

Allgemeine Chemie für Mediziner

Teil I (Allgemeine und Anorganische Chemie) - Prof. Dr. Dieter Rehder Stand: Oktober 2011

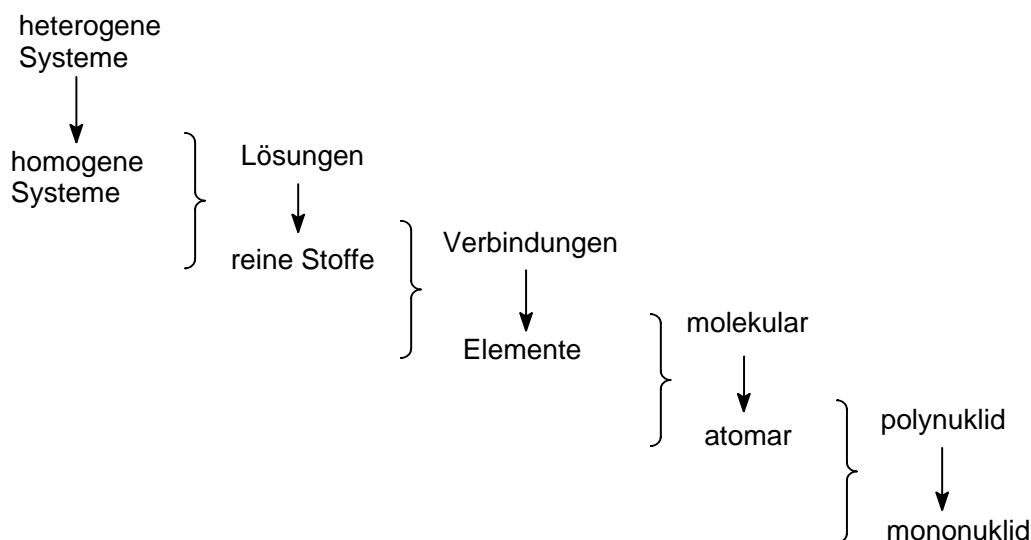
Schlüsselbegriffe sind im Folgenden unterstrichen und in der alphabetische Übersicht am Ende des Skripts alphabetisch zusammengestellt.

Definitionen; Einteilung der Stoffe; Messgrößen

„Chemie“ kann man als diejenige Naturwissenschaft definieren, die stoffliche Veränderungen beschreibt (im Gegensatz zur Physik, die sich mit Zustandsänderungen von Stoffen befasst, ohne dass deren stoffliche Identität verändert würde). Ein Beispiel ist das Rosten von Eisen (Fe): Das Metall Eisen ist charakterisiert durch seinen metallischen, silbrig-grauen Glanz, eine Dichte von 7.8 g cm^{-3} , die Befähigung den elektrischen Strom und Wärme zu leiten, von einem Magneten angezogen zu werden, duktil (schmiedbar) zu sein. Im Kontakt mit feuchter, Kohlendioxid-haltiger Luft rostet Eisen – ein chemischer Vorgang, denn die stoffliche Natur ändert sich nun. Aus dem Element Fe wird die Verbindung Rost (ungefähre Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), mit neuen Eigenschaften: Rost ist eine rotbraune, pulvrig-poröse Substanz, die den elektrische Strom und die Wärme nicht mehr leitet und nicht magnetisierbar ist. Ein weiteres Beispiel für einen chemischen Vorgang ist die „Verbrennung“ der Glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) durch den eingeatmeten Sauerstoff im Organismus: Glucose wird hierbei durch den Sauerstoff (O_2) zu H_2O und CO_2 abgebaut. Diese Reaktion liefert Energie, die zuvor als „chemische Energie“ in der Glucose gespeichert war. Chemische Umsätze sind generell mit energieliefernden oder -verbrauchenden Prozessen verknüpft; meist wird hierbei die Energie in Form von Wärme umgesetzt.

Um die Vielfalt der uns umgebenden Stoffe zu ordnen, unterteilt man die Stoffwelt in Gruppen. Dies kann auf unterschiedlichen Ebenen geschehen: Im voraristotelischen Griechenland kannte man vier „Elemente“ (Feuer, Wasser, Erde, Luft) als unterschiedliche Ausprägungen einer „prima materia“; unter Aristoteles kam eine „quinta essentia“, der „Geist“ oder „Äther“, hinzu. Eine praktisch deckungsgleiche Unterteilung gibt es im Buddhismus (Feuer, Wasser, Erde, Wind; Raum).

Systematisch, und für die Chemie „passend“, können Stoffe nach folgendem Schema, dem ein hierarchisches Prinzip zugrunde liegt, eingeteilt werden:



Heterogene – uneinheitliche – Systeme setzen sich aus Phasen zusammen, an deren Grenzen sich die Eigenschaften des die Phase aufbauenden Stoffes sprunghaft ändern. Beispiel: Granit (zusammengesetzt aus Feldspat, Quarz und Glimmer), Blut (eine Suspension von Blutkörperchen im Blutplasma), Milch (eine Emulsion von Fetttröpfchen in einer wässrigen Lösung), Rauch und Nebel (Aerosole, die feste Teilchen oder Flüssigkeitströpfchen in Luft dispergiert enthalten). Homogene – einheitliche – Stoffe weisen keine sprunghaften Änderungen ihrer Eigenschaften innerhalb des Stoffsystems auf. Man erhält sie durch Auftrennung heterogener Stoffe (Sedimentation, Filtration, Zentrifugieren, Sieben, Auslesen, ...). Homogene Systeme können entweder Lösungen sein (Salzlösung, Zuckerlösung, Wein, Messing, Wasserstoff in Platin) oder Reine Stoffe. Reine Stoffe erhält man aus Lösungen durch Trennverfahren wie Destillieren, Extrahieren oder Chromatographie. Reine Stoffe können Verbindungen sein (Feldspat, Quarz, Glimmer, Salz, Zucker, Wasser, Alkohol, Kohlendioxid) oder Elemente (Sauerstoff, Kupfer, Zink, Schwefel, Helium, Phosphor). Verbindungen lassen sich mittels chemischer Verfahren in Elemente zerlegen. Elemente können molekular aufgebaut sein (O_2 , O_3 , S_8 , P_4) oder atomar (Edelgase, Hg-Dampf). Natürlich vorkommende Atome sind in der Regel polynuklid (Ausnahme: Fluor, das mononuklid ist). Polynuklide Elemente (z. B. die drei Wasserstoffisotope Wasserstoff, Deuterium, Tritium) können aber mit speziellen Methoden, z.B. Massenspektrometern oder Diffusion, in Mononuklide zerlegt werden. Die Begriffe „Nuklid“ und „Isotop“ werden im nächsten Kapitel erläutert.

In der Chemie geläufige Messgrößen sind in der Tabelle zusammengestellt. Eine Besonderheit ist hier die Stoffmenge (Einheit: mol). 1 mol eines beliebigen Stoffes umfasst stets $6.023 \cdot 10^{23}$ elementare Einheiten (Avogadro'sche Zahl N_A). Elementare Einheiten können sein: Atome, Moleküle, Elektronen, Photonen usw. Konzentrationen und Energieumsätze werden üblicherweise auf die Stoffmenge bezogen. Die in der Chemie verwendete Energiegröße ist meist die Enthalpie (H , von *heat content* = Wärmeinhalt) bzw. die Reaktionsenthalpie ΔH . ΔH gibt den molaren Energieumsatz (Energieumsatz pro mol) einer chemischen Reaktion bei konstantem Druck an.

In der Chemie geläufige Messgrößen

Messgröße	Symbol	Einheit
Masse ^a	m	g (oder kg)
<u>Stoffmenge</u>	n	mol
Volumen	V	l (oder ml, oder cm^3)
Energie (hier: Entahlpie)	H	J (Joule)
Dichte	ρ	g/cm^3 $\rho = m/V$
<u>Stoffmengenkonzentration</u>	c^c	mol/l $c = n/V$
<u>Molmasse</u>	M	g/mol ; Da ^b $M = m/n^d$
molare Reaktionsenthalpie	ΔH	kJ/mol

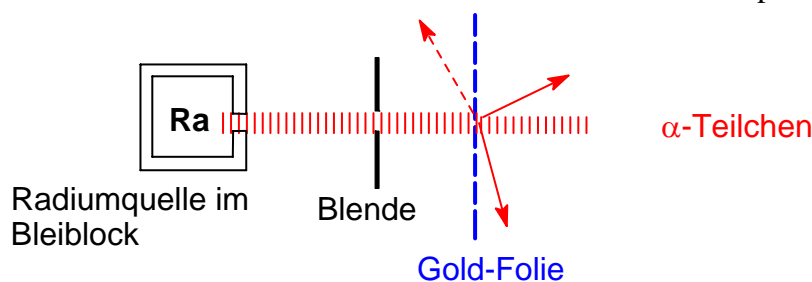
^a Nicht zu verwechseln mit Gewicht (eigentlich eine schwereabhängige Kraft; $K = m \cdot b$, b = Beschleunigung). ^b Die Einheit Da (Dalton) wird vornehmlich in der Biochemie verwendet. $Da \approx 1$ atomare Masseneinheit u ; s. weiter unten). ^c Z. B. entspricht eine isotonische Kochsalzlösung (0.9 %ig) einer Stoffmengenkonzentration von rund 0.15 mol/l. ^d Bezogen auf 1/12 der Masse des Kohlenstoffisotops ^{12}C .

Teile und Vielfache der Grundeinheiten:

10^{-3}	milli (m)	10^3	kilo (K)
10^{-6}	mikro (μ)	10^6	mega (M)
10^{-9}	nano (n)	10^9	giga (G)
10^{-12}	pico (p)	10^{12}	tera (T)
10^{-15}	femto (f)	10^{15}	peta (P)
10^{-18}	atto (a)	10^{18}	exa (E)

Atombau

Im Jahre 1911 stellte Rutherford ein Experiment vor, mit dem zum ersten Mal der Aufbau der Atome entschlüsselt wurde. Bis dahin hielt man Atome für „miniaturisierte, ideal-elastische Bällchen“, die nicht weiter teilbaren Grundeinheiten eines Elementes. Das Experiment ist in der unten stehenden Abbildung skizziert: Rutherford beschoss – unter Verwendung einer Radiumquelle – eine äußerst dünne, nur wenige Atomschichten dicke Goldfolie (Gold = Au) mit α -Teilchen. α -Teilchen sind zweifach positiv geladene Heliumkerne (2 Protonen + 2 Neutronen). Er beobachtete, dass der weitaus größte Teil der α -Teilchen ungehindert durch die Folie hindurchtrat und schloss daraus, dass die Atome im Wesentlichen leer sind. Ein kleiner Teil wurde abgelenkt, und zwar in einer Weise, wie sie nur durch eine abstoßende Wechselwirkung zwischen zwei gleichnamig geladenen Teilchen erklärt werden kann; ein noch kleinerer Teil wurde reflektiert. Aus diesen Beobachtungen ließ sich der Schluss ziehen, dass (i) die Masse der Atome auf einen sehr kleinen Raum konzentriert ist – den Atomkern, und dass (ii) der Atomkern wie die α -Teilchen positiv geladen ist. Da ein Atom insgesamt neutral ist, muss eine nahezu masselose Hülle negativer Ladung die positive Ladung des Kerns kompensieren. Die negative geladene Hülle definiert das Volumen des Atoms. Die Relation zwischen Kerndurchmesser und Durchmesser des Atoms liegt bei 10^{-5} (Wasserstoff: Atomdurchmesser: 10^{-10} m = 100 pm, Kerndurchmesser: 10^{-15} m = 1 fm). Das entspricht grob der Relation eines Kirchenschiffes zu einem Stecknadelkopf.



Träger der positiven Ladung sind die Protonen (p; Ladung +1, molare Masse ≈ 1), Träger der negativen Ladung sind die Elektronen (e^- ; Ladung -1 , molare Masse $1/1836$ der des Protons). Zusätzlich zu den Protonen enthalten die Kerne (mit Ausnahme des „normalen“ Wasserstoffs) noch Neutronen (n; Ladung 0, molare Masse vergleichbar der des Protons). Weitere Elementarteilchen (s. Tabelle), die u.a. im Kontext Radioaktivität eine Rolle spielen, sind das Positron (e^+ oder β^+ , das Antiteilchen zum Elektron) und das Neutrino ν .

Elementarteilchen

Name	Symbol	Ort/ Entstehung	Ruhemasse (u^a) bzw. Ladung Molmasse (g mol^{-1})
Proton	p, H^+	Atomkern	1.00728 +1

Neutron	n	Atomkern	1.00867	0
Elektron	e^- , β^-	Atomhülle/ Zerfall eines n	0.00055	-1
Positron	e^+ , β^+	Zerfall eines p	0.00055	+1
Neutrino	ν	Zerfall eines p oder n ^b	~0	0

^a „u“ steht für atomic mass unit (atomare Einheit = 1); 1 u \approx 1Da

^b Beim Zerfall eines Neutrons entsteht ein Antineutrino, beim Zerfall eines Protons ein Neutrino

Charakteristische Größen für einen Atomkern sind die Massenzahl und die Kernladungszahl. Ein derart gekennzeichnete Kern heißt Nuklid. Die Massenzahl ergibt sich als Summe aus Protonen und Neutronen, die Kernladungszahl ist die Summe der Protonen (und somit die Gesamtladung des Kernes). Sie heißt auch Ordnungszahl, da sie zugleich angibt, an welcher Stelle des Periodensystems ein Atom eingeordnet ist. Nuklide derselben Kernladungszahl aber unterschiedlicher Massenzahl nennt man Isotope (ein und desselben Elementes); Isotope unterscheiden sich also nur durch die Anzahl der Neutronen; sie stehen im Periodensystem an der selben Stelle (*iso topos*). Man pflegt die Kernladungszahl (Ordnungszahl) unten links, die Massenzahl oben links an ein Elementsymbol zu schreiben. Beispiele:

${}^1_1\text{H}$ ${}^2_1\text{H}$ ${}^3_1\text{H}$ Die Wasserstoffisotope Protium, Deuterium und Tritium

${}^{12}_6\text{C}$ ${}^{13}_6\text{C}$ ${}^{14}_6\text{C}$ Die drei wichtigsten Kohlenstoffisotope

${}^{235}_{92}\text{U}$ ${}^{238}_{92}\text{U}$ Zwei der gebräuchlichsten Uranisotope

Für Deuterium ist auch das Symbol „D“ gebräuchlich. Tritium (auch mit dem Symbol „T“ abgekürzt), C-14 und die beiden Uranisotope sind instabil (radioaktiv).

Radioaktivität

Radioaktivität ist eine die Instabilität von Atomkernen begleitende Eigenschaft. Instabil sind vor allem die schwereren Nukliden (Beispiele: Radium, Uran, Plutonium); Radioaktivität tritt aber auch bei leichteren Nukliden auf, wenn diese eine gegenüber den Protonen größeren Neutronenüberschuss haben (Beispiele: Tritium, Kohlenstoff-14). Die wichtigsten Zerfallsformen sind

- α -Zerfall (Emission zweifach positiv geladener Heliumkerne der Masse 4)
- β^- -Zerfall (Emission von Elektronen)
- β^+ -Zerfall (Emission von Positronen)

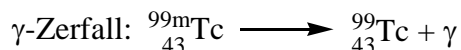
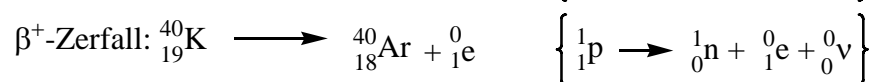
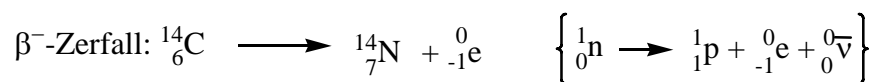
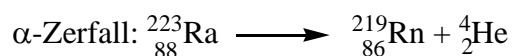
Begleitend tritt fast immer auf

- γ -Strahlung (extrem kurzweilige = energiereiche elektromagnetische Strahlung)

α -Teilchen werden im elektrischen Feld zum negativen, β -Strahlen zum positiven Pol hin abgelenkt. Die γ -Strahlen erfahren keine Ablenkung. Während γ -Strahlen eine hohe Durchdringungskraft haben (Abschirmung erfolgt erst durch 80 mm dickes Aluminiumblech), ist

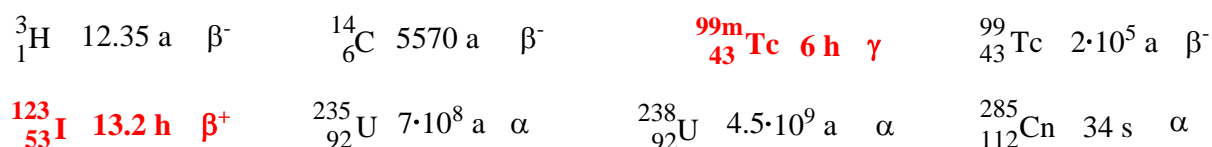
die Reichweite von α -Strahlen wegen ihres hohen Wirkungsquerschnittes besonders gering (0.005 mm Alu-Blech). Elektronen liegen dazwischen (0.5 mm Alublech).

Beispiele für radioaktiven Zerfall:



Beim α -Zerfall (Erniedrigung der Kernladungszahl um zwei Einheiten) rückt das neu entstandene Element (das Tochterelement) im Periodensystem um zwei Positionen nach links, beim β^{-} -Zerfall (Erhöhung der Kernladungszahl um eine Einheit) um eine Position nach rechts, beim β^{+} -Zerfall (Erniedrigung der Kernladungszahl um eine Einheit) um eine Position nach links. Der Tochterkern liegt in der Regel zunächst im angeregten Zustand vor, der sich durch Emission eines γ -Quants stabilisiert (Übergang in den Kern-Grundzustand). In einigen Fällen sind die angeregten Zustände vergleichsweise stabil, was durch „m“ (für *metastabil*) hinter der Massenzahl gekennzeichnet wird (s. das Technetium-Beispiel oben). In der Radiodiagnostik finden vor allem die Positronen-Emissions-Tomografie (PET) insbesondere mit Jodisotopen, sowie – in der γ -Strahlen Diagnostik – ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ Verwendung.

Für die das Ausmaß an Aktivität eines radioaktiven Elementes ist die Halbwertszeit $t_{1/2}$ ein Maß. Sie gibt an, in welchem Zeitraum die Hälfte der Kerne einer ursprünglich vorhandenen Menge eines Elementes zerfällt. Je kürzer die Halbwertszeit, um so „aktiver“ ist also ein Nuklid. Beispiele für Halbwertszeiten. (a = Jahr [annum], h = Stunde [hora], s = Sekunde).



Uran wird in Kernkraftwerken und auch waffentechnisch (Atombombe) verwendet.

Technetium-99m (${}^{99\text{m}}\text{Tc}$) ist ein metastabiler γ -Strahler, der mit einer Halbwertszeit von 6 Stunden in ${}^{99}\text{Tc}$ zerfällt (das als β^{-} -Strahler mit einer Halbwertszeit von $2 \cdot 10^5$ Jahren weiter zerfällt). ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ spielt in der medizinischen Radiodiagnostik eine wichtige Rolle. Copernicium (Cn) ist das z.Zt. „jüngste“ künstlich hergestellte Elemente. Kohlenstoff-14 und Tritium (beide Isotope sind β^{-} -Strahler) werden bei der Altersbestimmung verwendet, Tritium z.B. bei der Alterskontrolle von Wein oder der Datierung von unterirdischen Wasserreservoirs, C-14 bei der Datierung archäologischer Funde, sofern diese organische Materialien enthalten (Carbon-Methode): Solange ein Organismus, z.B. ein Baum, lebt, tauscht er seine Biomasse und damit auch seinen Kohlenstoff ständig mit der umgebenden Atmosphärenluft aus, die im Kohlendioxidgehalt stets einen weitgehend konstanten Prozentsatz an ${}^{14}\text{CO}_2$ aufweist. Nach dem Fällen des Baumes, erfolgt dieser Austausch nicht mehr. Der Gehalt an ${}^{14}\text{C}$ nimmt stetig ab; über die Rest-Aktivität lässt sich der Zeitpunkt bestimmen, zu dem der Baum gefällt worden war.

Gemessen wird die Aktivität eines Radionuklids in Bequerel (Bq). 1 Bq = 1 Zerfall pro Sekunde. (Mitunter wird auch noch die Einheit Curie, Ci, verwendet. 1 Ci = $3.7 \cdot 10^{10}$ Bq; dies entspricht der Aktivität von einem Gramm Radium).

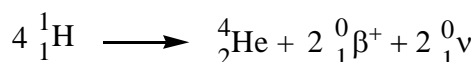
Die Beurteilung der biologischen Wirkung radioaktiver Strahlung erfolgt durch die Energiedosis; sie wird in Gray (Gy) angegeben; 1 Gy = 1J/1kg (d.h. absorbierte Strahlungsenergie pro Masse). Die Äquivalentdosis berücksichtigt auch die Strahlungsart:

Äquivalentdosis = Energiedosis \times Q, wo Q ein von der Strahlungsart abhängiger Faktor ist (Q = 20 für α ; 1 für β , γ und Röntgenstrahlen; 3-10 für Neutronen). Angegeben wird die Äquivalentdosis in Sievert (Sv), Einheit J/kg. (Gebrauchlich ist auch noch die Einheit rem [röntgen equivalent man]); 1 Sv entspricht 100 rem).

Strahlenbelastung des menschlichen Körpers in mSv/Jahr

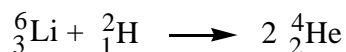
Natürlicher Hintergrund (z.B. Radon, kosmische Strahlung)	1
Interne Belastung (z.B. ^{14}C und ^{40}K)	0.25
Eine Röntgendurchleuchtung	0.1
Computer-Tomographie	20
Krebstherapie	30-70
Umgebung Tschernobyls	100

Kernchemische Prozesse spielen weiterhin eine Rolle bei der Kernfusion und bei der Kernspaltung. Die Kernfusion ist z.B. der energieliefernde Prozess in unserer Sonne (und anderen Fixsternen): Hier verschmelzen 4 Protonen (= Wasserstoffkerne) zu Helium. Dabei werden Positronen freigesetzt. Daneben entstehen Neutrinos.

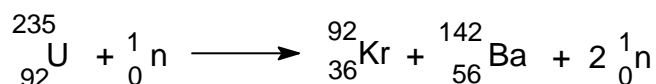


Vergleicht man die Masse des Heliumkernes mit der Summe der Massen der den Heliumkern aufbauenden zwei Protonen und zwei Neutronen, so kommt man zu einem Defizit von 0.036608 g/mol. Die Umrechnung dieses Massendefektes in Energie mit Hilfe der Einsteinschen Energie-Masse-Beziehung $E = mc^2$ (E = Energie, m = Masse, c = Lichtgeschwindigkeit = $3 \cdot 10^8$ m/s) ergibt eine Energiemenge von $3.3 \cdot 10^{12}$ J/mol; vergl. die bei der Knallgasreaktion ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) frei werdende chemische Energie von ca. $3 \cdot 10^5$ J/mol).

Künstlich Fusion, z.B. in der Wasserstoffbombe, verläuft gemäß folgender Reaktion:



Die in Kernkraftwerken durchgeführte kontrollierte Kernspaltung z.B. von angereichertem Uran (Anreicherung des Isotops U-235) liefert Nutzenergie. Die Spaltung wird mit langsamen, so genannten thermischen Neutronen durchgeführt, z.B. gemäß der Gleichung:



Da hierbei mehr Neutronen frei als eingesetzt werden, bedarf es einer diffizilen Steuerung, um einerseits das Erlöschen, andererseits das Durchbrennen des Reaktors zu verhindern. 1 g Uran liefert $8 \cdot 10^{10}$ J; das entspricht dem Brennwert von $2.4 \cdot 10^3$ kg Kohle.

Das Bohr-Sommerfeldsche Atommodell

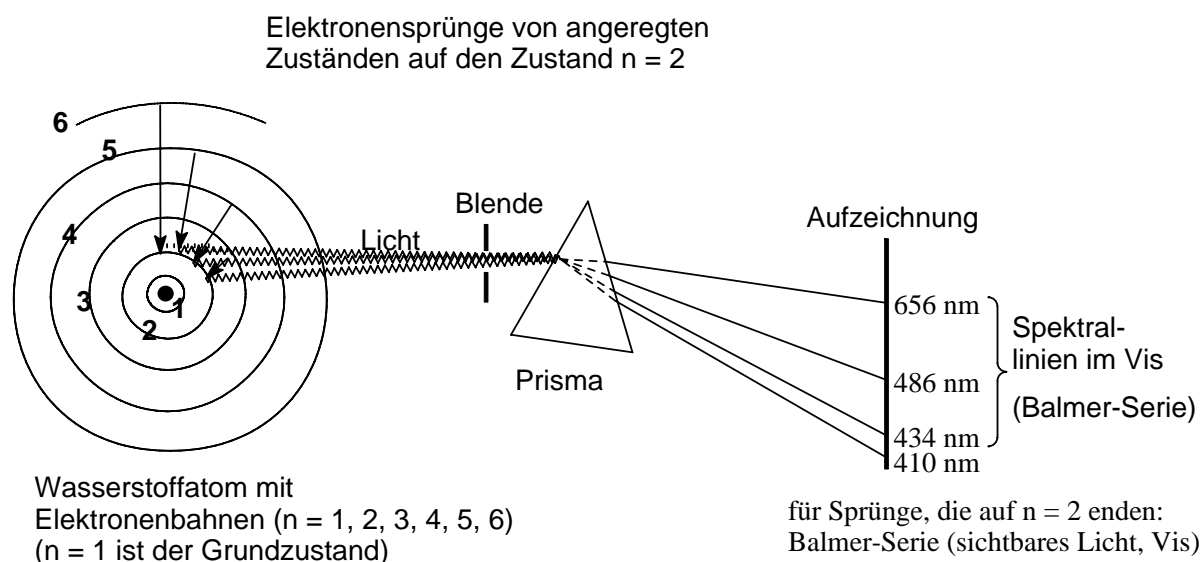
Das von Niels Bohr ab 1913 entwickelte und von Sommerfeld verfeinerte Atommodell beschreibt in differenzierter Form die Struktur der Elektronenhülle der Atome und vermittelt damit einen Zugang zum Verständnis chemischer Vorgänge: Stoffumwandlungen sind Umstrukturierungen der (äußeren Bereiche) der Elektronenhüllen. Grundlage der Bohrschen Vorstellungen waren Beobachtungen von Spektren insbesondere des Wasserstoffatoms: Führt man einem Wasserstoffatom Energie zu, so geht es unter Aufnahme dieser Energie in einen angeregten Zustand über. Ein solcher angeregter, energiereicher Zustand hat aber nur eine geringe Lebensdauer (Mikro- bis Nanosekunden); der Wasserstoff kehrt, über Zwischenzustände, in den Grundzustand zurück und emittiert die Energie dabei wieder, u.a. in Form sichtbaren Lichtes.

$H + \text{Energie} \rightarrow \{H\}^* \rightarrow H + \text{Energie (in Form elektromagnetischer Strahlung, „Licht“)}$

Energieinhalte sichtbaren Lichts

Farbe	≈Wellenlänge (nm)	Energie (kJ/mol)
Rot	700	171
Gelb	600	199
Grün	550	217
Blau	450	266
Violett	400	299

Durch ein Prisma wird das emittierte Licht in eine Reihe enger Frequenzbänder aufgelöst. Bohr interpretierte diese Vorgänge mit einem „Planetenmodell“ des Atoms:



1. Das die Atomhülle des Wasserstoffatoms repräsentierende *Elektron umkreist den Atomkern* auf einer Bahn (Schale). Dies geschieht *ohne Energieverlust*. (Mit diesem Postulat liegt eine Abkehr von klassischen Vorstellungen der Physik vor: bei klassischer Betrachtung müsste eine bewegte Ladung Energie abstrahlen; das Elektron würde also kontinuierlich Energie verlieren und schließlich in den Kern stürzen, was einer Instabilität des Atoms entspräche, die aber nicht beobachtet wird).

2. Das Elektron kann unterschiedliche Bahnen mit unterschiedlichem Abstand vom Kern einnehmen. Erlaubt sind aber nur Bahnen, die der folgenden Bedingung genügen:
 Bahnumfang \times Impuls = ganzzahliges Vielfaches des Plankschen Wirkungsquantums,

$$2\pi r \times mv = nh$$
 r = Bahnradius, m = Masse, v = Geschwindigkeit, $n = 1, 2, 3, \dots$, h = Planck-Konstante. In anderen Worten: *Der Bahndrehimpuls ist gequantelt.*
3. Bei der *Aufnahme von Energie* springt das Elektron vom Grundzustand ($n = 1$, entsprechend der kernnächsten Bahn, der K-Schale) auf einen der höher liegenden Zustände ($n = 2$: L-Schale, $n = 3$: M-Schale, $n = 4$: N-Schale, usw.). Dieser Übergang vom Grundzustand zu angeregten Zuständen erfolgt *diskontinuierlich*, d.h. das Elektron befindet sich zum Zeitpunkt x im Grundzustand, zum Zeitpunkt y im angeregten Zustand, im Zeitintervall x bis y aber nicht dazwischen.
4. Bei der Rückkehr in tieferliegende Zustände und in den Grundzustand (auch wieder diskontinuierlich) werden Energiebeträge *emittiert*, die den Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Zuständen (Bahnen) entsprechen. Eine Analyse des emittierten Lichtes gibt dann Auskunft über die energetischen Zustände der diskreten Bahnen, auf denen das Elektron sich befinden kann.

Die Zahl n (1, 2, 3, ...) definiert die erlaubten Energiezustände des Elektrons. Sie wird als Hauptquantenzahl bezeichnet. In der Verfeinerung von Sommerfeld sind diese *Hauptenergieniveaus* unterteilt in *Energie-Unterniveaus*, anschaulich Ellipsenbahnen unterschiedlicher Exzentrizität, charakterisiert durch die Nebenquantenzahl l . l kann Werte von 0 bis $n-1$ annehmen:

$n = 1$ $l = 0$ (s) (Exzentrizität = 0: Kreisbahn)

$n = 2$ $l = 0$ (s) $l = 1$ (p)

$n = 3$ $l = 0$ (s) $l = 1$ (p) $l = 2$ (d)

$n = 4$ $l = 0$ (s) $l = 1$ (p) $l = 2$ (d) $l = 3$ (f)

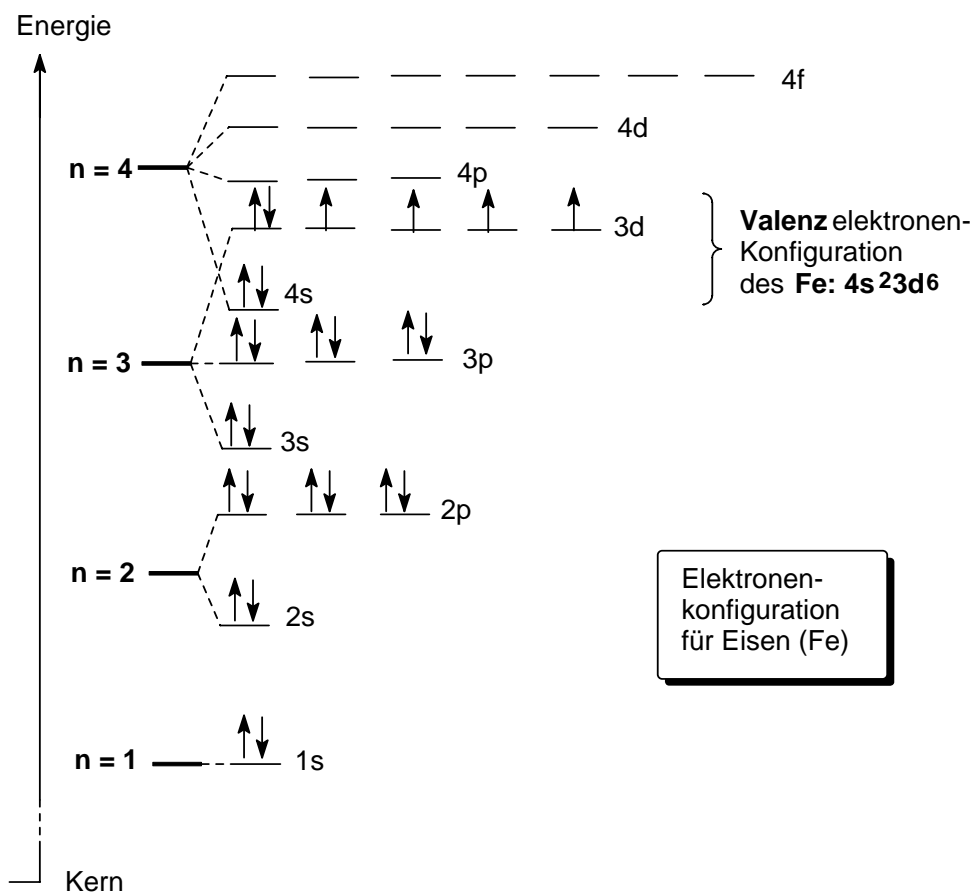
Für die Nebenquantenzahlen, die die Energieuntersniveaus unter der jeweiligen Hauptquantenzahl bestimmen, werden auch die Buchstaben s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$) und f ($l = 3$) verwendet, und man spricht dann von s-Elektronen, p-Elektronen usw., bzw. von s-(Unter)niveaus, p-(Unter)niveaus usw.

Im Magnetfeld spalten die durch n und l gekennzeichneten Niveaus weiter auf, beschrieben durch die Magnetquantenzahl m , die von $-l$ über 0 bis $+l$ läuft, also z.B.

$l = 2$: $m = -2, -1, 0, +1, +2$

Damit gibt es unter $l = 0$ ein, unter $l = 1$ drei, unter $l = 2$ fünf und unter $l = 3$ sieben magnetische Unter-Unterniveaus. Im ungestörten Atom sind diese durch m gekennzeichneten Zustände energiegleich (*entartet*).

Das folgende Schema fasst die Abfolge und Aufspaltung der Energieniveaus (Elektronenbahnen) für die Hauptquantenzahlen 1-4 zusammen, wobei die magnetischen Unter-Unterniveaus für jeden l-Typ (s, p, d, f) im selben energetischen Zustand (also entartet) eingezeichnet sind. Man beachte, dass das 4s-Niveau energetisch etwas günstiger liegt als das 3d-Niveau (\rightarrow Nebengruppenelemente). Jedes der durch n, l und m beschriebenen Niveaus kann mit maximal zwei Elektronen besetzt werden. Die Unterscheidung der beiden Elektronen erfolgt durch deren Spin (anschaulich: Rotation um die Achse; Eigendrehimpuls), beschrieben durch die Spinquantenzahl s, die die Werte $+1/2$ bzw. $-1/2$ annehmen kann, häufig (und auch hier) symbolisiert durch \uparrow bzw. \downarrow .



Das Schema zeigt die Gesamtelektronenverteilung für das Eisen. Die Besetzung der Energieniveaus mit Elektronen, beginnend beim Wasserstoff, folgt drei Regeln:
 Regel 1: Aufbau-Prinzip. Es wird stets das Energieniveau besetzt, das energetisch am günstigsten (tiefsten) liegt.

Regel 2: Hund'sche Regel (Regel von der größt möglichen Multiplizität). Entartete Energieniveaus werden zunächst einzeln besetzt. Erst danach erfolgt das Einfüllen eines zweiten Elektrons in die einzelnen m-Zustände der l-Unterniveaus. Der Grund für die zunächst erfolgende Einzelbesetzung liegt darin, dass die Doppelbesetzung energetisch weniger günstig ist: Die Paarung zweier (negativ geladener) Elektronen erfordert zusätzlichen Energieaufwand.

Regel 3: Pauli-Regel. Zwei Elektronen müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden. Bei Doppelbesetzung eines durch n, l und m gekennzeichneten Niveaus bedeutet dies, dass das zweite Elektron gegenüber dem ersten mit entgegengesetztem Spin eingebaut wird. In den doppelt besetzten Zuständen liegen die Elektronen also stets gepaart

vor. Jedes Elektron, also auch jedes der 92 Elektronen bis hin zum Uran, hat damit seine eigene Individualität.

Die Gesamtanordnung der Elektronen wird als Elektronenkonfiguration bezeichnet. Für den Chemiker sind in der Regel nur die Elektronen in den äußeren Schalen von Interesse, da nur deren Anordnung in stofflichen Veränderungen umstrukturiert werden. Da stoffliche Veränderungen mit dem Bruch und/oder der Neuknüpfung von Bindungen („Valenzen“) einhergehen, bezeichnet man diese äußeren Schalen (bzw. Zustände) auch als Valenzschalen (bzw. Valenzzustände); die Elektronenverteilung hier dann als Valenzelektronen-Konfiguration.

Das Periodensystem der Elemente

Elemente der selben Valenzelektronen-Konfiguration gehören in die selbe Gruppe (Familie); Elemente der selben Hauptquantenzahl n gehören in die selbe Periode des Periodensystems der Elemente. Das entscheidende Ordnungsprinzip ist also die Anzahl (und die Art der Verteilung) der Elektronen in der äußeren Schale (Hauptgruppen) bzw. *den* äußeren Schalen (Nebengruppen und f-Elemente).

Hauptgruppen. Sie umfassen die Elemente der Valenzelektronen-Konfiguration $ns^{1-2}p^{0-6}$:

Gruppe 1: Wasserstoff (H) und Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr); ns^1

Gruppe 2: Erdalkalimetalle (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra); ns^2

Gruppe 13: Bor-Aluminium-Gruppe (B, Al, Ga, In, Tl); ns^2p^1

Gruppe 14: Kohlenstoff-Silizium-Gruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb); ns^2p^2

Gruppe 15: Stickstoff-Phosphor-Gruppe (Pniktogene: N, P, As, Sb, Bi); ns^2p^3

Gruppe 16: Chalcogene (O, S, Se, Te, Po); ns^2p^4

Gruppe 17: Halogene (F, Cl, Br, I, At); ns^2p^5

Gruppe 18: Edelgase (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn); ns^2p^6

Die Elemente verteilen sich auf die Perioden 1 ($n = 1$: H und He) bzw. 2 ($n = 2$: Li, Be, B, C, N, O, F, Ne) bis 7 ($n = 6$: Fr, Ra). Mit jedem Edelgas sind die s und p Unterniveaus abgesättigt (die Edelgase sind daher besonders stabil und reaktionsträge = „edel“), und es beginnt das Befüllen der nächsten Schale. Die Gruppen-Nummer (Gruppen 1 und 2) bzw. die zweite Ziffer der Gruppen-Nummer (Gruppen 13-18) gibt die Gesamtzahl der Außenelektronen (Valenzelektronen) an.

Nebengruppen (d-Block-Elemente; Übergangselemente). Bei diesen Elementen werden auch d-Niveaus der zweitäußeren Schale besetzt (vergl. das Schema oben für Eisen); sie besitzen also die Valenzelektronen-Konfiguration $ns^2(n-1)d^{1-10}$ (s. aber Gruppen 6 und 10), mit $n = 3-7$. In Klammern: künstliche, kurzlebige Elemente.

Gruppe 3: Sc, Y, La, Ac; s^2d^1

Gruppe 4: Ti, Zr, Hf, (Rf); s^2d^2

Gruppe 5: V, Nb, Ta, (Db); s^2d^3

Gruppe 6: Cr, Mo, W, (Sg); s^1d^5 (Stabilität halbbesetzter Bahnen, hier der d-Bahn, führt zur Konfiguration s^1d^5 statt s^2d^4)

Gruppe 7: Mn, Tc, Re, (Bh); s^2d^5

Gruppe 8: Fe, Ru, Os, (Hs); s^2d^6

Gruppe 9: Co, Rh, Ir, (Mt); s^2d^7

Gruppe 10: Ni, Pd, Pt, (Ds); s^2d^8

Gruppe 11: Cu, Ag, Au, (Rg); s^1d^{10} (Stabilität voll besetzter Schalen, daher s^1d^{10} statt s^2d^9)

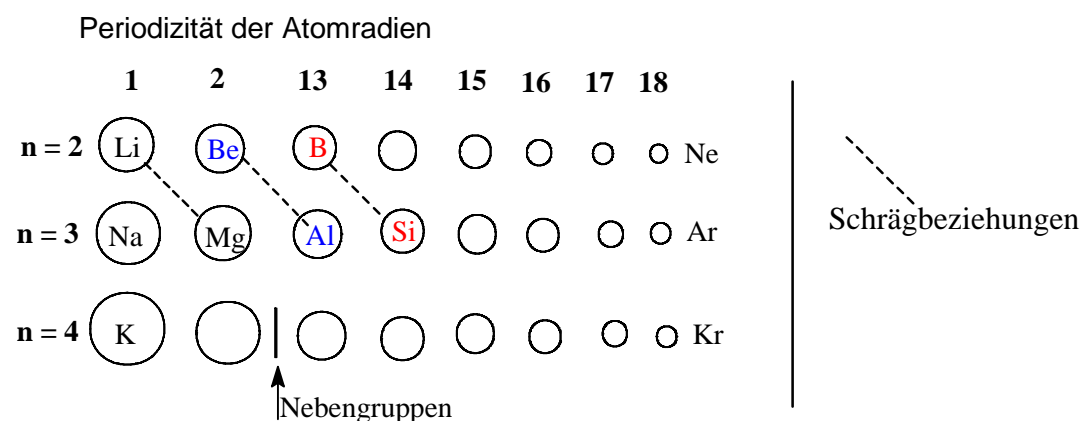
Gruppe 12: Zn, Cd, Hg, (Cn); s^2d^{10}

Bei den Nebengruppen-Elementen repräsentiert die Gruppennummer die Gesamtzahl der Außenelektronen (s + d).

Lanthanide und Actinide: Dies sind die auf Lanthan bzw. Actinium folgenden jeweils 14 Elemente der generellen Elektronenkonfiguration $6s^2 5d^1 4f^{1-14}$ (Lanthanide) bzw. $7s^2 6d^1 5f^{1-14}$ (Aktinide), also Elemente, die auch im f-Unterniveau ($l = 3$) Elektronen aufweisen und daher auch die Bezeichnung f-Block-Elemente führen.

Während alle d- und f-Block-Elemente Metalle sind, gibt es unter den Hauptgruppenelementen neben typischen Metallen auch typische Nichtmetalle und Übergangsformen („Halbmetalle“). Der Metallcharakter innerhalb einer Periode ändert sich in charakteristischer Weise (periodisch) mit der Valenzelektronenkonfiguration: er nimmt von links nach rechts ab. Weiterhin findet man eine Zunahme des Metallcharakters innerhalb der Gruppen von oben nach unten, so dass sich die Metalle links und unten im Periodensystem häufen, die Nichtmetalle rechts und oben. Beispiel: In der zweiten Periode ($n = 2$) sind die Elemente Lithium und Beryllium Metalle, Bor ist ein Halbmetall, C, N, O, F und Ne sind Nichtmetalle. In der Gruppe 14 (Valenzelektronenkonfiguration $ns^2 p^2$) ist Kohlenstoff ein Nichtmetall, Silizium und Germanium sind Halbmetalle, Zinn und Blei sind Metalle.

Ursächlich für dieses Verhaltens ist eine Abnahme des Atomdurchmessers entlang der Perioden (also von links nach rechts) als Folge zunehmender Coulomb-Wechselwirkungen (elektrostatischer Anziehung) zwischen positiv geladenem Kern und negativ geladener Elektronenhülle einerseits, und eine Zunahme des Atomdurchmessers innerhalb der Gruppen von oben nach unten durch neu hinzukommende Elektronenschalen andererseits. Siehe hierzu die Abbildung unten. Das wiederum hat eine Zunahme der Ionisierungsenergie von links nach rechts und eine Abnahme der Ionisierungsenergie von oben nach unten zur Folge. Die Ionisierungsenergie E_I ist die für die Ablösung eines Elektrons erforderliche Energie, also die Energie, die aufzuwenden ist, um ein neutrales Atom in ein Kation zu überführen (Atom \rightarrow Kation $^+ + e^-$). Je größer das Atom ist, d.h. je ausgedehnter die Elektronenhülle ist (und damit die Entfernung der Elektronen vom Kern), um so geringer ist E_I . Kleine E_I korrelieren mit Metallcharakter (die metallischen Eigenschaften hängen eng mit der Bereitschaft der Atome zusammen, Elektronen in das Metallgitter zu entlassen).



Die Atomradien der Elemente der 2. Periode ($n = 2$) sind sehr ähnlich denen der rechts benachbarten Elemente der 3. Periode ($n = 3$). Als Folge dieser Schrägbeziehung ähneln sich die chemischen Eigenschaften z.B. von Li und Mg, Be und Al, B und Si.

Bedeutung einiger Bioelemente (Auswahl)

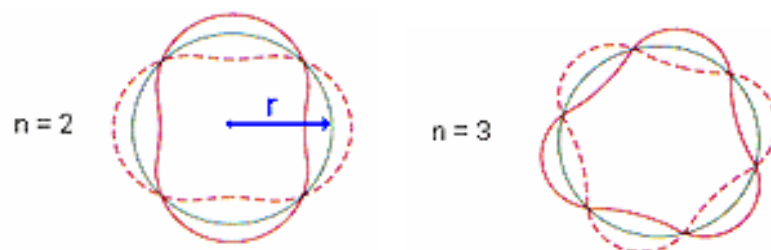
- Na^+ und K^+ : wichtigste „freie“ Ionen; Regulation des osmotischen Druckes, der Membranpotenziale, der Enzymaktivität, ...
- Mg^{2+} : Chlorophyll; anaerober Energie-„Metabolismus“ ($\text{ATP} \rightarrow \text{ADP}$)
- Ca^{2+} : Muskelkontraktion; als Hydroxylapatit (Calciumphosphat $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) wichtiger Bestandteil der Knochen; als Aragonit und Calcit (beides CaCO_3) Gerüstsubstanz in Muscheln, Schnecken, Korallen.
- V, Mo, W, Mn, Fe, Ni, Cu: aktive Zentren in Elektronentransfer-Enzymen, Oxigenasen, Dismutasen, ...
- Fe: Sauerstofftransport; Eisenspeicherproteine (Ferritine)
- Fe: als Magnetit (Fe_3O_4) in Orientierungsorganen von Bakterien, Bienen, Tauben
- Co: Cobalamine (Vitamin- B_{12})
- Zn^{2+} : im aktiven Zentrum zahlreicher Enzyme, z.B. Hydrolasen, Carboanhydrase, Alkoholdehydrogenase; Zinkfinger (genetische Transskription), Stabilisierung der Tertiär- und Quartärstrukturen von Proteinen; Reparaturenzyme
- Si: Knochenaufbau; in Form von SiO_2 /Silicagelen Stützsubstanz (Pflanzen) und Gerüstsubstanz (Kieselalgen)
- P: als Bestandteil des Hydroxylapatits im Knochen; als Phosphat Aktivierung diverser organischer Substrate (s. z.B. ATP, NADPH, Glucosephosphat ...); als Phosphatester Bestandteil der Zellmembran.
- Se: als Selenocystein in einigen Enzymen (z.B. Glutathionperoxidase)
- F: als Fluorapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) im Knochen, Zahnbein), Zahnschmelz
- Cl: als Chlorid neben Hydrogencarbonat wichtigstes freies Anion.
- I: Bestandteil mehrerer Schilddrüsenhormone.

Medizinisch relevante Elemente (Auswahl):

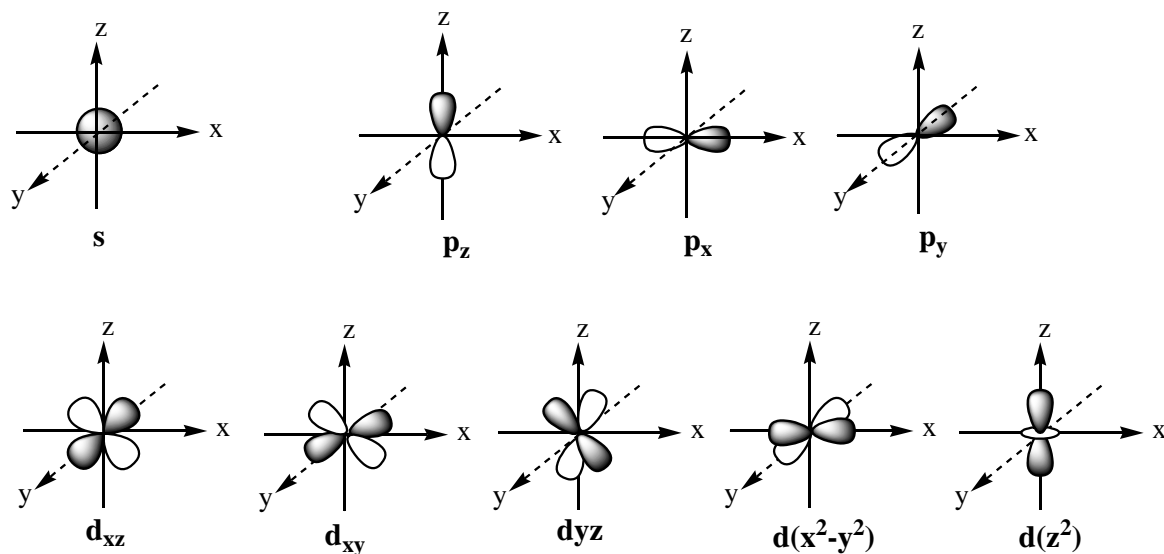
- Li: Behandlung manisch depressiver Patienten
- Gd: Kontrastmitteln bei der Diagnose durch kernmagnetische Resonanz.
- Ba: als BaSO_4 Kontrastmittel bei der Röntgendiagnose im Darmtrakt.
- $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (metastabiler γ -Strahler): in der Radiodiagnostik von z.B. Knochenkrebs
- Pt z.B. als Cisplatin ($\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$) in der Chemotherapie von Hoden- und Ovariarkrebs.
- Au: in der Therapie rheumatischer Arthritis.
- Sb^{III} : Behandlung von entzündlichen Hautunreinheiten.
- Bi^{III} : Behandlung von Magengeschwüren (Heliobacter-Infektionen).

Elektronenzustände in der Orbital-Darstellung

Elektronen, bisher als Teilchen behandelt, können auch als Wellen beschrieben werden (Welle-Teilchen Dualismus). Von Schrödinger wurden hierfür 1926 Gleichungen eingeführt, welche die Elektronenzustände durch Wellenfunktionen erfassen. Elektronen sind danach stehende Kugelwellen bzw., projiziert in die Ebene, stehende Kreiswellen. Damit eine solche Kreiswelle sich nicht auslöscht, muss sie der Bedingung $2\pi r = n\lambda$ gehorchen. In dieser Bedingung für eine stehende Welle ist $2\pi r$ der Kreisumfang, λ die Wellenlänge der Elektronenwelle, und n eine ganze natürliche Zahl, die hier mit der Hauptquantenzahl gleichzusetzen ist. Mit dieser Bedingung wird das erste Bohrsche Postulat (Elektronen umkreisen den Kern ohne Energieverlust) umgangen.



Im Jahre 1927 führte Heisenberg die Unbestimmtheitsrelation ein. Danach können Ort x und Impuls $p = mv$ eines Teilchens, z.B. des Elektrons, nicht *zugleich* mit beliebiger Genauigkeit bestimmt werden. Vielmehr gilt: $\Delta x \cdot \Delta p \geq h/2\pi$ (h ist das Plancksche Wirkungsquantum), wo Δx bzw. Δp die Unschärfe (Unbestimmtheit) von x und p sind. Dem Elektron lässt sich also kein *definierter* Aufenthaltsort zuordnen. Aus dem Aufenthaltsort, der Bahn (engl.: *orbit*) wird so ein Aufenthaltswahrscheinlichkeitsraum (Orbital), in dem das Elektron mit einer Wahrscheinlichkeit von, z.B., 99% anzutreffen ist. Die Kombination dieser Unschärferelation mit der Beschreibung des Elektrons als Welle führt schließlich zu den Orbital-Darstellungen der Elektronenzustände. Die Hauptquantenzahl gibt hier nach wie vor den Haupt-Energiezustand an. Die Nebenquantenzahl wird zu einem Maß für die Form des Orbitals (s: kugelförmig, p: hantelförmig, d: kleeblattförmig), die Magnetquantenzahl m zu einem Maß für die Ausrichtung im Koordinatensystem (also entlang der Achsen x , y und z).

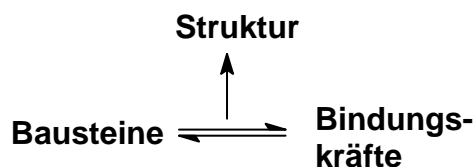


s-, p- und d-Orbitale. Dunkel: positiver, hell: negativer Orbitallappen. Die Indizes geben die Ausrichtung im kartesischen Koordinatensystem an.

Die Knüpfung chemischer Bindungen entspricht dann einer Überlappung der Orbitale der das Molekül bildenden Atome.

Die chemische Bindung

Hierunter versteht man *Kräfte*, unter deren Wirkung einzelne *Bausteine* zu größeren Aggregaten definierter zwei- oder dreidimensionaler *Struktur* zusammengefügt werden, und die die Bausteine in diesen Aggregaten zusammenhalten.



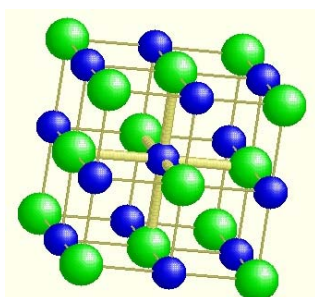
Die Bausteine und durch deren Zusammenfügen entstehende Strukturen können sein:

- Ionen \rightarrow Ionengitter (Salze); die zugrundeliegenden *sehr starken* Bindungskräfte sind elektrostatischer Natur; die Bindung heißt Ionenbindung.
- Atome \rightarrow Moleküle; die *sehr starken* Bindungskräfte beruhen hier auf der Tendenz, durch gemeinsame Nutzung von Elektronenpaaren einen (gegenüber der

Ausgangssituation) energetisch günstigeren Zustand zu erreichen; die Bindung heißt Atom- oder kovalente Bindung.

- Metallatome → Metallgitter; *starke* elektrostatische Wechselwirkung zwischen positiven (kationischen) „Metallrümpfen“, die das Gitter aufbauen, und einem negativen „Elektronengas“, das durch die Ionisierung der Atome entsteht; metallische Bindung.
- Ion + Molekül → Solvat (z.B., für Molekül = H₂O, Hydrat); *mittelstarke* elektrostatische Wechselwirkung zwischen Ion und Dipol; van der Waals-Bindung.
Beispiel: $\text{Na}^+ + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$
- Molekül + Molekül: van der Waals Bindungen werden auch zwischen polarisierten Molekülen (Moleküldipolen) ausgebildet; Hierzu gehört der biologisch wichtige Sonderfall der Wasserstoffbrücken-Bindung, z. B. $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}-$.

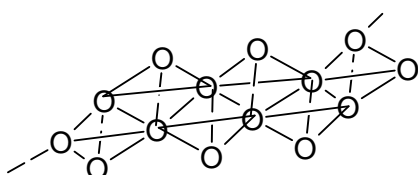
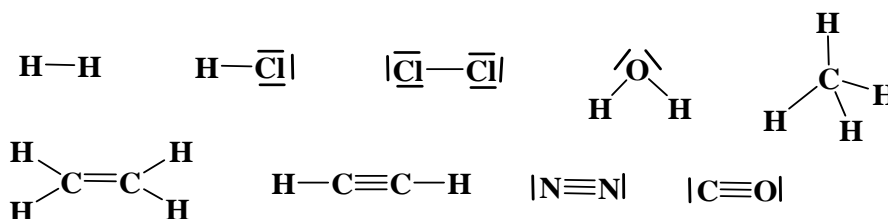
In der folgenden Abbildung sind Beispiele für die verschiedenen Bindungstypen zusammengestellt.



Ionenbindung:

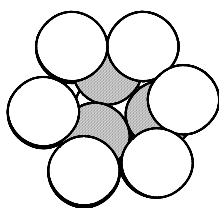
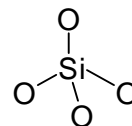
Ionengitter (Ausschnitt) am Beispiel Natriumchlorid = Kochsalz
(grün: Chlorid-Anionen, blau: Natrium-Kationen)

Kovalente Bindung (Atombindung):

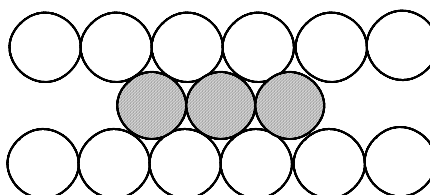


(SiO₂)_n

aufgebaut aus kanten-
verknüpften SiO₄-Tetraedern:



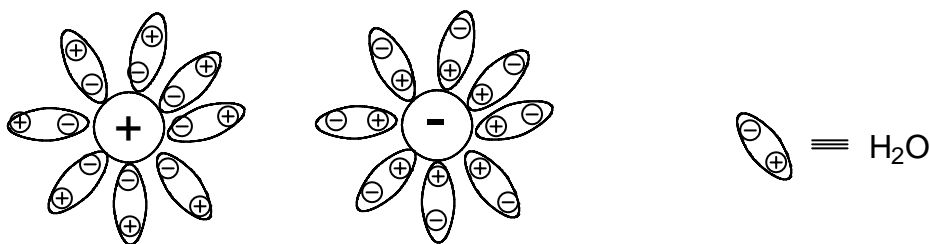
Aufsicht



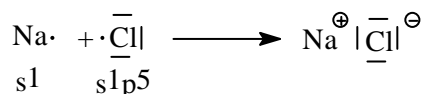
Seitensicht

Metallbindung. Dichteste Kugelpackung (offene und schraffierte Kugeln repräsentieren unterschiedliche Schichten identischer Metallatome)

Van der Waals-Bindung Beispiel: Hydratation von Na^+Cl^-

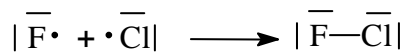


Sowohl bei der Ionen- als auch bei der kovalenten Bindung ist die treibende Kraft die Tendenz der Atome, eine stabile Elektronen-Achterschale (Edelgaskonfiguration: Valenzelektronenkonfiguration s^2p^6) zu erreichen. In der Ionenbindung geschieht das durch Übertragen eines oder mehrerer Elektronen von einem auf den anderen Bindungspartner:

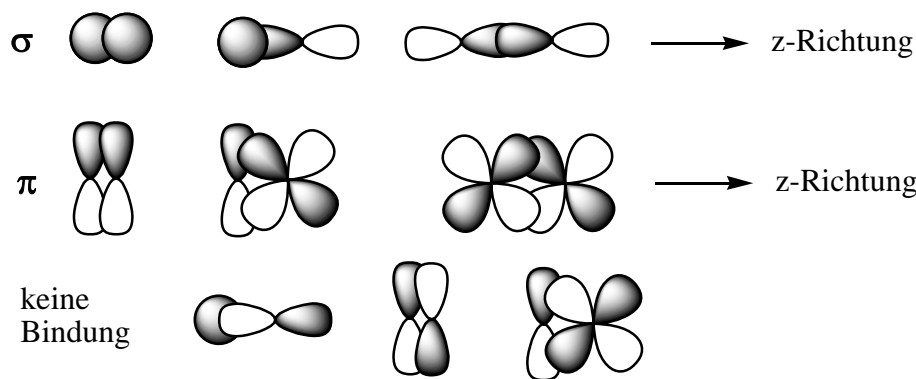


Hierbei entstehen Kationen (positiv geladen) und Anionen (negativ geladen), die sich gegenseitig anziehen. Da Coulomb-Kräfte in alle Raumrichtungen gleichsam wirken, kommt es zur Bildung von Riesenmolekülen bis hin zu makroskopischen Kristallen. In diesen Kristallen sind die Kationen und Anionen regelmäßig angeordnet \rightarrow Ionengitter. Die dabei frei werdende Energie heißt Gitterenergie. Ionenbindungen werden immer dann ausgebildet, wenn sich die Elektronegativitäten der Bindungspartner stark unterscheiden (um ca. 2 Einheiten), typischerweise also zwischen Metallen (wie Na, Mg, Al, Fe) und Nichtmetallen (wie Chlor, Sauerstoff und Schwefel).

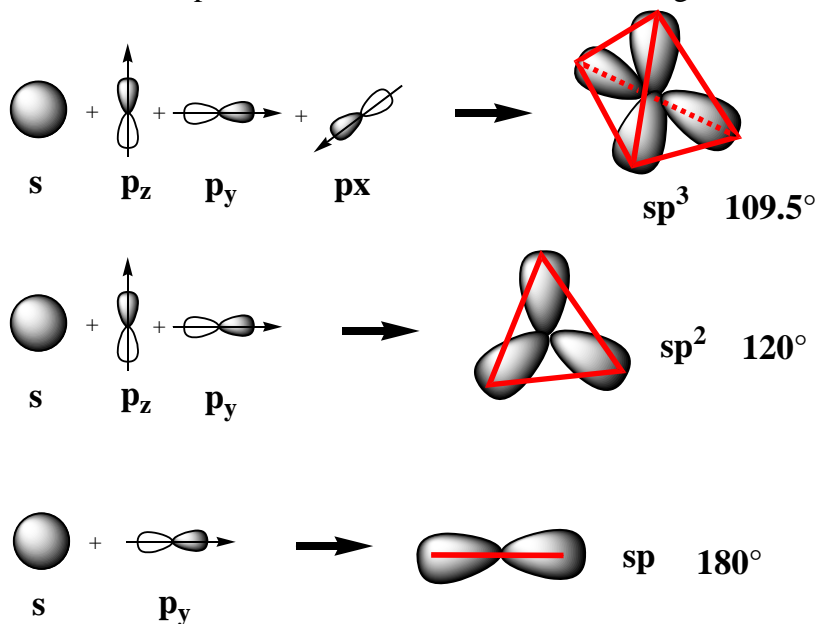
Bei der kovalenten Bindung erreichen die Bindungspartner die stabile Edelgaskonfiguration dadurch, dass sie sich ein bis drei Elektronenpaare teilen (bindende Elektronenpaare):



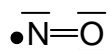
Hier sind die Bindungskräfte nur auf den jeweiligen Bindungspartner zugerichtet, sodass man häufig niedermolekular aufgebaute Verbindungen – also einfache Moleküle – erhält. Sind solche Moleküle beliebig oft miteinander verbunden, wie z.B. im Quarz (SiO_2), so erhält man auch hier Riesenmoleküle, so genannte Gerüststrukturen. Bindende und nicht für die Bindung verwendete Elektronenpaare (einsame oder freie Elektronenpaare) symbolisiert man durch einen Strich. Kovalente Bindungen (auch Valenzen genannt) werden vornehmlich dann ausgebildet, wenn die sich verbindenden Elemente keine oder nur relativ geringe Elektronegativitätsunterschiede aufweisen, wie im Falle H (2.2) und C (2.5). Z.B. sind praktisch alle organischen Verbindungen kovalent (Ausnahmen: Salze der Carbonsäuren; Ammoniumsalze). Einfachbindungen wie in den Beispielen HCl, Cl_2 , H_2O (s. oben) können durch Überlappung von zwei s-Orbitalen, einem s- und einem p_z -Orbital (wenn die Vorzugsrichtung im Molekül als z-Richtung definiert ist) oder zwei p_z -Orbitale zustande kommen. Solche Bindungen, mit dem Maximum an Elektronendichte auf der Kernverbindungsline der beiden Atome, nennt man σ -Bindungen. Sind senkrecht zur z-Richtung weitere p-Orbitale im Atom besetzt, so können auch diese überlappen, und man erhält zusätzlich zur σ -Bindung eine oder zwei π -Bindungen, also eine Doppelbindung wie im Ethen (Ethylen) oder eine Dreifachbindung wie im Ethin (Acetylen). In π -Bindungen liegen die Maxima der Elektronendichte ober- und unterhalb der Kernverbindungsline (auf der Kernverbindungsline ist die Elektronendichte null).



Kohlenstoff (4 Außenelektronen: Valenzelektronenkonfiguration $s^2 p_x^1 p_y^1 p_z^0$) wird vor Bindungsbildung energetisch angeregt. In diesem angeregten Zustand sind alle vier Valenzorbitale mit jeweils einem Elektron besetzt, also $s^1 p_x^1 p_y^1 p_z^1$. Im weiteren können dann die Orbitale „vermischen“. Diese Vermischung, oder Hybridisierung, führt zu Hybridorbitalen: Bei der Hybridisierung aller vier Orbitale entstehen vier gleichwertige, in die Ecken eines Tetraeders gerichtete sp^3 -Hybridorbitale, die jeweils mit einem Elektron besetzt sind. Bindet der Kohlenstoff an vier Wasserstoffatome, wie im Methan (CH_4), so kommt es zur Überlappung der vier sp^3 -Orbitale des C mit den s-Orbitalen der vier H; alle vier Bindungen sind dann gleichwertige σ -Bindungen. Beteiligen sich nur zwei bzw. ein p-Orbital an der Hybridisierung, so erhält man trianguläre sp^2 bzw. lineare sp -Hybridorbitale. Die verbleibenden p-Orbitale können dann für π -Bindungen Verwendung finden.

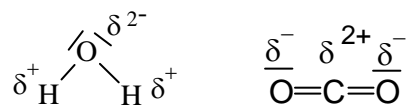


Formal geht man bei der Aufstellung von Valenzstrichformeln folgendermaßen vor:
 (1) Ermittlung der Gesamtzahl der Valenzelektronen der das Molekül aufbauenden Atome;
 (2) Verteilung aller Valenzelektronen in der Weise, dass jedes Atom im Molekül eine Elektronen-Achterschale (Wasserstoff: Zweierschale) bekommt. Von der Achterschale („Edelgasregel“) kann abgewichen werden, wenn die Gesamtzahl der Elektronen ungerade ist; dann erhält einer der Bindungspartner nur sieben Elektronen; s. das Beispiel NO.

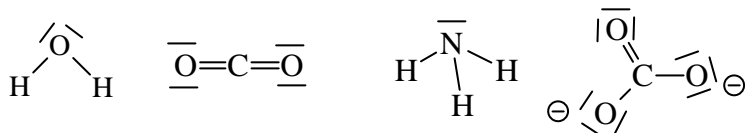


Bei Molekülen, die aus Elementen mit unterschiedlichen Elektronegativitäten aufgebaut sind, ist die Bindung polarisiert (das/die gemeinsame/n Elektronenpaar/e sind etwas stärker in

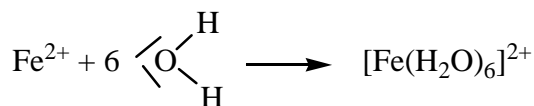
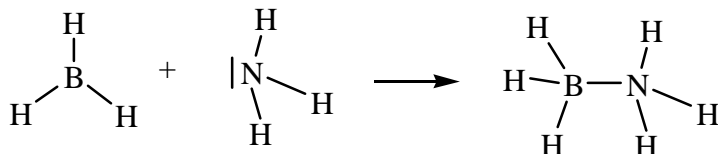
Richtung auf den elektronegativeren Bindungspartner delokalisiert). Dem kann man durch Anfügen von Partiellladungen δ^+ bzw. δ^- Rechnung tragen, z.B. bei Wasser (einem Dipol) und Kohlendioxid:



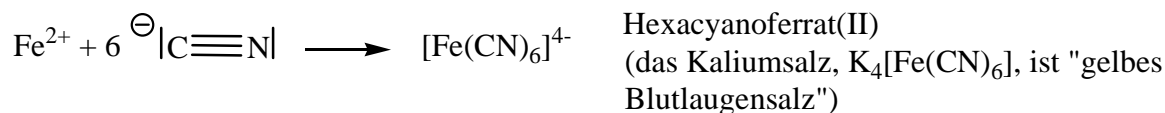
Freie Elektronenpaare an mittigen Atomen bewirken eine Abwinkelung. So sind Wasser bzw. Ammoniak (NH_3) gewinkelt bzw. pyramidal gebaut, während CO_2 bzw. das Carbonation (CO_3^{2-}) linear bzw. eben sind:



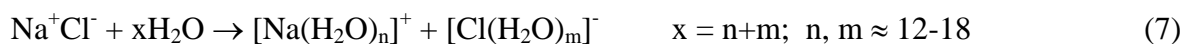
Ein spezieller Fall der kovalenten Bindung liegt vor, wenn nicht beide Bindungspartner zu bindenden Elektronenpaar beisteuern, sondern nur einer. In diesem Falle spricht man von koordinativer Kovalenz (auch: dative Bindung); s. das Beispiel Borhydrid (BH_3 , mit einer Elektronenlücke) und NH_3 (mit einem freien Elektronenpaar). Moleküle mit Elektronenlücken nennt man auch Lewis-Säuren, solche mit freien Elektronenpaaren auch Lewis-Basen. Eine besondere Rolle spielt die koordinative Kovalenz in Komplexen der Nebengruppenelemente (Übergangsmetalle). Beispiel: Fe^{2+} hat die Elektronenkonfiguration $4s^0 4p^0 3d^6$. Zum kompletten Befüllen der Valenzschalen ($s^2 p^6 d^{10}$) fehlen 12 Elektronen. Diese können zum Beispiel von 6 Molekülen Wasser oder 6 Cyanidionen zur Verfügung gestellt werden.



(nur eines der freien e-Paare pro H_2O findet Verwendung)

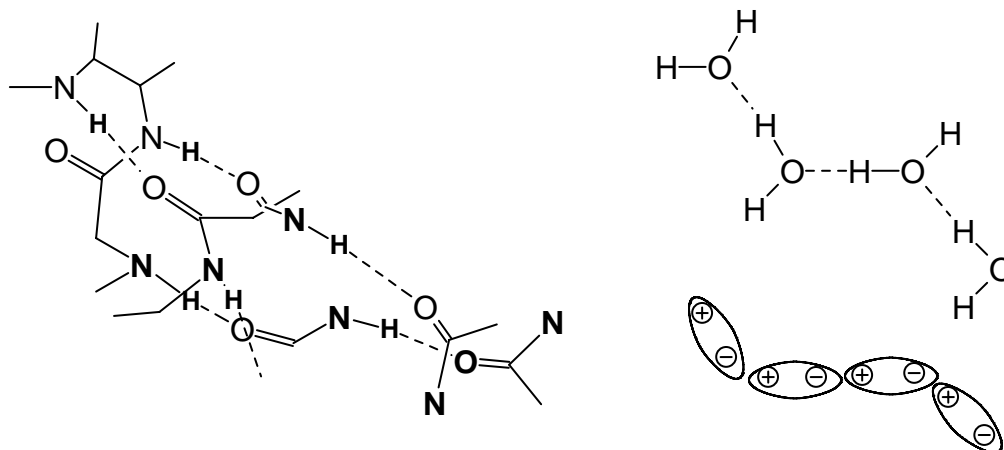


Viele Salze lösen sich in Wasser. Der dabei erfolgende Zusammenbruch des Ionengitters wird begünstigt durch (a) die Zunahme der Entropie (s. die Gibbs-Helmholtz-Gleichung im Kapitel „Die Chemische Reaktionsgleichung“) und (b) die bei der Hydratation (= Umhüllung mit Wassermolekülen; s. die Abbildung auf S. 16 oben) frei werdende Energie:



Die bei der Hydratation wirkenden Bindungskräfte zwischen Ionen und Wasser-Dipolen werden unter dem Begriff van der Waals-Wechselwirkungen subsummiert. Hierzu gehört auch die elektrostatische Anziehung zwischen Dipolen, die gleichfalls zur Aggregation führt. Ein Beispiel ist die Bildung von „Clustern“ in flüssigem Wasser, wie in der Abbildung unten

rechts dargestellt. Eine hierzu alternative Beschreibung ist die Ausbildung so genannter Wasserstoffbrücken-Bindungen. Wasserstoffbrückenbindungen können recht stabil sein; sie spielen eine zentrale Rolle für die Tertiärstrukturen vieler Biomoleküle, z.B. der Proteine und der Doppelhelix der DNA (Desoxyribonukleinsäuren, Träger der Erbinformation). Ein Ausschnitt aus einer helikalen Proteinstruktur, stabilisiert durch N-H...O Brücken, ist schematisiert links in der Abbildung gezeigt.



Die Chemische Reaktionsgleichung, Enthalpie und Entropie

Die chemische Reaktionsgleichung gibt an

- die Richtung, in der die Reaktion (bevorzugt) abläuft, gekennzeichnet durch \rightarrow
- welche Edukte und welche Produkte im Reaktionsgeschehen beteiligt sind
- in welchen Proportionen sich die Stoffe umsetzen (gekennzeichnet durch Zahlen [= stöchiometrische Faktoren] vor den Formeln)
- die zur Umsetzung kommenden Stoffmengen und Massen
- die Ladungsbilanz (bei Reaktionen, an denen Ionen beteiligt sind)
- die Energiebilanz

Besonderheiten: Δ über dem Reaktionspfeil: Wärmezufuhr erforderlich; \downarrow Stoff fällt aus; \uparrow Stoff geht aus.

Chemische Reaktionen können exotherm sein (Enthalpie wird frei; $-\Delta H$) oder endotherm (Enthalpie wird verbraucht; $+\Delta H$); sie können exergonisch verlaufen ($-\Delta G$) oder endergonisch ($+\Delta G$). ΔH entspricht dem Gesamtenergieumsatz (Enthalpie der Produkte minus Enthalpie der Edukte; Enthalpie = Energie bei konstantem Druck). ΔG ist die Freie Reaktionsenthalpie, d.h. die frei verfügbare, in *Nutzarbeit* umwandelbare Enthalpie. ΔH und ΔG stehen mit der Reaktionsentropie ΔS über die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung in Beziehung:

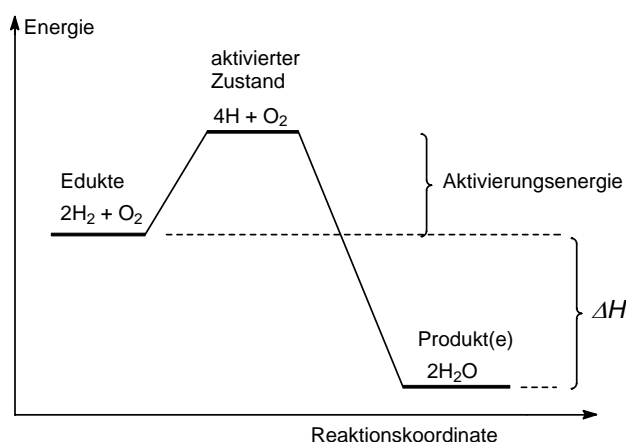
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

T ist die Temperatur, gemessen in K (Kelvin; $0\text{ °C} \approx 273\text{ K}$). Die Entropie S ist ein Maß für den (Un)ordnungszustand. Zunehmende Ordnung entspricht abnehmender Entropie, d.h. $\Delta S < 0$. Zusammen mit dem Energiegewinn ($-\Delta H$) ist für gewöhnlich die Zunahme der Unordnung ($+\Delta S$) eine Triebkraft für den Ablauf einer chemischen Reaktion. Eine chemische Reaktion läuft dann freiwillig ab, wenn sie exergonisch – also ΔG negativ – ist. Im folgenden ein Beispiel:

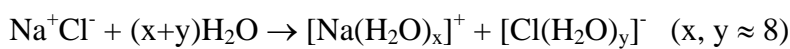


Die Reaktion ist exotherm ($\Delta H = -286 \text{ kJ/mol}$). Der Ordnungsgrad nimmt zu (da sich aus drei Volumina Edukten zwei Volumina Produkte bilden), $T\Delta S$ wird also negativ ($T\Delta S = -49 \text{ kJ/mol}$). Somit erhält man $\Delta G = -286 - (-49) = -237 \text{ kJ/mol}$.

Häufig sind Reaktionen – wie auch in diesem Beispiel – kinetisch gehemmt, sie laufen also trotz negativem ΔG nicht spontan ab; es bedarf dann der Überwindung einer Aktivierungsschwelle. Zur Überwindung dieser Schwelