf.

Beispiel: Fällung von BaSO_4 aus neutraler Lösung

Es bildet sich ein sehr feinkörniger, schwer filtrierbarer Niederschlag. Im sauren Bereich ($\text{pH} < 1$) ist die Löslichkeit von BaSO_4 infolge der Bildung von HSO_4^- -Ionen größer; daher wird die Abscheidung größerer Teilchen begünstigt.

Unter **Kristallwachstum** versteht man die Vergrößerung der spontan gebildeten Keime. Es bestimmt vorwiegend die Form des Niederschlags. Hängt die Geschwindigkeit v des Kristallwachstums von der Diffusionsgeschwindigkeit ab, dann ist sie der absoluten Übersättigung proportional:

$$v = K'' \cdot (c_r - c_\infty)$$

An der Kristalloberfläche herrscht infolge der Abscheidung der Bausteine die Konzentration c_∞ der gesättigten Lösung. Dagegen ist die Konzentration im Inneren der Lösung c_r durch die Übersättigung gegeben. Bedingt durch den Konzentrationsunterschied tritt Diffusion in Richtung zum Kristall ein.

Fremde in der Lösung befindliche kapillaraktive Stoffe hemmen das Kristallwachstum. Durch Adsorption an den frischen Kristallflächen blockieren sie die aktiven Stellen des Kristalls. Die Eigenionen werden deshalb langsamer an energetisch ungünstigeren Stellen eingebaut. Wegen der fortdauernden Übersättigung entstehen weitere, langsam wachsende Kristalle.

Dabei werden Anzahl, Größe und Gestalt von Niederschlagsteilchen in der Hauptsache von folgenden Faktoren bestimmt:

- Die **relative Übersättigung** $(c_r - c_\infty)/c_\infty$ steuert die Geschwindigkeit der Keimbildung. Die **absolute Übersättigung** $c_r - c_\infty$ bestimmt in den meisten Fällen die Geschwindigkeit des Kristallwachstums. Hiermit steht die allgemeine Erscheinung in Zusammenhang, dass ein Niederschlag umso feiner ausfällt, je schwerer löslich er ist. Beim Zusammengeben der ionischen Komponenten tritt eine große relative Übersättigung auf, wodurch sehr viele Kristallkeime entstehen, die nur langsam wachsen.
- Die Gegenwart **kapillaraktiver Stoffe** hat Einfluss auf die Morphologie der Niederschläge. Sind fein verteilte oder gar kolloide Abscheidungen erwünscht, so versetzt man die Lösung vor der Fällung mit kapillaraktiven Stoffen (z. B. Dextrin).
- **Relative Löslichkeitserhöhung und Oberflächenspannung** des Niederschlags entscheiden über die Möglichkeit der Umkristallisation.
 - Bei einem gegebenen Niederschlag ist die relative Löslichkeitserhöhung umso größer, je kleiner der Radius der Teilchen ist.
 - Bei gleicher Teilchengröße ist die relative Löslichkeitserhöhung bei verschiedenen Stoffen umso höher, je größer die Oberflächenspannung ihrer Niederschläge ist.

BaSO_4 ($K_L = 10^{-10}$) und AgCl ($K_L = 10^{-9,96}$) besitzen etwa die gleiche molare Löslichkeit. Hinsichtlich ihrer Oberflächenspannung unterscheiden sie sich aber beträchtlich. So nimmt für BaSO_4 wegen seiner hohen Oberflächenspannung die Löslichkeit im Bereich kleiner Kristalle mit abnehmendem Radius stark zu. Dies bewirkt das schnelle Umkristallisieren der kleineren und Wachstum der größeren Teilchen und führt so zu einem Niederschlag, der aus gut entwickelten Kristallaggregaten besteht. Dagegen ist die Löslichkeitserhöhung für AgCl unbedeutend, sodass sich die Löslichkeit der kleineren und

größeren Teilchen kaum unterscheidet. Es tritt keine Umkristallisation ein und es scheidet sich stets ein koagulierter Kolloidniederschlag aus. Schwer lösliche Niederschläge oder solche mit kleiner Oberflächenspannung neigen demnach zur Abscheidung in kolloidaler Form.

Üblicherweise beziehen sich Löslichkeitsangaben auf gröbere Teilchen. Bei genauen Löslichkeitswerten muss angegeben werden, für Teilchen welcher Größe die Lösung gesättigt ist.

Eine andere Erscheinung tritt bei der Fällung von Hydroxiden stark hydratisierter Kationen auf, die einen Teil des Hydratwassers gelartig in einen amorphen voluminösen Niederschlag einbauen. Durch **Alterung** wird das Wasser nach und nach abgegeben, wobei parallel eine Schrumpfung und Verringerung der Löslichkeit auftritt (Kolloidchemie, ▶ Kap. 10.5).

Keimbildung, Kristallwachstum und Alterung werden bei Temperaturerhöhung durch Steigerung der Beweglichkeit der Ionen und Moleküle beschleunigt. Aus diesem Grund ist oft das Fällen aus heißer Lösung vorteilhaft.

2.5.3 Kristallsysteme

Die unterschiedlichen makroskopischen Formen der Kristalle gehen auf die verschiedenen Anordnungen der Ionen in einem Ionenkristall oder der Moleküle in einem Molekülkristall zurück. Es lässt sich eine kleinste Einheit postulieren, durch deren Aneinanderreihen in den drei Raumrichtungen der ganze Kristall entsteht. Diese kleinste Einheit nennt man Elementarzelle. Sie ist durch die Anordnung der Atome und die Symmetrieoperationen sowie durch ihre Gitterkonstanten a , b , c , α , β und γ charakterisiert. Je nach Zugehörigkeit zu einer der sechs Kristallfamilien oder der sieben Kristallsysteme kristallisieren die Verbindungen im kubischen, hexagonalen, trigonalen, tetragonalen, orthorhombischen, monoklinen oder triklinen Kristallsystem. Die einzelnen Kristallsysteme sind über ihre Symmetrie und damit über die Gitterkonstanten definiert (▣ Tab. 2.1). Dabei ist zu beachten, dass im trigonalen Kristallsystem zwei Aufstellungsvarianten mit verschiedenen Gitterkonstanten gewählt werden können, nämlich neben der zentriert hexagonalen noch die primitiv rhomboedrische Aufstellung.

Kristallsysteme	Gitterkonstanten	
1 Kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
2 Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
3 Trigonal bzw. rhomboedrisch	$a = b \neq c$ $a = b = c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
4 Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
5 Orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
6 Monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
7 Triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

▣ **Tab. 2.1** Die sieben Kristallsysteme

Für NaCl kann man sagen: Es kristallisiert kubisch mit der Gitterkonstante $a = 510 \text{ pm}$. Natürlich benötigt man zusätzlich noch die Koordinaten der Atome in der Elementarzelle und die Symmetrieeinformation (Raumgruppe), um die vollständige Struktur zu konstruieren.

2.6 Löslichkeit und chemische Bindung

Das Löslichkeitsverhalten der Stoffe lässt sich zum Teil aus der Art ihrer chemischen Bindung ableiten. Die Bindungsstärke, die Verteilung der Ladungen und ihre gegenseitige Abschirmung in Molekülen sowie die Polarisierung der äußeren Elektronenhüllen der Ionen und die Wechselwirkung der Ionen mit den Lösemittelmolekülen sind von Bedeutung.

Nach dem Coulomb'schen Gesetz (► Kap. 1.4.1) sollte die Löslichkeit von Salzen innerhalb einer Gruppe des PSE mit steigender Ordnungszahl zunehmen, da der Ionenradius bei gleich bleibender Ionenladung anwächst und somit die Stärke der Ionenbindung und damit die Gitterenergie durch Vergrößerung des Abstands r geringer werden. Tatsächlich ist aber ein solcher Gang relativ selten, da noch weitere Effekte wie die Hydratisierung und die Polarisierbarkeit der Ionen (s. u.) wirksam sind. Beispiele für den Einfluss der Ionengröße zeigt □ Tab. 2.2.

2.6.1 Löslichkeit aufgrund der Hydratisierung

Die Ionen werden während des Auflöseprozesses je nach Ladung und Größe von einer mehr oder weniger großen Sphäre von Lösemittelmolekülen umgeben. In Wasser als Lösemittel umgeben sich kleine Kationen und Kationen mit großer Ladung meist mit einer inneren Sphäre von 4 oder 6 Wassermolekülen, d. h. sie werden hydratisiert (► Kap. 2.2). Anionen sind fast immer schwächer hydratisiert. Stabilität und Umfang der Hydrathülle nimmt innerhalb einer Gruppe des PSE mit wachsender Ordnungszahl ab, da aufgrund der zunehmenden Größe der Ionen die Bindung zu den Wasserdipolen schwächer wird. Dadurch vermindert sich die Abschirmung der Ionen und somit auch die Löslichkeit. Beispiele für den Einfluss der Hydratisierung auf die Löslichkeit zeigt □ Tab. 2.3.

Ähnlich verhalten sich auch die Bromide, Iodide und Nitrate dieser Kationen. Weitere Beispiele sind die Halogenide der Kationen Zn^{2+} , Cd^{2+} und Hg^{2+} .

□ **Tab. 2.2** Beispiele für den Einfluss der Ionengröße auf die Löslichkeit in mol/l

LiF	NaF	KF	Li_2CO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$
0,10	1,0	11,6	0,18	2,0	6,0
CaF_2	SrF_2	BaF_2	KCl	RbCl	CsCl
$1,9 \cdot 10^{-4}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	4,0	5,7	7,5

▣ **Tab. 2.3** Einfluss der Hydratisierung auf Löslichkeit in mol/L

LiCl	NaCl	KCl	CaCl ₂ · 6 H ₂ O	SrCl ₂ · 6 H ₂ O	BaCl ₂ · 2 H ₂ O
13,9	5,4	4,0	5,5	3,1	1,6
Li ₂ SO ₄ · H ₂ O	Na ₂ SO ₄ · 10 H ₂ O	K ₂ SO ₄	CaSO ₄ · 2 H ₂ O	SrSO ₄	BaSO ₄
2,9	1,3	0,63	1,5 · 10 ⁻²	6,2 · 10 ⁻⁴	1,0 · 10 ⁻⁵

2.6.2 Einfluss der Polarisierung der Elektronenhülle auf die Löslichkeit

Einfache Anionen wie Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, O²⁻ und S²⁻ besitzen durch die negative Überschussladung eine ausgedehnte Elektronenhülle, die durch die Kationenladung stark deformiert und damit polarisiert werden kann, wobei die Schwerpunkte der positiven Kernladung und der negativ geladenen Elektronenhülle auseinanderrücken, sodass ein Dipol entsteht. Symmetrisch gebaute, komplexe Anionen wie ClO₄⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻ sind dagegen kaum polarisierbar. Auch die kleineren und härteren Elektronenhüllen der Kationen können durch die Anionen nur in geringem Umfang polarisiert werden.

Die durch die Polarisierung induzierten Dipole bewirken zusätzliche Bindungskräfte, sodass eine Übergangsbindung zwischen Ionen- und Atombindung resultiert (► Kap. 1.4.4). Bei starker Polarisierung beobachtet man eine Verminderung der Löslichkeit (in mol/L) und eine Farbvertiefung (▣ Tab. 2.4).

Bei den drei ersten Beispielen wächst die Anionengröße und damit die Polarisierbarkeit in der Reihenfolge Cl⁻, Br⁻, I⁻. Bei den letzten Beispielen kommt zur großen Polarisierbarkeit des Sulfidions zusätzlich die wachsende Polarisierbarkeit der Kationen hinzu, sodass ein weitgehender Übergang zur Atombindung vorliegt.

Gleichartige Reihen findet man auch bei den Halogeniden von Cu⁺, Tl⁺, Hg₂²⁺, Hg²⁺ und Pb²⁺. Die zunehmende Polarisierbarkeit der Ionen wirkt sich genauso wie ihre abnehmende Neigung zur Hydratisierung auf die Verminderung der Löslichkeit aus. Der Einfluss der Polarisierbarkeit ist aber viel stärker, sodass entsprechende Verbindungen aus stark polarisierbaren Ionen stets sehr viel schwerer löslich sind. Schwerlöslichkeit und Farbvertiefung dieser Verbindungstypen sind Eigenschaften, die ihre ausgedehnte Verwendung in der analytischen Chemie verständlich machen.

▣ **Tab. 2.4** Einfluss der Polarisierung auf die Löslichkeit in mol/L und Farbe

AgCl	AgBr	AgI	ZnS	CdS	HgS
1,4 · 10 ⁻⁵	8,1 · 10 ⁻⁷	1,1 · 10 ⁻⁸	7,1 · 10 ⁻⁵	9,0 · 10 ⁻⁶	5,4 · 10 ⁻⁸
Weiß	Hellgelb	Gelb	Weiß	Gelb	Schwarz

Allgemeine Regeln zur Löslichkeit von Salzen

Die wichtigsten anorganischen Salze lassen sich grob qualitativ in leicht und schwer löslich einteilen.

Zu den leicht löslichen Salzen gehören: Fluoride, Chloride, Bromide, Iodide, Nitrate, Perchlorate, Acetate und Sulfate

Ausnahmen sind: Fluoride von Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} und Pb^{2+} ; Halogenide (außer Fluoride) von Cu^+ , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Tl^+ und Pb^{2+} ; Perchlorate von NH_4^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ sowie Sulfate von Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} und Pb^{2+}

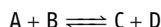
Zu den schwer löslichen Salzen gehören: Oxide, Hydroxide, Carbonate, Cyanide, Sulfide, Oxalate und Phosphate

Ausnahmen sind: Oxide, Hydroxide, Cyanide und Sulfide der Alkalielemente einschließlich NH_4^+ und der Erdalkalielemente (ausschließlich der Sulfide) sowie die Carbonate, Oxalate und Phosphate der Alkalielemente und von NH_4^+

3 Chemisches Gleichgewicht – Massenwirkungsgesetz

Massenwirkungsgesetz ... 53 | Massenwirkungsgesetz und Ionenlehre ... 58

Die meisten chemischen Reaktionen verlaufen nicht quantitativ. Vielmehr stellt sich mit der Zeit ein Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion ein:



Als Beispiele seien folgende Gleichgewichte genannt:

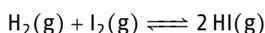
- a) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- b) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5(\text{O})\text{OCCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
(Verseifung \rightleftharpoons Esterbildung)
- c) $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$
- d) $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$
(Haber-Bosch-Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus der Luft)
- e) $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$
(wichtig für die Schwefelsäureherstellung nach dem Kontaktverfahren)

Die Lage des Gleichgewichts ist dabei abhängig von den Konzentrationen der Reaktionspartner bzw. vom Partialdruck bei Gasen sowie von der Temperatur. In vielen Fällen ist die Einstellung des Gleichgewichts gehemmt, sodass es bei Zimmertemperatur in endlicher Zeit nicht erreicht wird (z. B. bei d) und e)).

Eine quantitative Angabe der Lage des Gleichgewichts ist mithilfe des Massenwirkungsgesetzes möglich. Der Name Massenwirkungsgesetz leitet sich von der Bezeichnung „wirksame Masse“ ab, die früher an Stelle des Konzentrationsbegriffs verwendet wurde.

3.1 Massenwirkungsgesetz

Das Massenwirkungsgesetz (MWG) wurde erstmals 1867 von *Guldberg* und *Waage* formuliert. 1879 nahm *Bodenstein* eine experimentelle Überprüfung anhand des Iod-Wasserstoff-Gleichgewichts vor.



Das chemische Gleichgewicht ist ein dynamisches Gleichgewicht. Es ist dann erreicht, wenn die Geschwindigkeit der Bildungs- oder Hinreaktion gleich der Geschwindigkeit der Zerfalls- oder Rückreaktion ist:

$$v_h = v_r$$

Geschwindigkeit der HI-Bildung Eine chemische Reaktion setzt voraus, dass die Reaktionspartner (auch Ausgangsstoffe oder Edukte genannt) zusammenstoßen. Die Anzahl der Zusammenstöße und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Stoffmengenkonzentration bzw. vom Partialdruck der Reaktionspartner abhängig. Im vorliegenden Fall ergibt sich somit für die Geschwindigkeit v_h der Hinreaktion:

$$v_h = k_h \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2}$$

k_h ist die Geschwindigkeitskonstante, die zugleich etwas über die Erfolgsquote der Zusammenstöße aussagt.

Geschwindigkeit des HI-Zerfalls Analog gilt für die Geschwindigkeit v_r der Rückreaktion, dass sie von der Konzentration der Reaktionsprodukte abhängt. Da HI mit zwei Molekülen an der Zerfallsreaktion teilnimmt, geht seine Konzentration im Quadrat ein:

$$v_r = k_r \cdot c_{HI} \cdot c_{HI} = k_r \cdot c_{HI}^2$$

Am Anfang der Reaktion ist die Geschwindigkeit der Rückreaktion null, da noch keine HI-Moleküle vorliegen. Sie steigt in dem Maße an, wie die Konzentration an HI zunimmt. Da mit der Bildung von HI die Konzentration von H_2 und I_2 abnimmt, nimmt auch die Geschwindigkeit der Bildungsreaktion ab. Im chemischen Gleichgewicht ist dann die Geschwindigkeit der Hinreaktion gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion.

Chemisches Gleichgewicht Geschwindigkeit von Hin- und Rückreaktion ist gleich. Es gilt:

$$k_h \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2} = k_r \cdot c_{HI}^2$$

Da sowohl k_h als auch k_r Konstanten sind, kann man sie zu einer gemeinsamen Konstante, der **Gleichgewichtskonstante** K_c , zusammenfassen:

$$\frac{c_{HI}^2}{c_{H_2} \cdot c_{I_2}} = \frac{k_h}{k_r} = K_c$$

Für eine allgemeine Reaktion



lautet dann das MWG:

$$\frac{c_D^m \cdot c_E^n \cdot c_F^o}{c_A^x \cdot c_B^y \cdot c_C^z} = K_c$$

Dabei schreibt man konventionsgemäß das Produkt der Konzentrationen der Reaktionsprodukte in den Zähler und das Produkt der Konzentrationen der Edukte in den Nenner. Nimmt ein Reaktionspartner mit mehreren Molekülen an der Reaktion teil, so ist deren Anzahl bei der mathematischen Formulierung des MWG als Potenz einzusetzen. Die

Konzentrationen müssen dabei in vergleichbaren Dimensionen angegeben werden (z. B. mol/L). Bei Gasreaktionen können die Konzentrationen auch durch die Partialdrücke ($p_i = c_i RT$) ersetzt werden.

$$\frac{p_D^m \cdot p_E^n \cdot p_F^o}{p_A^x \cdot p_B^y \cdot p_C^z} = K_p$$

Häufig wird anstelle der Gleichgewichtskonstante ihr negativer dekadischer Logarithmus, der pK -Wert, angegeben.

$$pK_c = -\log K_c$$

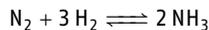
Die Geschwindigkeitskonstanten k_h und k_r und damit auch die Gleichgewichtskonstante K_c sind temperaturabhängig. Angaben von Gleichgewichtskonstanten gelten daher immer nur für eine bestimmte Temperatur und man nennt aus diesem Grund das Massenwirkungsgesetz auch **Reaktionsisotherme**.

3.1.1 Veränderung der Gleichgewichtslage: Das Prinzip von *Le Chatelier*

- **MERKE** *Le Chatelier* formulierte 1884 das Prinzip des kleinsten Zwangs. Danach weicht ein im Gleichgewicht befindliches System einem Zwang aus, indem es eine neue Gleichgewichtslage einstellt, bei der dieser Zwang vermindert ist.

Ein Zwang kann durch die Parameter Stoffmengenkonzentration, Gesamtdruck und Temperatur bewirkt werden:

- **Änderung der Stoffmengenkonzentration oder der Partialdrücke der Reaktionspartner:** Wenn man bei der oben als Beispiel gewählten Reaktion von Wasserstoff mit Iod die Stoffmengenkonzentration oder den Partialdruck eines Edukts erhöht, so wird mehr HI gebildet, bis das Gleichgewicht entsprechend K_c bzw. K_p wieder eingestellt ist. Auch kann man durch Entfernen von HI aus dem Gleichgewicht dieses unter Verbrauch von Wasserstoff und Iod nach rechts verschieben und so eine praktisch quantitative Ausbeute erreichen.
- **Änderung des Gesamtdrucks:** Bei Gasreaktionen, bei denen die Anzahl der Eduktmoleküle von der Anzahl an Produktmolekülen verschieden ist, beeinflusst eine Veränderung des Drucks die Lage des Gleichgewichts. So werden z. B. bei der Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff aus vier Eduktmolekülen zwei Produktmoleküle gebildet:



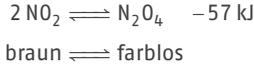
Wenn die Reaktion in einem geschlossenen System abläuft, so vermindert sich der Druck. Erhöht man den Druck, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, da es so dem Druck ausweichen kann.

- **Änderung der Temperatur:** Bei der zuvor besprochenen Änderung der Konzentration und des Drucks verschiebt sich die Gleichgewichtslage, die Gleichgewichtskonstante bleibt jedoch unverändert. Bei Änderung der Temperatur ändert sich auch die Gleichgewichtskonstante, und zwar in der Weise, dass bei einer Temperaturerhöhung die Reaktion in Richtung des Wärmeverbrauchs abläuft. Das heißt, dass sich das Gleichgewicht einer exothermen Reaktion bei Temperaturerhöhung in Richtung der Edukte

verschiebt, während bei einer endothermen Reaktion die Temperaturerhöhung eine Verschiebung zu den Produkten bewirkt.

Versuch: $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gleichgewicht

An der Farbintensität lässt sich die Gleichgewichtsverschiebung in Abhängigkeit von der Temperatur leicht beobachten.



Hierzu vergleicht man die Farben einer in eine Ampulle eingeschlossenen Probe bei folgenden Temperaturen: a) 0°C (Eiskühlung), b) 20°C (Zimmertemperatur) und c) 100°C (Wasserbad). Die auf 100°C erwärmte Probe zeigt eine tiefbraune Farbe. Es liegen ca. 89 % NO_2 vor. Bei 0°C ist die Probe schwach hellbraun, da weniger als 20 % des N_2O_4 in NO_2 gespalten sind.

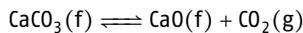
3.1.2 Heterogene Gleichgewichte

Das Massenwirkungsgesetz gilt in der oben dargelegten Form nur für homogene, d. h. nur aus einer einzigen Phase bestehende Systeme (Gasphase oder Lösungsphase).

Für heterogene Gleichgewichte, wie z. B. die Systeme Gasphase – feste Phase oder Lösung – feste Phase, bei denen die Reaktionsteilnehmer in verschiedenen Phasen vorliegen, erhält man andere, meist einfachere Zusammenhänge.

Gleichgewicht: fest – gasförmig

Feste Stoffe haben bei gegebener Temperatur einen konstanten Dampfdruck. Bei heterogenen Gleichgewichten werden die Partialdrücke der Feststoffe daher mit in die Gleichgewichtskonstante K_p einbezogen. Für die Zersetzungsreaktion von CaCO_3 :



gilt daher, dass sich die Gleichgewichtskonstante aus dem Partialdruck des CO_2 im Gleichgewichtszustand ergibt. Somit stellt sich im Gleichgewicht ein nur von der Temperatur abhängiger, definierter CO_2 -Partialdruck ein.

Bei der Reduktion von Fe_2O_3 mit Wasserstoff stellt sich im Gleichgewicht entsprechend ein konstantes Verhältnis von Wasserdampf- und Wasserstoffdruck ein:



$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^3}{p_{\text{H}_2}^3} = K_p$$

Bei heterogenen Reaktionen kommt es also für das Gleichgewicht nicht auf die Menge der festen Reaktionsteilnehmer an, sondern nur darauf, dass sie zugegen sind.

Gleichgewicht: Lösung – feste Phase

Wenn ein fester Bodenkörper vorhanden ist, ist die darüber stehende Lösung im Gleichgewichtszustand bezüglich dieses Stoffes gesättigt und die Konzentration ist konstant. Somit gilt für Gleichgewichte im System Lösung – feste Phase eine analoge Betrachtung wie oben. Dies führt u. a. zur Herleitung des Löslichkeitsprodukts (► Kap. 5.1).

Katalyse

Ein **Katalysator** beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichts, ohne die Lage des Gleichgewichts oder die Gleichgewichtskonstante zu beeinflussen. Tritt der Katalysator im System der Reaktionspartner in gleicher Phase auf, d. h., wenn Reaktionspartner und Katalysator z. B. gelöst sind oder in der Gasphase vorliegen, dann spricht man von einer **homogenen Katalyse**. Im Unterschied dazu liegt eine **heterogene Katalyse** vor, wenn Reaktanden und Katalysator in unterschiedlicher Phase auftreten.

Stoffe, die Reaktionen verlangsamen oder verhindern, nennt man „Antikatalysatoren“ oder **Inhibitoren**.

Bei vielen Gleichgewichtsreaktionen ist die Einstellung des Gleichgewichts behindert, da eine hohe **Aktivierungsenergie** überwunden werden muss. Man kann sich die Verhältnisse am Beispiel der Reaktion von H_2 mit I_2 zu 2HI veranschaulichen. Die Bildung von HI bedeutet, dass die H-H - und I-I -Bindung gespalten werden müssen. Beim Zusammenstoß von H_2 mit I_2 bildet sich ein kurzlebiger, energiereicher Übergangszustand, in dem die H-H - und die I-I -Bindung gelockert und die H-I -Bindungen partiell vorgebildet sind. Die Aktivierungsenergie ist dabei die Differenz zwischen der Energie der Edukte und der Energie des Übergangszustands. Eine besonders hohe Aktivierungsenergie beobachtet man beispielsweise bei der Reaktion von N_2 mit H_2 zu NH_3 , da die $\text{N}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung sehr stabil ist.

Ein **Katalysator erniedrigt die Aktivierungsenergie**, da er einen energieärmeren Übergangszustand bewirkt. Er erleichtert damit die Reaktion und die Einstellung des Gleichgewichts. Der Mechanismus von katalysierten Reaktionen ist in vielen Fällen nicht geklärt. Folgende Reaktionswege sind möglich:

- Bei der homogenen Katalyse kann man die Bildung eines aktivierten Komplexes aus den Ausgangsstoffen und dem Katalysator in Form eines kurzlebigen, nicht isolierbaren **Übergangszustands** oder einer in günstigen Fällen fassbaren **reaktiven Zwischenstufe** annehmen.
- Bei der heterogenen Katalyse verläuft die Reaktion über eine Adsorption der Reaktanden am Feststoffkatalysator. Dabei werden die Bindungen im Molekül mindestens eines der Reaktionspartner gelockert.

Katalysatoren wirken oft sehr selektiv, sodass sich aus dem gleichen Eduktgemisch je nach Katalysator verschiedene Produkte bilden können. So gibt beispielsweise ein Gemisch aus CO und H_2 entweder Methan, Methanol, Benzin oder höhere Alkohole.

Katalysatoren besitzen eine große Bedeutung auf allen Gebieten der chemischen Synthese und bei biologischen Lebensvorgängen. Vermag ein Stoff als selektiver Katalysator zu wirken, so ist in dieser Eigenschaft ein besonders empfindlicher qualitativer Nachweis für ihn begründet: z. B. Zerfall von KClO_3 mit MnO_2 als Katalysator (► Nachweis [35](#)); Zerfall von H_2O_2 durch MnO_2 oder $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ als Katalysator (► Nachweis [75](#)); Iod-Azid-Reaktion, Katalyse durch S^{2-} (► Nachweis [93](#)) sowie Chemolumineszenz bei Oxidation von Luminol mit H_2O_2 , katalysiert durch Cu(II) oder Fe(III) (► Nachweis [82](#)).

In gewissen Fällen wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die bei der Umsetzung gebildeten Produkte katalytisch beeinflusst. Man spricht dann von **Autokatalyse**. Ein Beispiel hierfür ist die Zersetzung von MnO_4^- in MnO_2 und O_2 in Gegenwart von MnO_2 .

Versuch: Umsetzung von MnO_4^- mit $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ in H_2SO_4 -saurer Lösung

Zwei Proben von je 10 mL 0,002 mol/L KMnO_4 -Lösung werden mit 1 mL konz. H_2SO_4 angesäuert und auf 40 °C erwärmt. Zu einer Probe wird eine Spatelspitze MnSO_4 und gleichzeitig in beide 3 mL 0,05 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung gegeben. Die Mn^{2+} -haltige Lösung wird sofort farblos, während sich die zweite erst nach kurzer Zeit, wenn sich Mn^{2+} -Ionen gebildet haben, entfärbt.

Die gebildeten Mn^{2+} -Ionen wirken stark reaktionsbeschleunigend (► Nachweis [188](#) und ► Nachweis [422](#)).

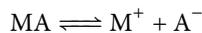
3.2 Massenwirkungsgesetz und Ionenlehre

Das MWG kann auch auf Ionenreaktionen angewandt werden. Neben den allgemeinen Bedingungen des chemischen Gleichgewichts sind jedoch zusätzlich die elektrostatischen Anziehungskräfte zu berücksichtigen.

Die Dissoziation eines Elektrolyten (► Kap. 2.3) in einer Lösung ist abhängig von der Art des Elektrolyten, der Art des Lösemittels und der Konzentration der Lösung. Man unterscheidet zwischen **starken Elektrolyten**, die in wässriger Lösung bei weitgehend beliebiger Konzentration praktisch vollständig in Ionen dissoziiert sind, und **schwachen Elektrolyten**, die in wässriger Lösung nur teilweise in Form von Ionen vorliegen. Das MWG ist exakt nur auf schwache Elektrolyte und verdünnte Lösungen anwendbar.

3.2.1 Schwache Elektrolyte: Dissoziationskonstante und Dissoziationsgrad

Die Dissoziation eines schwachen Elektrolyten ist eine Gleichgewichtsreaktion. Für einen 1 : 1-Elektrolyten MA gilt:



Beim Ansatz des MWG ergibt sich die **Dissoziationskonstante** K_c :

$$\frac{c_{\text{M}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{MA}}} = K_c \quad (\text{A})$$

Der **Dissoziationsgrad** α ist definiert als der Quotient der Stoffmenge x in Mol, die in Ionen dissoziiert ist, zur gesamten gelösten Stoffmenge a in Mol.

$$\alpha = \frac{x}{a}$$

Das **Ostwald'sche Verdünnungsgesetz** (1889) gibt den Zusammenhang zwischen α und K_c wieder.

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c_0 = K_c \quad (\text{mol/L})$$

Man erhält es, indem man wie folgt in das MWG Gleichung (A) einsetzt:

$$\begin{aligned}
 V &= \text{Volumen Lösung (L)} \\
 \frac{a}{V} &= c_0 = \text{Gesamtkonzentration (mol/L)} \\
 c_{M^+} = c_{A^-} &= \frac{x}{V} = \frac{\alpha \cdot a}{V} = \alpha \cdot c_0 \\
 c_{MA} &= \frac{a - \alpha \cdot a}{V} = c_0 - \alpha \cdot c_0 \\
 \frac{(\alpha \cdot c_0)(\alpha \cdot c_0)}{c_0 - \alpha \cdot c_0} &= \frac{(\alpha \cdot c_0)^2}{c_0 - \alpha \cdot c_0} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c_0 = K_c \text{ (mol/L)}
 \end{aligned}$$

Für schwache Elektrolyte mit $\alpha \ll 1$ gilt:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{c_0}}$$

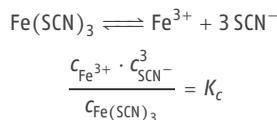
Beim Verdünnen und mit steigender Temperatur nimmt der Dissoziationsgrad α zu. Bei unendlicher Verdünnung nähert sich α dem Wert 1. Beispielsweise sind bei Zimmertemperatur in 1 mol/L CH_3COOH 0,4 %, in 0,1 mol/L dagegen 1,3 % der Moleküle dissoziiert.

Versuch: Änderung des Dissoziationsgrads

Durch Verdünnen oder Zusatz gleichioniger Salze

a) Bei Zugabe einiger Tropfen FeCl_3 -Lösung zu wenig NH_4SCN -Lösung entsteht eine blutrote Farbe von undissoziiertem $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Durch Verdünnen mit Wasser verblasst die rote Farbe und geht in Gelb über, da durch Verdünnen die Dissoziation in die weitgehend farblosen Ionen verstärkt wird.

b) Eine $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Lösung wird mit Wasser soweit verdünnt, dass gerade die rote Farbe verschwindet. Bei Zugabe von Fe^{3+} oder SCN^- tritt die rote Farbe wieder auf.



Durch Erwärmen

Eine $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ -Lösung wird erwärmt. Durch die stärkere Dissoziation verliert sich die rote Farbe. Beim Abkühlen tritt sie wieder auf.

3.2.2 Starke Elektrolyte: Aktivitäten und Ionenstärke

Nach *Debye* und *Hückel* (1913) sind alle starken Elektrolyte in wässriger Lösung auch bei höherer Konzentration in Ionen dissoziiert. Die verschieden geladenen Ionen beeinflussen sich jedoch gegenseitig. Um jedes Kation bildet sich eine Ansammlung von Anionen und umgekehrt. Dieser Effekt nimmt mit steigender Elektrolytkonzentration zu.

Die meisten leicht löslichen Salze sind in wässriger Lösung starke Elektrolyte. Ausnahmen bilden HgCl_2 und $\text{Hg}(\text{CN})_2$, die überwiegend als Moleküle in Lösung gehen.

Bei der Ableitung des MWG wurde die Wechselwirkung zwischen den Ionen nicht berücksichtigt. Diese wirkt sich so aus, als wäre die Anzahl der dissoziierten Teilchen

geringer. Im MWG führt man daher Korrekturfaktoren f , die **Aktivitätskoeffizienten** ein, mit denen man die Stoffmengenkonzentrationen c multipliziert. Man erhält dadurch „effektive Konzentrationen“ oder **Aktivitäten** a .

$$a = f \cdot c$$

Der Messung zugänglich sind nur mittlere Aktivitätskoeffizienten \bar{f} . Sie stellen den geometrischen Mittelwert der Aktivitätskoeffizienten der Kationen und Anionen dar. Für den Elektrolyten $M_m A_n$ gilt:

$$\bar{f} = \sqrt[m+n]{f_M^m \cdot f_A^n}$$

f_M und f_A sind die Aktivitätskoeffizienten der Kationen bzw. Anionen.

Für 1 : 1-Elektrolyte ist demnach:

$$\bar{f} = \sqrt{f_{M^+} \cdot f_{A^-}}$$

Und für die Reaktion $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$ gilt das MWG in der Form:

$$K_a = \frac{a_{M^+} \cdot a_{A^-}}{a_{MA}} = \frac{f_{M^+} \cdot f_{A^-}}{f_{MA}} \cdot \frac{c_{M^+} \cdot c_{A^-}}{c_{MA}}$$

Nimmt man $f_{MA} = 1$ an und verwendet den mittleren Aktivitätskoeffizienten \bar{f} , so ergibt sich:

$$K_a = K_c \cdot \bar{f}^2$$

Der Unterschied zwischen K_c und K_a wächst mit steigender Konzentration. Mit zunehmender Verdünnung nähern sich die Aktivitätskoeffizienten dem Wert 1 und die Aktivität wird gleich der Stoffmengenkonzentration des Elektrolyten.

Der Aktivitätskoeffizient eines bestimmten Ions ist nicht nur eine Funktion der eigenen Konzentration. Vielmehr ist er von der Konzentration aller in der Lösung befindlichen Ionen abhängig. Zur Charakterisierung dieser Gesamtwirkung der Ionen führte *Lewis* den Begriff der **Ionenstärke** I ein:

$$I = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_1^n c_i z_i^2$$

| c Stoffmengenkonzentration der Ionen (mol/L) | z Ionenladungszahl

Beispiel: Berechnung der Ionenstärke

0,01 mol/L KCl-Lösung: $I = (0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 1^2)/2 = 0,01$ mol/L

0,01 mol/L BaCl₂-Lösung: $I = (0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2)/2 = 0,03$ mol/L

0,01 mol/L KCl-Lösung, die 0,01 mol/L BaCl₂ enthält: $I = 0,01 + 0,03 = 0,04$ mol/L

I	f für $z = 1$	f für $z = 2$	f für $z = 3$
0	1	1	1
0,001	0,97	0,87	0,7
0,002	0,95	0,82	0,6
0,005	0,93	0,74	0,5
0,01	0,90	0,66	0,3
0,02	0,87	0,52	0,2
0,05	0,81	0,44	0,1
0,1	0,76	0,33	0,0
0,2	0,70	0,24	0,0

▣ **Tab. 3.1** Aktivitätskoeffizienten in Abhängigkeit von der Ionenstärke und Ionenladung

In verdünnten Lösungen ($I \leq 0,02$ mol/L in Wasser) wird der mittlere Aktivitätskoeffizient nur von der Ionenladung und der Ionenstärke bestimmt:

$$-\lg \bar{f} = 0,5z_M \cdot z_A \sqrt{I}$$

Im mittleren Konzentrationsbereich ($I = 0,02 - 0,25$ mol/L in Wasser) muss bei der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten auch der sogenannte wirksame Durchmesser der Ionen berücksichtigt werden. Der Aktivitätskoeffizient ist also auch von den stofflichen Eigenschaften der Ionen abhängig:

$$-\lg \bar{f} = \frac{0,5z_M \cdot z_A \sqrt{I}}{1 + d \cdot 3,3\sqrt{I}}$$

Dabei ist d der mittlere wirksame Durchmesser der Ionen in Nanometer (etwa 0,3 bis 0,4 nm), I wird in mol/L angegeben.

Für beide Bereiche lässt sich der Aktivitätskoeffizient durch eine Näherungsformel ausdrücken, mit deren Hilfe die in ▣ Tab. 3.1 aufgeführten Aktivitätskoeffizienten berechnet sind.

$$-\lg \bar{f} = \frac{0,5z_M \cdot z_A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

H^+ -Ionen nehmen gegenüber den anderen einfach geladenen Ionen eine Sonderstellung ein, da sie nicht isoliert auftreten, sondern als H_3O^+ vorliegen.

Bei hohen Elektrolytkonzentrationen ($I > 0,25$ mol/L) muss in der obigen Gleichung ein weiteres Korrekturglied berücksichtigt werden. Es kommt zu einem Wiederanstieg der Aktivität mit steigender Ionenstärke, wobei in sehr konzentrierten Lösungen teilweise mittlere Aktivitätskoeffizienten > 1 gefunden werden (▣ Tab. 3.2).

In sehr konzentrierten Lösungen stehen nicht genügend Wassermoleküle zur Verfügung, um eine vollständige Hydrathülle der Ionen auszubilden. Daher besitzen die nur teilweise hydratisierten Ionen eine größere Aktivität.

▣ **Tab. 3.2** Mittlere Aktivitätskoeffizienten bei 25 °C von starken Elektrolyten nach *Latimer*

Elektrolyt	mol in 1000 g Wasser								
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0
HCl	0,966	0,928	0,904	0,830	0,796	0,758	0,809	1,01	1,32
HClO ₄					0,80	0,76	0,81	1,04	1,42
H ₂ SO ₄	0,830	0,639	0,544	0,340	0,265	0,154	0,130	0,124	0,14
NaOH				0,82	0,77	0,69	0,68	0,70	0,77
KOH		0,92	0,90	0,82	0,80	0,73	0,76	0,89	1,08
LiCl	0,963	0,921	0,89	0,82	0,78	0,75	0,76	0,91	1,18
NaCl	0,966	0,929	0,904	0,823	0,780	0,730	0,66	0,67	0,71
KCl	0,965	0,927	0,901	0,815	0,769	0,651	0,606	0,576	0,57
NH ₄ Cl	0,961	0,911	0,88	0,79	0,74	0,62	0,57		
Mg(NO ₃) ₂	0,88	0,77	0,71	0,55	0,51	0,44	0,50	0,69	0,93
Ca(NO ₃) ₂	0,88	0,77	0,71	0,54	0,48	0,38	0,35	0,35	0,37
ZnSO ₄	0,70	0,48	0,39		0,15	0,065	0,045	0,036	0,04
CdSO ₄	0,73	0,50	0,40	0,21	0,17	0,067	0,045	0,035	0,03
Al(NO ₃) ₃					0,20	0,14	0,19	0,45	1,0

3.2.3 Nernst'sches Verteilungsgesetz

Die heute vielfach angewandte Trennung durch Extraktion basiert auf der unterschiedlichen Löslichkeit bestimmter Verbindungen in zwei nicht oder begrenzt mischbaren Lösemitteln. Diesem sogenannten „Ausschüttelungsverfahren“ liegt das Nernst'sche Verteilungsgesetz zugrunde.

Das **Nernst'sche Verteilungsgesetz** (1891) lässt sich in einfacher Weise aus dem Gesetz von *William Henry* (1803) ableiten. Danach ist die Löslichkeit eines Gases bei gegebener Temperatur im Gleichgewicht proportional seinem Druck:

$$c_{(\text{Lösung})} = K \cdot p_{(\text{Gas})}$$

Steht ein gasförmiger Stoff gleichzeitig mit zwei nicht mischbaren Lösemitteln im Gleichgewicht, so gilt:

$$\frac{c_1(\text{Lösung})}{p_{(\text{Gas})}} = K_1 \quad \text{bzw.} \quad \frac{c_2(\text{Lösung})}{p_{(\text{Gas})}} = K_2$$

Der gelöste Stoff verteilt sich demnach auf die beiden Lösemittel nach:

$$\frac{c_1(\text{Lösung})}{c_2(\text{Lösung})} = \frac{K_1}{K_2} = \alpha$$

- **MERKE** Beim Vorliegen eines Gleichgewichts ist der Quotient der Konzentrationen eines sich zwischen zwei Lösemitteln verteilenden Stoffes bei gegebener Temperatur konstant. Die Konstante α wird Verteilungskoeffizient genannt.

Das Gesetz ist in dieser Form jedoch nur dann erfüllt, wenn der Stoff in beiden Phasen den gleichen Molekularzustand besitzt.

Die **praktische Bedeutung des Nernst'schen Verteilungsgesetzes** für die Stofftrennung durch Ausschütteln möge ein Zahlenbeispiel verdeutlichen:

1 Mol eines Stoffes verteilt sich zwischen 1 L einer leichteren Oberphase und 1 L einer schweren Unterphase im Verhältnis 9 : 1 ($\alpha = 9$). Demnach sind im Gleichgewicht in der Oberphase 0,9 mol/L, in der Unterphase 0,1 mol/L enthalten. Verdoppelt man das Volumen der Oberphase auf 2 L, so muss das Verhältnis der Konzentrationen erhalten bleiben. Die Konzentration der Unterphase nimmt um x mol/L ab und in der Oberphase erhöht sich die durch Verdoppeln des Volumens auf 0,45 mol/L gesunkene Konzentration um $x/2$. Man erhält:

$$\left(0,45 + \frac{x}{2}\right) : (0,1 - x) = 9 : 1, \quad x = 0,0474 \text{ mol/L}$$

In der Unterphase befinden sich jetzt 0,0526 mol/L, in der Oberphase 0,4737 mol/L. Statt das Volumen der Oberphase zu verdoppeln, ist es daher günstiger, nach Abtrennung der Unterphase erneut mit dem gleichen Volumen von 1 L auszuschütteln. Sind beim ersten Extraktionsprozess 0,9 mol/L aus der Unterphase entfernt worden, so werden beim zweiten 0,09 mol in die Oberphase überführt. Am Ende hat man bei gleichem Gesamtvolumen an Oberphase die Konzentration in der Unterphase auf 0,01 mol/L im Vergleich zu 0,0526 mol/L reduziert.

Bei der Stoffverteilung zwischen zwei Lösemitteln ergeben mehrere Einzelarbeitsgänge mit kleinen Volumina ein besseres Ergebnis als eine einmalige Extraktion mit einem großen Volumen.

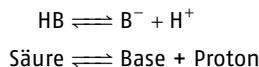
4 Säuren und Basen

Definition nach *Brønsted* ... 65 | Definition nach *Lewis* ... 66 | Schwache Säuren und Basen: Säurekonstante, Basenkonstante ... 67 | Wasserstoffionenkonzentration und pH-Wert ... 68 | *pK*-Werte von Säuren und Basen ... 70 | Hydrolyse ... 74 | Pufferlösungen ... 77 | Ausgewählte Säuren und Basen ... 79

4.1 Definition nach *Brønsted*

- **MERKE** Nach der heute üblichen Definition von Säuren und Basen nach *J. N. Brønsted* (1879–1947) wird als Säure ein Stoff bezeichnet, der Protonen abgeben kann (Protonendonator). Eine Base ist ein Stoff, der Protonen aufnimmt (Protonenakzeptor).

Wenn eine Säure ein Proton abgibt, bleibt ein Säurerest zurück, der seinerseits eine Base ist, da er unter Rückbildung der Säure auch wieder ein Proton aufnehmen kann. Eine Säure und eine Base, die auf diese Weise verknüpft sind, werden als **korrespondierendes** oder **konjugiertes Säure-Base-Paar** bezeichnet; man spricht von der mit der Säure korrespondierenden oder konjugierten Base:

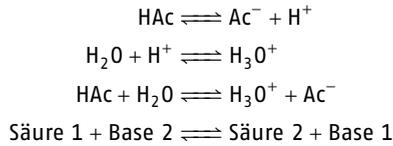


Da es sich bei einem Proton lediglich um einen H-Atomkern ohne Elektronenhülle handelt, können Protonen in Lösungen oder anderen kondensierten Phasen nicht isoliert auftreten. Dies bedeutet, dass eine Säure nur dann ein Proton abgeben kann, wenn eine Base vorhanden ist, die das Proton übernimmt und kovalent bindet. Wichtige Voraussetzung für eine Base ist daher, dass sie über mindestens ein freies Elektronenpaar für die koordinative Bindung (► Kap. 1.4.2) zum Proton verfügt.

Eine Säure-Base-Reaktion besteht somit in einem Austausch des Protons von der Säure zur Base. Dies führt zwangsläufig dazu, dass stets zwei Säure-Base-Paare wechselwirken.

Den Sachverhalt kann man sich anhand der Essigsäure HOAc ($\text{OAc}^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$) klar machen. Reine Essigsäure leitet den elektrischen Strom nicht, da keine geeignete Base vorhanden ist, die das Proton aufnehmen kann und daher praktisch keine Dissoziation

in Ionen erfolgt. Erst wenn beispielsweise Wasser als Base zugefügt wird, kann Essigsäure dissoziieren:

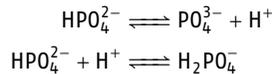


Da zwei Säure-Base-Paare miteinander wechselwirken, führt die Protonenaustauschreaktion zu einem Gleichgewicht.

Die Stärke einer Säure hängt davon ab, wie leicht sie ihr Proton abspalten kann. Entsprechend ist die Stärke einer Base proportional zu ihrer Fähigkeit, das Proton zu binden. Eine starke Säure spaltet ihr Proton leicht ab und korrespondiert daher mit einer schwachen Base, während umgekehrt eine starke Base mit einer schwachen Säure korrespondiert. Eine quantitative Angabe der Stärke von Säuren und Basen ist über das MWG durch die Säurekonstante und Basenkonstante (► S. 67) möglich.

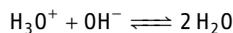
Schwefelsäure H_2SO_4 besitzt zwei Protonen, Orthophosphorsäure H_3PO_4 drei Protonen, die sie nacheinander abgeben können. In diesen Fällen liegen **mehrwertige** oder **mehrprotonige Säuren** vor.

Einige Stoffe, wie z. B. HPO_4^{2-} , können sowohl als Säure als auch als Base reagieren. Sie werden als **Ampholyte** oder als **amphoter** bezeichnet:



Ob ein Ampholyt als Säure oder als Base reagiert, hängt von der Art und Konzentration des jeweiligen Reaktionspartners ab. Ist der Reaktionspartner eine stärkere Säure, so reagiert der Ampholyt als Base. Ist der Reaktionspartner die stärkere Base, so reagiert er als Säure.

Die spezielle Säure-Base-Reaktion der Säure H_3O^+ mit der Base OH^- wird **Neutralisation** genannt.



Die Neutralisation ist eine stark exotherme Reaktion, die mit der Freisetzung von 57,6 kJ pro Mol H_2O verbunden ist. Die Rückreaktion der Neutralisation entspricht der Eigendissoziation oder **Autoprotolyse des Wassers** (► Kap. 4.4.1).

4.2 Definition nach Lewis

Eine Erweiterung der Definition von Säuren und Basen hat *Lewis* (1923) eingeführt.

■ **MERKE** Nach *Lewis* ist eine Säure ein Elektronenpaar-Akzeptor und eine Base ein Elektronenpaar-Donator.

Zur Unterscheidung von Säuren und Basen nach der Brønsted'schen Definition spricht man hier von **Lewis-Säuren** und **Lewis-Basen**. Bei der Reaktion einer Lewis-Säure mit einer Lewis-Base wird eine koordinative Bindung (► Kap. 1.4.2, S. 33) ausgebildet. Eine Lewis-Base muss daher über mindestens ein freies Elektronenpaar verfügen. Hier zeigt sich die Gemeinsamkeit mit der Definition einer Base nach *Brønsted*; denn eine Brønsted-Base kann nur dann ein Proton aufnehmen, wenn sie für die Bindung zum Proton ein

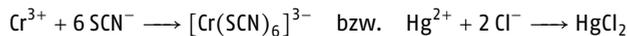
freies Elektronenpaar zur Verfügung stellen kann. Die Definitionen unterscheiden sich jedoch in Bezug auf die Säure. Nach *Lewis* ist das Proton die Säure, denn es wird von der Base unter Bildung einer koordinativen Bindung aufgenommen und ist damit der Elektronenpaar-Akzeptor. Ganz allgemein ist eine Lewis-Säure ein Ion oder ein Molekül mit einer Elektronenpaar-Lücke. Dies ist beispielsweise bei den Borhalogeniden BX_3 ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) (► S. 33) oder bei PCl_5 der Fall. So reagiert BF_3 mit NH_3 unter Ausbildung einer koordinativen B–N-Bindung. Wie wir bei der Theorie der Komplexe (► Kap. 8) noch sehen werden, sind Komplexe das Ergebnis einer Reaktion einer Lewis-Säure mit Lewis-Basen. Hier ist das Zentralatom des entstehenden Komplexes die Lewis-Säure.

4.2.1 HSAB-Konzept nach Pearson

Pearson übernimmt die Definition von *Lewis*, er geht jedoch in seinem HSAB-Konzept von **harten und weichen Säuren und Basen** (Hard and Soft Acids and Bases) noch weiter. Danach sind harte Säuren wenig polarisierbare Kationen oder Moleküle wie z. B. H^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , BF_3 , PF_5 . Weiche Säuren sind gut polarisierbar, z. B. Cs^+ , Ag^+ , Hg^{2+} . Analoges gilt für Basen: hart sind z. B. F^- , H_2O , OH^- und weich sind Br^- , I^- , S^{2-} . Starke Bindungen mit hohem Ionenbindungsanteil entstehen zwischen harter Base und harter Säure bzw. weicher Base und weicher Säure, z. B.:



Schwächere Bindungen überwiegend kovalenter Art bilden sich aus harter Säure und weicher Base oder umgekehrt, z. B.:



4.3 Schwache Säuren und Basen: Säurekonstante, Basenkonstante

4.3.1 Einwertige Säuren und Basen

Schwache einwertige Säuren HA und schwache einwertige Basen B nach *Bronsted* reagieren mit Wasser unter Ausbildung eines Gleichgewichts für das das MWG formuliert werden kann.

Für eine schwache Säure gilt:

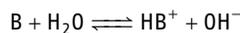


$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} = K'_S$$

Da in verdünnter wässriger Lösung die Konzentration des Wassers als konstant angenommen werden kann, gilt:

$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = K'_S \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = K_S$$

Für eine schwache Base gilt:



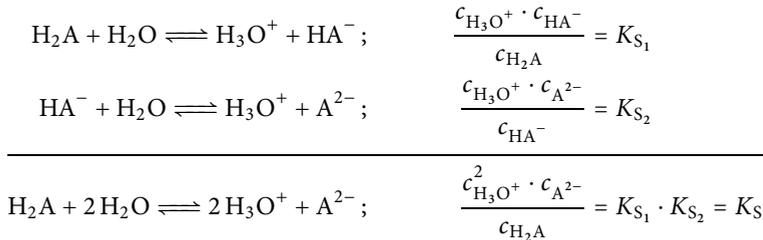
$$\frac{c_{\text{HB}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{B}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} = K'_\text{B} \quad \text{und} \quad \frac{c_{\text{HB}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{B}}} = K'_\text{B} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = K_\text{B}$$

K_S wird als **Säure-Dissoziationskonstante** oder einfach als Säurekonstante und K_B als **Basen-Dissoziationskonstante** oder Basenkonstante bezeichnet. Häufig werden an ihrer Stelle auch die negativen dekadischen Logarithmen $\text{p}K_\text{S}$ und $\text{p}K_\text{B}$ angegeben.

$$-\log K_\text{S} = \text{p}K_\text{S} \quad \text{und} \quad -\log K_\text{B} = \text{p}K_\text{B}$$

4.3.2 Mehrwertige Säuren

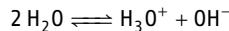
Die Dissoziation einer mehrwertigen Säure erfolgt schrittweise und jeder einzelnen Stufe der Protonenabgabe entspricht ein eigenes Gleichgewicht und eine eigene Gleichgewichtskonstante bzw. Säurekonstante. Die Gleichgewichtskonstante der Summenreaktion ist das Produkt der Einzelkonstanten.



4.4 Wasserstoffionenkonzentration und pH-Wert

4.4.1 Dissoziation von Wasser

Wasser ist ein äußerst schwacher, amphoterer Elektrolyt, der in sehr schneller, reversibler Reaktion in hydratisierte H_3O^+ - und OH^- -Ionen dissoziiert:



Der Dissoziationsgrad ist sehr klein und beträgt bei 22 °C $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-9}$. Wegen dieser nur geringfügigen Eigendissoziation besitzt reines Wasser nur eine geringe spezifische Leitfähigkeit von $\chi = 1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 0 °C. Natürliches Wasser weist wegen der darin gelösten Elektrolyte eine bedeutend höhere Leitfähigkeit auf.

Infolge der geringen Konzentration an H^+ - (vereinfachte Schreibweise, ►Kap. 2.2, S. 42) und OH^- -Ionen in reinem Wasser können im MWG anstelle der Aktivitäten die Stoffmengenkonzentrationen angesetzt werden:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} \cdot f_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \\ &\approx \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \end{aligned}$$

4.4.2 Ionenprodukt von Wasser

In verdünnten Lösungen ist der Überschuss an undissoziierten Wassermolekülen im Vergleich zu den gelösten Stoffen so groß, dass ihre Aktivität als konstant betrachtet werden darf und mit in die Konstante einbezogen werden kann. Hieraus ergibt sich das Ionenprodukt des Wassers K_W :

$$c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_a \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} = K_W = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \text{ bei } 22^\circ \text{C}$$

Für eine neutrale wässrige Lösung oder reines Wasser gilt:

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Für eine saure Lösung gilt:

$$c_{\text{H}^+} > 10^{-7} \text{ mol/L} > c_{\text{OH}^-}$$

Für basische Lösungen gilt:

$$c_{\text{H}^+} < 10^{-7} \text{ mol/L} < c_{\text{OH}^-}$$

Versetzt man Wasser mit einer Säure oder einer Base, so bleibt das Ionenprodukt konstant, d. h., die OH^- - bzw. H^+ -Ionenkonzentration wird entsprechend vermindert. Es sind jedoch auch in saurer Lösung noch OH^- -Ionen und in alkalischer Lösung noch H^+ -Ionen vorhanden.

Beispiel: Berechnung der OH^- - und H^+ -Ionenkonzentration

In 0,1 mol/L HCl ist $c_{\text{H}^+} = 10^{-1}$ mol/L und $c_{\text{OH}^-} = 10^{-13}$ mol/L, in 0,01 mol/L NaOH ergibt sich $c_{\text{OH}^-} = 10^{-2}$ mol/L und $c_{\text{H}^+} = 10^{-12}$ mol/L.

4.4.3 Definition des pH-Werts

Statt der Stoffmengenkonzentrationen c_{H^+} und c_{OH^-} gibt man üblicherweise den negativen dekadischen Logarithmus der Konzentrationen, den pH- bzw. pOH-Wert, an:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \approx -\log c_{\text{H}^+}$$

$$\text{pOH} = -\log a_{\text{OH}^-} \approx -\log c_{\text{OH}^-}$$

Temp. / °C	$K_W / \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$	$\text{p}K_W$	pH
0	$0,13 \cdot 10^{-14}$	14,89	7,4
10	$0,36 \cdot 10^{-14}$	14,45	7,2
20	$0,86 \cdot 10^{-14}$	14,07	7,0
22	$1,00 \cdot 10^{-14}$	14,00	7,0
30	$1,89 \cdot 10^{-14}$	13,73	6,8
50	$5,6 \cdot 10^{-14}$	13,25	6,6
100	$74 \cdot 10^{-14}$	12,13	6,0

▣ **Tab. 4.1** Temperaturabhängigkeit des Ionenprodukts des Wassers

Aus dem Ionenprodukt des Wassers folgt:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Die Dissoziation von Wasser ist ein endothermer Vorgang. Daher steigen die Gleichgewichtskonstante und der Dissoziationsgrad entsprechend dem Prinzip von *Le Chatelier* (► Kap. 3.1.1) bei Temperaturerhöhung an. Die pH-Wert-Skala verengt sich entsprechend (▣ Tab. 4.1). Bei 100 °C sind demnach $10^{-6,07}$ mol/L H^+ und gleichviel OH^- -Ionen vorhanden und der verkleinerte pH-Wert bedeutet nicht, dass eine saure Reaktion vorliegt.

Beispiel: Berechnung von pH-Wert und H^+ -Ionenkonzentration

a) $c_{\text{H}^+} = 5 \cdot 10^{-1}$ mol/L; $\text{pH} = -(\log 5 + \log 10^{-1}) = -(0,7 - 1) = 0,3$

b) $\text{pH} = 5,8$; $c_{\text{H}^+} = 10^{-5,8}$ mol/L = $10^{0,2} \cdot 10^{-6}$ mol/L = $1,59 \cdot 10^6$ mol/L

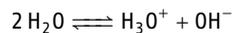
4.5 pK-Werte von Säuren und Basen

Die Stärke von Säuren und Basen ist durch den $\text{p}K_{\text{S}}$ - bzw. den $\text{p}K_{\text{B}}$ -Wert definiert (► Kap. 4.3). Eine Einordnung der $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werte gibt ▣ Tab. 4.2.

	pK _S bzw. pK _B -Werte	
Sehr starke Säuren bzw. Basen	< 0	
Starke Säuren bzw. Basen	0	bis 4,5
Schwache Säuren bzw. Basen	4,5	bis 9,5
Sehr schwache Säuren bzw. Basen	9,5	bis 14
Sehr schwache Säuren bzw. Basen	> 14	

▣ **Tab. 4.2** $\text{p}K_{\text{S}}$ - und $\text{p}K_{\text{B}}$ -Werte von Säuren und Basen

Bei einem korrespondierendem Säure-Base-Paar sind die zugehörigen K_{S} - und K_{B} -Werte nicht unabhängig voneinander. Wie die nachfolgende Betrachtung zeigt, sind sie über das Ionenprodukt des Wassers K_{W} miteinander verknüpft:



$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \cdot \frac{c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_{\text{S}} \cdot K_{\text{B}} = K_{\text{W}}$$

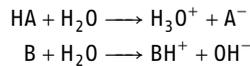
$$K_{\text{S}} \cdot K_{\text{B}} = K_{\text{W}}$$

$$\text{p}K_{\text{S}} + \text{p}K_{\text{B}} = 14$$

4.5.1 Starke Säuren und starke Basen

Bei starken einwertigen Säuren kann man annehmen, dass sie vollständig in H_3O^+ -Ionen und die korrespondierende Base dissoziiert sind, sodass die Gesamtkonzentration der Säure c_0 der H_3O^+ -Ionenkonzentration entspricht. Entsprechend gilt für starke Basen, dass sie

vollständig mit Wasser zur korrespondierenden Säure und OH^- reagiert haben und somit $c_0 = c_{\text{OH}^-}$ ist.



Eine angenäherte Rechnung unter Vernachlässigung der Ionenstärke (Aktivitätskoeffizient = 1) ergibt für starke einwertige Säuren:

c_{HA}	1	0,1	0,01	0,001 mol/L
c_{H^+}	$1 \cdot 10^0$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$ mol/L
c_{OH^-}	$1 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-11}$ mol/L
pH	0	1	2	3

(Analoges gilt für starke Basen.)

Für eine genaue Rechnung müssen die Aktivitäten angesetzt werden:

$$\begin{aligned}a_{\text{H}^+} &= f \cdot c_{\text{H}^+} \\ \text{pH}_a &= -\log(f \cdot c_{\text{H}^+}) \\ \text{pH}_a &= \text{pH} - \log f\end{aligned}$$

Beispiel: pH_a -Wert einer Lösung von 0,1 mol/L HCl

Der mittlere Aktivitätskoeffizient f von 0,1 mol/L HCl beträgt 0,796.

$$\text{pH}_a = 1 - \log(0,796) = 1 - (-0,1) = 1,1$$

4.5.2 Schwache Säuren und schwache Basen

Eine schwache Säure ist nur teilweise dissoziiert:



Unter Vernachlässigung der Ionenstärke gilt für die Säurekonstante:

$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = K_S$$

Da die Dissoziation der schwachen Säure nur gering ist, kann für c_{HA} näherungsweise die Gesamtkonzentration c_0 angenommen werden. Außerdem ergibt sich aus dem Dissoziationsgleichgewicht, dass genauso viele H_3O^+ -Ionen wie A^- -Ionen gebildet werden, sodass $c_{\text{H}^+} = c_{\text{A}^-}$. Hieraus folgt:

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{K_S \cdot c_0}$$

c_{H^+} und pH-Wert einer 0,1 mol/L CH_3COOH :

$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = K_S = 10^{-4,75} \text{ mol/L}$$

Vereinfachend kann gesetzt werden:

$$\begin{aligned}c_{\text{H}^+} &= c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}; \quad c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_0 = 0,1 \text{ mol/L} \\c_{\text{H}^+}^2 &= 10^{-4,75} \cdot 10^{-1} = 10^{-5,75} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \\c_{\text{H}^+} &= 10^{-2,88} \text{ mol/L} \\p\text{H} &= 2,88\end{aligned}$$

Für schwache Basen gilt entsprechend:

$$c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{B}} \cdot c_0} \quad \text{bzw.} \quad c_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{W}}}{c_{\text{OH}^-}} = \frac{K_{\text{W}}}{\sqrt{K_{\text{B}} \cdot c_0}} = \sqrt{\frac{K_{\text{W}}^2}{K_{\text{B}} \cdot c_0}}$$

Durch Ersetzen von K_{B} durch K_{S} in obiger Gleichung mithilfe der Beziehung $K_{\text{S}} \cdot K_{\text{B}} = K_{\text{W}}$ (►S. 70) ergibt sich für die Wasserstoffionenkonzentration einer schwachen Base:

$$c_{\text{H}^+} = \sqrt{\frac{K_{\text{W}}^2 \cdot K_{\text{S}}}{K_{\text{W}} \cdot c_0}} = \sqrt{\frac{K_{\text{W}} \cdot K_{\text{S}}}{c_0}}$$

Beispiel: Berechnung des pH-Werts einer 0,1 mol/L CH_3COO^- -Lösung ($K_{\text{S}} = 10^{-4,75}$)

$$\begin{aligned}c_{\text{H}^+} &= \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-4,75}}{10^{-1}}} \text{ mol/L} = \sqrt{10^{-17,75}} \text{ mol/L} = 10^{-8,88} \text{ mol/L} \\p\text{H} &\approx -\log c_{\text{H}^+} = 8,88\end{aligned}$$

4.5.3 pH-Indikatoren

- **MERKE** pH-Indikatoren sind organische Farbstoffe, die den Charakter schwacher Säuren oder schwacher Basen aufweisen. Dabei hat die Säure eine andere Konstitution und Farbe als die korrespondierende Base.

Auf das Dissoziationsgleichgewicht einer Indikatorsäure HA lässt sich das MWG anwenden:

$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = K_{\text{S}}$$

Der Umschlagspunkt des Indikators liegt bei demjenigen pH-Wert, für den die Konzentration der farbigen korrespondierenden Base A^- ebenso groß ist wie die Konzentration der farbigen oder gelegentlich auch farblosen Indikatorsäure HA. Für den Umschlagspunkt gilt also:

$$c_{\text{H}^+} = K_{\text{S}}; \quad p\text{H} = pK_{\text{S}}$$

Somit hat die Wasserstoffionenkonzentration am Umschlagspunkt numerisch denselben Wert wie die Gleichgewichtskonstante K_{S} . Das menschliche Auge vermag jedoch die 1 : 1-Mischung der Farbkomponenten nur selten scharf zu erkennen, wohl aber sind Abweichungen von den reinen Grundfarben der Indikatorsäure und ihrer korrespondierenden

▣ **Tab. 4.3** Eigenschaften einiger Säure-Base-Indikatoren

Indikator	pH-Bereich des Umschlagsintervalls	pH des Umschlagspunktes	Farbe im		Farbe beim Umschlagspunkt	Konzentration der Indikatorlösung
			sauren Gebiet	alkalischen Gebiet		
Methylorange	3,1–4,4	4,0	Rot	Orangegelb	Orange	0,1%ig in Wasser
Methylrot	4,2–6,3	5,8	Rot	Gelb	Orange	0,2%ig in 60%igem Ethanol
Bromthymolblau	6,0–7,6	7,1	Gelb	Blau	Grün	0,1%ig in 20%igem Ethanol
Lackmus	5,0–8,0	6,8	Rot	Blau	Blaurot	0,5 % in 90%igem Ethanol
Phenolphthalein	8,2–10,0	8,4	Farblos	Rot	Schwach rosa	0,1%ig in 70%igem Ethanol
Thymolphthalein	9,3–10,6	10,0	Farblos	Blau	Schwach bläulich	0,1%ig in 90%igem Ethanol
Tashiro	4,2–6,3	5,8	Violettrot	Grün	Grau	60 mg Methylrot in 200 mL Ethanol + 30 mg Methylenblau in 30 mL Wasser

Base wahrnehmbar, wenn das Konzentrationsverhältnis $c_{\text{HA}} : c_{\text{A}^-} = 9 : 1$ bzw. $1 : 9$ beträgt. Das pH-Gebiet der Mischfarben in der Nähe des Umschlagspunkts wird als Umschlagsintervall bezeichnet. Es erstreckt sich über 1–2 pH-Einheiten. Innerhalb des Intervalls liegen Zwischenfarbtöne, bei denen eine optimal erkennbare Farbänderung durch Zugabe kleiner Mengen an Säure bzw. Base eintritt.

Mischindikatoren bestehen entweder aus einem Indikator und einem indifferenten Farbstoff oder aus zwei Indikatoren. Im Umschlagsintervall entsteht ein Gemisch komplementärer Farben, sodass eine graue Lösung erhalten wird. Gegen Abweichungen von diesem Grauton ist das Auge besonders empfindlich.

Als ein Beispiel für einen Mischindikator aus einem indifferenten Farbstoff und einem Indikator ist in ▣ Tab. 4.3 Tashiro aufgeführt.

Bei qualitativen Arbeiten verwendet man häufig Mischindikatoren, unter denen das Universal-Indikator-Papier, dessen Färbung im Bereich von $\text{pH} = 0\text{--}14$ eine grobe pH-Bestimmung zulässt, die größte Bedeutung hat.

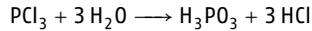
Versuch: Farbumschlag von Indikatoren

Man prüft die ausstehenden Säuren und Basen mit den in ▣ Tab. 4.3 aufgeführten Indikatoren.

4.6 Hydrolyse

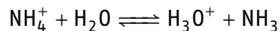
- **MERKE** Eine Hydrolyse ist eine chemische Reaktion, bei der unter Einwirkung von Wasser die kovalente Bindung einer Verbindung gespalten wird.

Beispiele hierfür sind die Reaktionen von SiCl_4 oder PCl_3 mit Wasser.



In der älteren Literatur wurde als Hydrolyse auch die Reaktion eines Salzes mit Wasser bezeichnet, wenn die Ionen des Salzes mit Wasser als Säure oder Base reagieren oder mit Wasser eine Säure bilden. Im Folgenden verwenden wir den Begriff Hydrolyse auch in diesem Sinne.

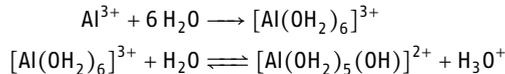
So reagiert beispielsweise eine Lösung von NH_4Cl in Wasser sauer, da das Ammoniumion eine Säure ist:



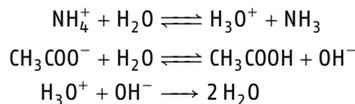
Salze wie NaCN , Na_2CO_3 oder NaCH_3COO ergeben in Wasser eine alkalische Reaktion, da ihre Anionen Basen sind:



Die Ionen von Salzen wie ZnCl_2 oder AlCl_3 werden hydratisiert. Die Aquakomplexe der höher geladenen Kationen sind Säuren. Dementsprechend reagieren Lösungen dieser Salze sauer:



Interessant sind Fälle, bei denen ein Salz wie beispielsweise $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ aus einer schwachen Säure und einer schwachen Base besteht. In diesem Fall tritt eine Reaktion mit Wasser ein, ohne dass sich jedoch der pH-Wert wesentlich verändert, da die gebildeten H_3O^+ - und OH^- -Ionen zu Wasser reagieren:



Versuch: Hydrolyse von Salzen

Folgende wässrige Salzlösungen werden mit dem Indikator Tashiro (▣ Tab. 4.3) geprüft:

NaCH_3COO , Na_2CO_3 : Alkalische Reaktion, grüne Farbe

$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, NaCl : Neutrale Reaktion, graue Farbe (ausgekochtes Wasser)

NH_4Cl , ZnCl_2 , AlCl_3 : Saure Reaktion, violettrote Farbe

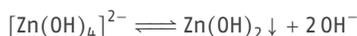
4.6.1 Verdünnung und Temperaturänderung

Mit steigender Verdünnung und mit steigender Temperatur nimmt die Hydrolyse zu.

Versuch: Einfluss von Verdünnung und Temperatur auf die Hydrolyse

Hydrolyse von $\text{Na}^+\text{CH}_3\text{COO}^-$: Eine 0,1 mol/L Natriumacetatlösung wird mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt und erwärmt. Die anfangs farblose Lösung färbt sich infolge zunehmender Hydrolyse rot.

Hydrolyse von $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (►S. 447): Zu einer Zn^{2+} -Lösung fügt man so viel NaOH zu, dass sich das zunächst gebildete $\text{Zn}(\text{OH})_2$ noch nicht völlig auflöst. Nach Filtration erhitzt man das Filtrat zum Sieden. Es fällt wieder weißes $\text{Zn}(\text{OH})_2$ aus.



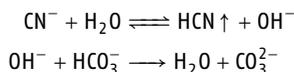
Zu weiteren Versuchen zur Abhängigkeit der Hydrolyse von der Temperatur siehe bei Al(III) (►S. 410) und Fe(III) (►S. 401).

4.6.2 Änderung der Konzentration der Reaktionsprodukte

Werden die bei der Hydrolyse entstehenden H^+ - bzw. OH^- -Ionen aus dem Gleichgewicht entfernt, so kann die Hydrolyse praktisch quantitativ verlaufen. Unterstützt wird dieser Vorgang, wenn die gebildete wenig dissoziierte Verbindung gasförmig entweicht oder schwer löslich ist.

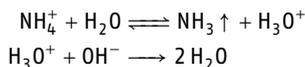
Bildung flüchtiger Verbindungen

Cyanide reagieren mit Wasser als Base und bilden teilweise HCN und OH^- . Durch Zugabe von Säuren wie HCO_3^- und Vertreiben von HCN wird die Hydrolyse vollständig:



Vorsicht! Cyanide dürfen nur bei Beachtung besonderer Schutzmaßnahmen mit Säuren oder anderen OH^- -bindenden Stoffen in Berührung gebracht werden, da dabei die höchst giftige Blausäure HCN entsteht.

Beim Versetzen einer Ammoniumsalzlösung mit Lauge bildet sich NH_3 , das durch Erwärmen vertrieben werden kann.

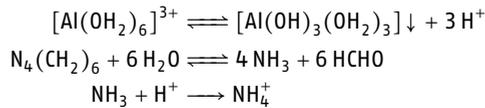


Diese Reaktion kann als Nachweis von NH_3 aus NH_4^+ -Salzen benutzt werden (►Nachweis [\[625\]](#)).

Bildung schwer löslicher Verbindungen

Wie oben erläutert wurde, sind die Aquakomplexe der höher geladenen Kationen, wie Al^{3+} oder Fe^{3+} , Säuren. In Gegenwart von Ionen oder Molekülen, die als Basen wirken, z. B. CH_3COO^- und NH_3 , oder die Wasserstoffionen in einer Nebenreaktion verbrauchen, wie z. B. Urotropin $\text{N}_4(\text{CH}_2)_6$ (► S. 92) und NO_2^- , verläuft die Hydrolyse bis zur Fällung eines stark wasserhaltigen Hydroxidgels. Urotropin und Acetat haben bei der sogenannten Hydrolysentrennung (► S. 92, ► S. 383 und ► S. 545) Bedeutung.

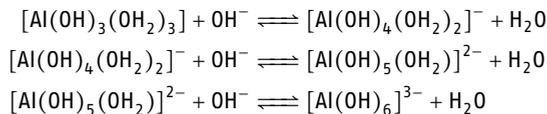
Urotropin liegt in NH_3 und Formaldehyd teilweise hydrolysiert vor. Unter Einwirkung schwacher Säuren wie $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ wird das Ammoniak aus dem Gleichgewicht entfernt und so das Gleichgewicht (s. u.) nach rechts verschoben. Der Aquakomplex geht dabei in das schwer lösliche Hydroxidgel über.



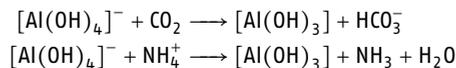
Vorteil dieser Methode ist, dass die Lösung im schwach sauren Gebiet verbleibt und dadurch eine Abtrennung der Hydroxide $\text{M}(\text{OH})_x$ mit $x \geq 3$ von denjenigen mit $x = 2$ gelingt. Außerdem ist die Fällung von amphoterem $\text{Al}(\text{OH})_3$ vollständig, da kein Hydroxokomplex gebildet werden kann. Auch wird die im Alkalischen leicht erfolgende Oxidation von Mn^{2+} durch Luftsauerstoff zu MnO_2 verhindert, sodass kein MnO_2 mitfällt.

Die Abtrennung der drei- und vierwertigen Kationen im schwach sauren Gebiet (pH = 4–5) gelingt auch mit einem Essigsäure/Acetat-Puffergemisch. Dies ist besonders für die Trennung von Eisen und Mangan eine gute Methode. Hierbei wird vom Fe^{3+} zunächst ein löslicher, dreikerniger Acetatokomplex $[\text{Fe}_3(\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+$ gebildet, der beim Aufkochen zum Eisen(III)-hydroxidgel hydrolysiert wird.

Im stark alkalischen Milieu geht das schwer lösliche, amphotere Aluminiumhydroxidgel in lösliche Hydroxokomplexe über:



Aus den Hydroxokomplexen kann man das Hydroxid wiederum ausfällen, wenn man die Hydroxidionen mit einer schwachen Säure wie der Kohlensäure oder dem Ammoniumkation wegfängt:



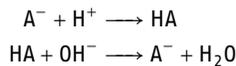
Versuch: Verringerung der OH^- -Konzentration einer $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ -Lösung

Eine Hydroxoaluminatlösung wird mit festem NH_4Cl versetzt. Es fällt $\text{Al}(\text{OH})_3$ aus.

4.7 Pufferlösungen

- MERKE** Mischungen aus gleichen Anteilen einer schwachen Säure und ihrer korrespondierenden Base bzw. aus einer schwachen Base und ihrer korrespondierenden Säure werden Pufferlösungen genannt. Sie sind in der Lage, sowohl H^+ - als auch OH^- -Ionen zu binden und halten daher den pH-Wert in weiten Konzentrationsbereichen konstant.

In der Lösung einer schwachen Säure HA und ihrer korrespondierenden Base A^- bindet die Base die H^+ -Ionen während die Säure die OH^- -Ionen neutralisiert:



Unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten gilt:

$$\begin{aligned}\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} &= K_{\text{S}} \\ c_{\text{H}^+} &= \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} \cdot K_{\text{S}}\end{aligned}$$

Nach Umformen erhält man:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{S}} - \lg c_{\text{HA}}/c_{\text{A}^-} \quad \text{bzw.} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{S}} + \lg c_{\text{A}^-}/c_{\text{HA}}$$

Diese Gleichung entspricht der **Henderson-Hasselbalch-Gleichung**, die für die pH-Wert-Berechnung von Lösungen einer Säure (hier HA) mit ihrer konjugierten Base (A^-) benutzt werden kann.

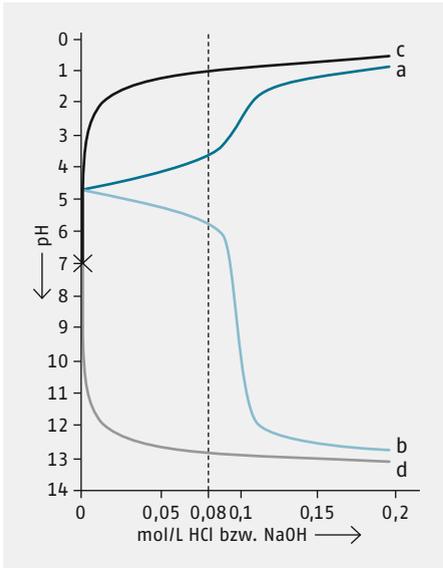
Wenn die Konzentration der Säure HA gleich der Konzentration der Base A^- ist, ergibt sich für die Wasserstoffionenkonzentration und den pH-Wert:

$$c_{\text{H}^+} = K_{\text{S}} \quad \text{und} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{S}}$$

Die maximale Pufferkapazität (s. u.) liegt vor, wenn das Verhältnis von $c_{\text{HA}} : c_{\text{A}^-}$ gleich 1 : 1 beträgt. Aus den oben angegebenen Gleichungen kann man ersehen, dass sich nach Zugabe von so viel Säure bzw. Base, dass sich das Verhältnis $c_{\text{HA}} : c_{\text{A}^-}$ von 1 : 1 auf 10 : 1 bzw. 1 : 10 ändert, der pH-Wert nur um eine Einheit geändert hat.

Versuch: Pufferwirkung einer $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Lösung

Zwei Reagenzgläser füllt man mit Wasser, zwei weitere mit je 5 mL 1 mol/L CH_3COOH und 5 mL 1 mol/L NaCH_3COO und fügt zu allen Reagenzgläsern 2 Tropfen Methylrot hinzu. Ein Reagenzglas mit Wasser versetzt man mit 1–2 Tropfen 2 mol/L HCl, es tritt sofort die rote Farbe auf. Im Acetatpuffer dagegen bleibt die Mischfarbe des Indikators auch bei Zugabe von mehr HCl bestehen. Entsprechende Ergebnisse (gelbe Farbe) erhält man bei tropfenweiser Zugabe von NaOH zu Wasser und zum Puffer.



○ **Abb. 4.1** Änderungen des pH-Werts in einem Puffergemisch aus 0,1 mol/L Essigsäure und 0,1 mol/L Acetat bei Zugabe einer starken Säure (a) bzw. starken Base (b); zum Vergleich pH-Werte von reinen HCl-Lösungen (c) und NaOH-Lösungen (d)

Pufferkapazität

- **MERKE** Die Aufnahmefähigkeit einer Pufferlösung für starke Säuren und starke Basen wird als Pufferkapazität bezeichnet.

Die Pufferkapazität ist von der vorliegenden Stoffmenge des Puffergemisches abhängig. Wie man aus ○ Abb. 4.1 am Beispiel des Acetatpuffers ersehen kann, ist die Pufferkapazität am größten, wenn die Konzentration an schwacher Säure und ihrer korrespondierenden Base gleich ist. In diesem Fall entspricht der pH-Wert dem pK_S -Wert der schwachen Säure. Die Kapazität des in ○ Abb. 4.1 vorgegebenen Puffers wird überschritten, wenn mehr als 0,08 mol/L Säure bzw. Base zugesetzt werden.

Nach Zugabe von 0,1 mol HCl je Liter ist das gesamte Acetat in CH_3COOH umgewandelt, deren Gesamtkonzentration jetzt den Wert von 0,2 mol/L erreicht hat. Das entspricht einem pH-Wert von 2,72.

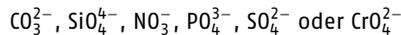
Nach Zugabe von 0,1 mol NaOH je Liter ist die gesamte Essigsäure in Acetat umgesetzt, das nunmehr in einer Konzentration von 0,2 mol/L vorliegt. Der pH-Wert einer solchen Lösung beträgt 9,02.

Der pH-Wert einer reinen wässrigen Lösung von HCl oder NaOH ist in ○ Abb. 4.1 durch die blauen Kurven (a, b) wiedergegeben. Er ändert sich im mittleren pH-Bereich stark und wird nur an den Extrempunkten mit $\text{pH} = 1$ bzw. $\text{pH} = 13$ konstant gehalten.

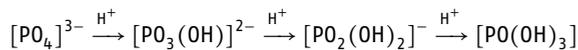
4.8 Ausgewählte Säuren und Basen

4.8.1 Eigenschaften höher geladener Kationen in wässriger Lösung

Aquakomplexe $[M(\text{OH}_2)_x]^{n+}$ sind Säuren. Ihre Säurestärke nimmt mit steigender Ionenladung $+n$ und abnehmender Größe, d. h. mit zunehmendem Ionenpotenzial (► S. 16) des Zentralatoms zu, da die Anziehungskraft zwischen Zentralatom und den Sauerstoffatomen der Wasserdipole und zugleich auch die Abstoßung zwischen Zentralatom und den Wasserstoffatomen zunimmt. Hierbei wird die Polarität der O–H-Bindung im koordinierten Wassermolekül verstärkt und die Ablösung der Protonen erleichtert. Bei Kationen mit der Ladung $+4$ und höher nimmt die Säurestärke soweit zu, dass reine Aquakomplexe kaum existieren, wie das Beispiel des vierwertigen Titans zeigt. Es bildet in saurer Lösung Komplexe mit den Summenformeln $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ oder $[\text{Ti}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]^+$, die früher als Tityanionen TiO^{2+} aufgefasst wurden. Bei noch größerer Ionenstärke, z. B. bei C^{4+} , Si^{4+} , N^{5+} , P^{5+} , S^{6+} oder Cr^{6+} , werden Hydroxo- oder Oxokomplexionen gebildet:



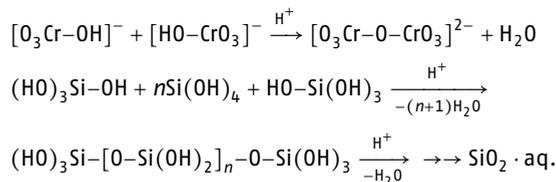
Diese können je nach pH-Wert teilweise protoniert sein, wie das Beispiel des Phosphations zeigt:



In vielen Fällen treten zusätzlich Kondensationsreaktionen auf, die zu mehrkernigen und polymeren Verbindungen oder Ionen führen.

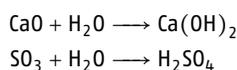
■ **MERKE** Unter einer Kondensation versteht man eine chemische Reaktion, bei der sich mindestens zwei Moleküle oder Ionen unter Austritt eines einfachen Moleküls (z. B. Wasser, Ammoniak oder HCl) zu einem größeren Molekül oder Ion verbinden. Treten viele Moleküle zu einem Polymer zusammen, so spricht man von einer Polykondensation.

Beispielsweise entsteht aus Chromat beim Ansäuern Dichromat und Orthokieselsäure kondensiert über mehrere Stufen bis zum SiO_2 -Gel:



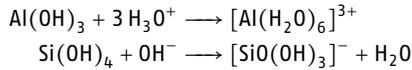
4.8.2 Hydroxide und Sauerstoffsäuren der Elemente

Metalloxide können mit Wasser Hydroxide bilden. Aus Oxiden der Nichtmetalle entstehen mit Wasser Säuren. Die Nichtmetalloxide werden daher auch als **Anhydride** der Säuren bezeichnet.



Bei der Reaktion des Anhydrids mit Wasser ändert sich die Oxidationsstufe des Zentralatoms nicht. Demgemäß ist beispielsweise NO_2 kein Anhydrid einer Säure, da es mit Wasser zu HNO_3 und NO disproportioniert.

Hydroxoverbindungen können in Abhängigkeit vom Zentralatom sowohl Eigenschaften einer Base als auch einer Säure aufweisen, wie die Beispiele der Base $\text{Al}(\text{OH})_3$ und der Orthokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ zeigen.



Zur besseren Unterscheidung von basischen Hydroxiden und Säuren schreibt man Letztere meist in der Form H_4SiO_4 anstelle von $\text{Si}(\text{OH})_4$, obwohl die abspaltbaren Protonen an den Sauerstoffatomen gebunden sind.

Die Basen- bzw. Säureeigenschaft und ihre jeweilige Stärke hängt dabei vom Metall- bzw. Nichtmetallcharakter, d. h. dem elektropositiven bzw. elektronegativen Charakter der Elemente, ab.

Wie bereits im vorausgehenden Kapitel erläutert wurde, beeinflusst die Stärke der Element-Sauerstoff-Bindung die Festigkeit der O–H-Bindung und damit die Säurestärke. Die Stärke der Element-Sauerstoff-Bindung ist umso größer je höher das Ionenpotenzial (► S. 16), d. h. je größer die Ladung und je kleiner der Radius des Zentralatoms ist. Bei zunehmender Festigkeit der Bindung wird das Sauerstoffatom stärker deformiert. Seine Elektronenhülle wird vom positiv geladenen Element angezogen, sein Kern wird abgestoßen. Damit lockert sich die Bindung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff im Hydroxid, die Abspaltung des Protons wird erleichtert und der Säurecharakter nimmt zu.

4.8.3 Säure- und Basenstärke in Abhängigkeit von der Stellung im PSE

Innerhalb einer Periode der Hauptgruppenelemente nehmen die Atomradien von links nach rechts ab und die maximale Oxidationsstufe zu. Damit steigt das Ionenpotenzial; der Basencharakter nimmt ab und der Säurecharakter nimmt zu, wie die folgenden Beispiele zeigen:

NaOH:	starke Base
$\text{Mg}(\text{OH})_2$:	mittelstarke Base
$\text{Al}(\text{OH})_3$:	schwache Base, amphoterer Charakter
H_4SiO_4 :	sehr schwache Säure; $K_{S_1} = 10^{-9,6}$ mol/L
H_3PO_4 :	mittelstarke Säure; $K_{S_1} = 10^{-1,96}$ mol/L
H_2SO_4 :	starke Säure; $K_{S_1} = 10^{+3}$ mol/L
HClO_4 :	sehr starke Säure; $K_{S_1} \approx 10^{+10}$ mol/L

In der gleichen Reihenfolge geht die Löslichkeit in Wasser durch ein Minimum. $\text{Al}(\text{OH})_3$ und H_4SiO_4 lösen sich in Wasser praktisch nicht.

Innerhalb einer Gruppe des PSE bleibt zwar die Ladung des Zentralatoms gleich, der Ionenradius vergrößert sich jedoch mit steigender Ordnungszahl. Die basischen Eigen-

schaften nehmen daher zu, die Säureeigenschaften ab. Als Beispiele sind Verbindungen der 5. Hauptgruppe aufgeführt:

HNO_2 und H_3PO_3 : schwache Säuren
 H_3AsO_3 und SbO(OH) : amphoter
 Bi(OH)_3 : schwache Base

Hydroxide, die in einer solchen Reihe den Übergang von Verbindungen mit überwiegender Säureeigenschaften zu solchen mit überwiegender Baseeigenschaften bilden, sind amphoter.

In den Nebengruppen ändert sich der Atomradius weniger stark. Die Basizität der Hydroxide nimmt daher mit steigender Ordnungszahl nur schwach zu.

4.8.4 Säure- und Basenstärke in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe

Bei ein und demselben Element nehmen mit steigender Oxidationsstufe der Basencharakter ab und der Säurecharakter zu.

■ Mangan- und Chromverbindungen

basisch	amphoter		sauer
$^{+II}$ Mn(OH)_2	$^{+IV}$ MnO(OH)_2	$^{+VI}$ H_2MnO_4	$^{+VII}$ HMnO_4
	$^{+III}$ Cr(OH)_3		$^{+VI}$ H_2CrO_4

■ Sauerstoffsäuren des Chlors

HClO :	$K_S \approx 10^{-7,25} \text{ mol/L}$;	HClO_2 :	$K_S \approx 10^{-2} \text{ mol/L}$;
HClO_3 :	$K_S \approx 1 \text{ mol/L}$;	HClO_4 :	$K_S \approx 10^{+10} \text{ mol/L}$;

■ Sauerstoffsäuren des Schwefels

H_2SO_3 : $K_{S1} \approx 10^{-2} \text{ mol/L}$; H_2SO_4 : $K_{S1} \approx 10^{+3} \text{ mol/L}$

■ Weitere Beispiele

schwache Säure	starke Säure	schwache Base	stärkere Base
HNO_2	HNO_3	Fe(OH)_3	Fe(OH)_2
H_3PO_3	H_3PO_4		

4.8.5 Säuretypen und Nomenklatur

Die Zusammensetzung der Sauerstoffsäuren, die die Elemente ab der dritten Hauptgruppe bilden können, wird naturgemäß durch die Stellung des betreffenden Elements im PSE bestimmt. Daneben bilden sich bei sukzessiver Aufnahme von Wasser verschiedene Säuretypen. Nachfolgend werden – ausgehend von den Anhydriden der Elemente in der höchsten Oxidationsstufe – mögliche Typen aufgezeigt (■ Tab. 4.4).

Die „wasserärmste“ Säure ist die **meta-Form**; sie wird überall erreicht. Als **ortho-Form** wird streng genommen jeweils diejenige Verbindung benannt, die eine der Oxidationsstufe des Zentralions E entsprechende Anzahl Sauerstoffatome enthält. Die **meso-Formen**

Nummer der Hauptgruppe	3	4	5	6	7
Anhydride	E_2O_3	EO_2	E_2O_5	EO_3	E_2O_7
<i>meta</i> -Formen	HEO_2	H_2EO_3	HEO_3	H_2EO_4	HEO_4
<i>meso</i> -Formen (bzw. <i>ortho</i> -Formen)			H_3EO_4	H_4EO_5	H_3EO_5 H_5EO_6
<i>ortho</i> -Formen	H_3EO_3	H_4EO_4	H_5EO_5	H_6EO_6	H_7EO_7

▣ **Tab. 4.4** Anhydride der Elemente in der höchsten Oxidationsstufe (E = betreffendes Element)

nehmen eine Zwischenstellung ein. Häufig wird jedoch die der Oxidationsstufe entsprechende Anzahl Sauerstoffatome bei der Zusammensetzung der Säuren nicht erreicht. In der Literatur wird daher in der Regel die beständigste wasserreichste Form als *ortho*-Form bezeichnet, wie das Beispiel der Orthophosphorsäure, H_3PO_4 zeigt.

Tritt ein Säure bildendes Element in einer niedrigeren Oxidationsstufe auf, z. B. Arsen in der arsenigen Säure H_3AsO_3 mit +III, so gelten die Säuretypen der entsprechenden Gruppe, hier der 3. Gruppe.

Die Ausbildung und Stabilität der verschiedenen Säuretypen ist in erster Linie von der Größe des Zentralions E abhängig. Da innerhalb einer Gruppe des PSE mit steigender Ordnungszahl der Ionenradius zunimmt, kann auch die Koordinationszahl zunehmen und entsprechend mehr Wasser aufgenommen werden. Die Beständigkeit der *meso*- und *ortho*-Formen wird demgemäß größer:

6. Hauptgruppe:	H_2SO_4	H_6TeO_6	
Koordinationszahl:	4	6	
7. Hauptgruppe:	$(HIO_4)_n$	$H_6I_2O_{10}$	H_5IO_6
Koordinationszahl:	6	6	6

$(HIO_4)_n$ bildet Ketten aus kantenverknüpften IO_6 -Oktaedern, während bei den Salzen der HIO_4 in der Regel isolierte IO_4^- -Tetraeder auftreten. $H_6I_2O_{10}$ ist nur als Salz, H_5IO_6 auch in wässriger Lösung stabil (► S. 224).

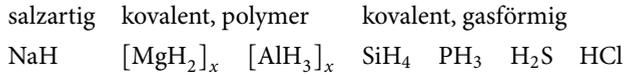
4.8.6 Element-Wasserstoff-Verbindungen

Die binären Verbindungen der Elemente mit Wasserstoff werden häufig allgemein als **Hydride** bezeichnet, obwohl streng genommen dieser Name nur den Verbindungen mit Wasserstoff in der Oxidationsstufe $-I$ zukommt. Man unterscheidet kovalente Hydride, die als gasförmige oder leichtflüchtige Moleküle oder polymere Verbindungen auftreten können, sowie salzartige Hydride und metallische oder legierungsartige Hydride.

In den salzartigen Hydriden liegt der Wasserstoff als Hydridion H^- vor. Sie entstehen mit den stark elektropositiven Alkali- und Erdalkalielelementen. Die Elemente der Nebengruppen bilden, soweit überhaupt binäre Wasserstoffverbindungen bekannt sind, hauptsächlich metallische Hydride.

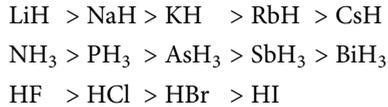
Innerhalb der Perioden der Hauptgruppenelemente vollzieht sich von links nach rechts ein Übergang von den salzartigen zu den kovalenten Wasserstoffverbindungen. Zugleich

erfolgt ein Wechsel vom negativ zum positiv polarisierten Wasserstoff (z. B. zwischen SiH_4 und H_2S), verbunden mit einer Zunahme des Säurecharakters:



Thermische Beständigkeit innerhalb der Hauptgruppen

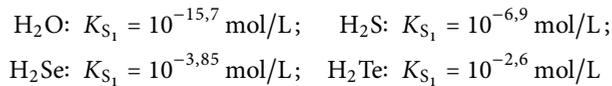
Die thermische Beständigkeit der Element-Wasserstoff-Verbindungen nimmt innerhalb der Hauptgruppen mit steigender Ordnungszahl ab. Beispiele sind die Reihen:



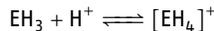
In der zweiten Reihe ist nur NH_3 eine thermodynamisch stabile Verbindung mit einer negativen Bildungsenthalpie; bei PH_3 ist die Bildungsenthalpie schon positiv und sie steigt mit steigender Ordnungszahl stark an. Auch in der Reihe der Halogenwasserstoffe nimmt die Bildungsenthalpie mit steigender Ordnungszahl zu (HF : -543 kJ/mol ; HI : $-9,5 \text{ kJ/mol}$).

Änderung der Säurestärke bzw. Basizität innerhalb der Hauptgruppen

Die Säurestärke der binären Element-Wasserstoff-Verbindungen nimmt innerhalb einer Hauptgruppe mit steigender Ordnungszahl zu, da mit steigendem Ionenradius des Elements die Stärke der Element-Wasserstoff-Bindung abnimmt. So ist bei den Halogenwasserstoffen HI die stärkste Säure und in der nachfolgenden Reihe ist es H_2Te .



Die Änderung des Basencharakters in wässriger Lösung erkennt man beispielsweise an der Lage des folgenden Gleichgewichts:



Bei NH_3 liegt es auf der Seite des Ammoniumions; bei Phosphan PH_3 ist es weitgehend nach links verschoben. So zerfallen Phosphoniumsalze, wie z. B. PH_4Br , in wässriger Lösung in PH_3 und HBr bzw. in PH_3 , H_3O^+ und Br^- . Arsoniumionen $[\text{AsH}_4]^+$ und Stiboniumionen $[\text{SbH}_4]^+$ sind nur unter extremen Bedingungen bei tiefer Temperatur stabil.

Grimm'sches Hydridverschiebungsgesetz

Nach dem Grimm'schen Hydridverschiebungsgesetz lässt sich das Verhalten verschiedener wasserstoffhaltiger Atomgruppen mit entsprechenden Atomen vergleichen. Danach verändern die Atome ab der vierten Hauptgruppe durch Aufnahme von Wasserstoffatomen ihre Eigenschaften derartig, dass sich die entstehenden Atomgruppen wie Pseudoatome verhalten, die den Atomen ähnlich sind, die um die Anzahl der gebundenen H-Atome weiter rechts im PSE stehen. Beispielsweise verhält sich ein OH^- -Ion wie F^- , CH_2^{2-} oder NH^{2-} wie ein Sauerstoffion. Das NH_4^+ -Ion zeigt ähnliche Eigenschaften wie ein Alkalimetallion. In \square Tab. 4.5 sind die möglichen Atomgruppen den jeweiligen Elementen zugeordnet.

C^{4-}	N^{3-}	O^{2-}	F^-	Ne	Na^+
	CH^{3-}	NH^{2-}	OH^-	FH	
		CH_2^{2-}	NH_2^-	OH_2	FH_2^+
			CH_3^-	NH_3	OH_3^+
				CH_4	NH_4^+

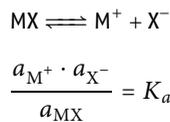
▣ **Tab. 4.5** Grimm'sches Hydridverschiebungsgesetz

5 Löslichkeitsprodukt und Löslichkeit schwer löslicher Elektrolyte

Löslichkeitsprodukt ... 85 | Molare Löslichkeit ... 86 | Fällung schwer löslicher Elektrolyte ... 88 | Löslichkeit in Abhängigkeit von Fremdionen ... 95 | Auflösung schwer löslicher Elektrolyte ... 96

5.1 Löslichkeitsprodukt

Ein Salz dissoziiert in Wasser in seine Ionen. Auch bei schwer löslichen Salzen kann man annehmen, dass die Dissoziation zu einem geringen Anteil erfolgt. Befindet sich die gesättigte Lösung eines Salzes mit dem ungelösten, festen Bodenkörper im heterogenen Gleichgewicht (► S. 56), so kann das MWG angesetzt werden. Für einen 1 : 1-Elektrolyten MX gilt:



In Gegenwart eines Bodenkörpers ist die Aktivität a_{MX} konstant. Sie kann daher mit in die Gleichgewichtskonstante K_a einbezogen werden:

$$K_a \cdot a_{\text{MX}} = \text{konst.} = a_{\text{M}^+} \cdot a_{\text{X}^-} = K_{\text{L}_{\text{MX}}}^a$$

$K_{\text{L}_{\text{MX}}}^a$ wird **thermodynamisches Löslichkeitsprodukt** genannt. Mit $a = f \cdot c$ erhält man:

$$f \cdot c_{\text{M}^+} \cdot f \cdot c_{\text{X}^-} = f^2 \cdot c_{\text{M}^+} \cdot c_{\text{X}^-} = K_{\text{L}_{\text{MX}}}^a$$

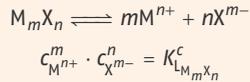
Bei sehr verdünnten Lösungen, wie sie bei schwer löslichen Elektrolyten in Abwesenheit von Fremdionen vorliegen, ist $f \approx 1$ und man kann das thermodynamische Löslichkeitsprodukt näherungsweise durch das **stöchiometrische Löslichkeitsprodukt** ersetzen:

$$c_{\text{M}^+} \cdot c_{\text{X}^-} = K_{\text{L}_{\text{MX}}}^c \approx K_{\text{L}_{\text{MX}}}^a$$

■ **MERKE**

Thermodynamisches Löslichkeitsprodukt: $a_{M^+} \cdot a_{X^-} = K_{L_{MX}}^a$
 Stöchiometrisches Löslichkeitsprodukt: $c_{M^+} \cdot c_{X^-} = K_{L_{MX}}^c$

Allgemein gilt für schwer lösliche Elektrolyte $M_m X_n$ bei Anwendung des stöchiometrischen Löslichkeitsprodukts:



Das Löslichkeitsprodukt gibt an, in welchem Maße ein schwer lösliches Salz in seine Ionen dissoziiert. Fügt man andererseits die Ionen eines schwer löslichen Salzes in wässriger Lösung zusammen, so fällt der Niederschlag aus, sobald das Produkt der Ionenkonzentrationen den Wert des Löslichkeitsprodukts überschreitet.

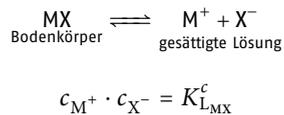
Versuch: Löslichkeit von $KClO_4$

$KClO_4$ wird aus einer verd. $HClO_4$ mit KCl gefällt, abfiltriert, gewaschen und anschließend in heißem Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen wird die über dem Bodenkörper befindliche gesättigte $KClO_4$ -Lösung abgegossen, geteilt und a) mit KOH , b) mit $HClO_4$ versetzt. In beiden Fällen fällt $KClO_4$ aus, da das Löslichkeitsprodukt überschritten wird.

5.2 Molare Löslichkeit

Aus dem Löslichkeitsprodukt lassen sich die Konzentration der einzelnen Ionen in der gesättigten Lösung und die Löslichkeit des Elektrolyten berechnen.

Für 1 : 1-Elektrolyte Typ MX gilt:



Bei der Dissoziation von MX entstehen genauso viele M^+ - wie X^- -Ionen. Ihre Konzentration entspricht der Löslichkeit C_{MX} bzw. der Stoffmengenkonzentration der gesättigten Lösung.

$$c_{M^+} = c_{X^-} = C_{MX}$$

$$C_{MX}^2 = K_{L_{MX}}^c, \quad C_{MX} = \sqrt{K_{L_{MX}}^c}$$

Beispiel: Fällung von KClO_4

$K_{\text{L}_{\text{KClO}_4}}^c = 10^{-2,05} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, $c_{\text{KClO}_4} = 10^{-1,025} \text{ mol/L}$; M_{K} : molare Masse des Kaliums = 39,10 mg/mmol

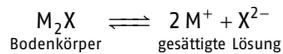
Gibt man zu 1 mL einer K^+ -Lösung 1 mL 2 mol/L HClO_4 -Lösung, so errechnet man mit $c_{\text{ClO}_4^-} = 1 \text{ mol/L}$ die K^+ -Konzentration, bei der gerade noch keine Fällung erfolgt:

$$c_{\text{K}^+} = \frac{K_{\text{L}_{\text{KClO}_4}}^c}{c_{\text{ClO}_4^-}} = 10^{-2,05} \text{ mol/L}$$

Diese entspricht in 2 mL Gesamtvolumen einer Gesamtmasse an Kalium von:

$$M_{\text{K}^+} \cdot c_{\text{K}^+} \cdot V = 39,10 \frac{\text{mg}}{\text{mmol}} \cdot 10^{-2,05} \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \cdot 2 \text{ mL} = 0,69 \text{ mg}$$

Enthält die ursprüngliche Lösung weniger als 0,7 mg Kalium, dann versagt der Nachweis auf Kalium (►S. 479).

Für 2 : 1-Elektrolyte Typ M_2X gilt:

$$c_{\text{M}^+}^2 \cdot c_{\text{X}^{2-}} = K_{\text{L}_{\text{M}_2\text{X}}}^c$$

Bei der Dissoziation von M_2X entstehen doppelt so viele M^+ -Ionen wie X^{2-} -Ionen.

$$c_{\text{M}^+} = 2c_{\text{X}^{2-}} \quad \text{und} \quad c_{\text{X}^{2-}} = \frac{c_{\text{M}^+}}{2}$$

Durch Einsetzen ins Löslichkeitsprodukt erhält man:

$$\frac{1}{2} c_{\text{M}^+}^3 = 4c_{\text{X}^{2-}}^3 = K_{\text{L}_{\text{M}_2\text{X}}}^c$$

und daraus:

$$c_{\text{M}^+} = \sqrt[3]{2K_{\text{L}_{\text{M}_2\text{X}}}^c} \quad \text{und} \quad c_{\text{X}^{2-}} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{L}_{\text{M}_2\text{X}}}^c}{4}}$$

Für die Löslichkeit des Elektrolyten ist anzusetzen:

$$c_{\text{M}_2\text{X}} = c_{\text{X}^{2-}} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{L}_{\text{M}_2\text{X}}}^c}{4}}$$

■ **MERKE** Die allgemeine Beziehung zwischen molarer Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt lautet:

$$c_{\text{M}_m\text{X}_n} = \sqrt[m+n]{\frac{K_{\text{L}_{\text{M}_m\text{X}_n}}^c}{m^m n^n}}$$

	Ag ₂ CrO ₄	AgI ₃	AgCl	AgSCN	AgBr	AgI
$K_{L_{Ag_m X_n}}$	10 ^{-11,7}	10 ^{-7,7}	10 ^{-9,96}	10 ⁻¹²	10 ^{-12,4}	10 ⁻¹⁶
$C_{Ag_m X_n}$	10 ^{-4,1}	10 ^{-3,85}	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ^{-6,2}	10 ⁻⁸

▣ **Tab. 5.1** Molare Löslichkeiten einiger Silbersalze

Die praktische Bedeutung der Gleichung ist jedoch beschränkt. Denn bei Verbindungen aus mehr als drei Komponenten wie Sb₂S₃ oder Al(OH)₃ ist die Voraussetzung einer vollständigen Dissoziation nicht mehr erfüllt. Es tritt meist stufenweise Dissoziation ein. Die Verwendung des Löslichkeitsprodukts liefert in diesen Fällen höchstens qualitative Hinweise.

Bei Salzen des gleichen Typs (z. B. MX) ist die molare Löslichkeit umso geringer, je kleiner der Wert des betreffenden Löslichkeitsprodukts ist. Bei Salzen unterschiedlichen Typs (wie MX und M₂X) muss man zum Vergleich erst die entsprechenden molaren Löslichkeiten berechnen (zu Beispielen siehe ▣ Tab. 5.1).

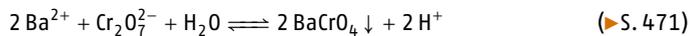
Beispielsweise entspricht der Zahlenwert des Löslichkeitsprodukts des Ag₂CrO₄ weitgehend dem des AgSCN (die Einheit ist jedoch mol³/L³ bzw. mol²/L²). Die Löslichkeit des Ag₂CrO₄ ist hingegen wesentlich höher als die des AgSCN.

Die Angaben über Löslichkeitsprodukte in der Literatur schwanken sehr, da häufig unterschiedliche Untersuchungsmethoden angewandt werden. Die Werte können daher nur als Grundlage für die Berechnung der Größenordnung der Löslichkeit dienen.

5.3 Fällung schwer löslicher Elektrolyte

Fällungsreaktionen schwer löslicher Elektrolyte können mit oder ohne Änderung des pH-Werts der Lösung verlaufen.

In den beiden ersten Fällen stellt sich ein pH-abhängiges Gleichgewicht ein:



In den folgenden Fällen verläuft die Fällung weitgehend unabhängig vom pH-Wert nahezu quantitativ:



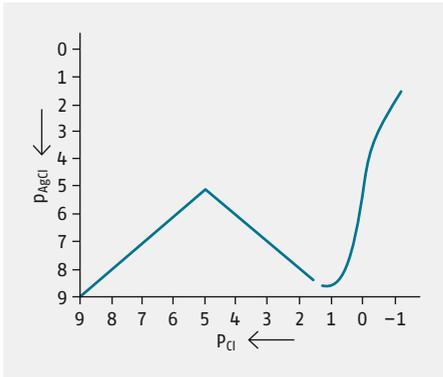
5.3.1 Fällungen ohne pH-Änderung

Als Beispiel für eine Fällung ohne pH-Abhängigkeit soll die Fällung von Ag⁺ als AgCl dienen. ◦ Abb. 5.1 zeigt die Abhängigkeit der Löslichkeit des AgCl von der Cl⁻-Konzentration der Lösung in logarithmischer Auftragung.

Als Konzentrationsmaß sind die p_{AgCl}- bzw. p_{Cl⁻}-Werte aufgetragen. Diese sind analog dem pH-Wert als der negative dekadische Logarithmus der Konzentration definiert.

Das Maximum der Löslichkeit von AgCl liegt bei einem äquivalenten Verhältnis der Ionen – also am Äquivalenzpunkt der Fällungsreaktion – vor:

$$c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Ag}^+} = \sqrt{K_{L_{\text{AgCl}}}^c} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$



○ **Abb. 5.1** Abhängigkeit der AgCl-Löslichkeit von der Cl^- -Konzentration in der Lösung

Eine weitgehend quantitative Fällung von Ag^+ wird durch einen geringen Überschuss an Cl^- -Ionen (Lösung etwa $10^{-1,5}$ mol/L an Cl^-) erreicht. Entsprechend dem Löslichkeitsprodukt sinkt dann c_{Ag^+} auf $10^{-8,5}$ mol/L erheblich ab:

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{L,AgCl}}^c}{c_{\text{Cl}^-}} = \frac{10^{-10}}{10^{-1,5}} = 10^{-8,5} \text{ mol/L}$$

Höhere Cl^- -Konzentrationen sind schädlich, da AgCl bei $c_{\text{Cl}^-} \geq 10^{-1}$ mol/L unter Bildung von $[\text{AgCl}_2]^-$ -Komplexen teilweise wieder in Lösung geht (► S. 95).

5.3.2 Fällungen mit pH-Änderung

Als Beispiele für pH-abhängige Reaktionen sollen die analytisch wichtigen Hydroxid- und Sulfidfällungen behandelt werden.

Hydroxidfällungen

Die Fällung der schwer löslichen Hydroxide erfolgt in einem bestimmten pH-Bereich, der vom Löslichkeitsprodukt des Hydroxids und der Ausgangskonzentration des zu fällenden Kations abhängig ist. ▣ Tab. 5.2 gibt die Löslichkeitsprodukte und die theoretischen **pH-Bereiche der Fällung einiger schwer löslicher Hydroxide** wieder.

Die Konzentration der Ausgangslösung soll 10^{-2} mol/L für das jeweilige Kation betragen. Angegeben ist der pH-Wert zu Beginn der Fällung. Eine für analytische Zwecke ausreichende, praktisch vollständige Fällung ist erreicht, wenn die Konzentration des Kations auf 10^{-5} mol/L abgesunken ist. Die experimentellen Werte weichen von den theoretischen manchmal etwas ab, wenn z. B. das Löslichkeitsprodukt nur ungenau bekannt ist oder basische Salze ausgefällt werden.

Bei amphoteren Hydroxiden erfolgt bei höheren pH-Werten Wiederauflösung unter Bildung von Hydroxokomplexen.

Die Berechnung des pH-Bereichs der Fällung ergibt sich aus dem Löslichkeitsprodukt, wie das Beispiel für ein Hydroxid $\text{M}(\text{OH})_2$ zeigt.

Fällungsreaktion:

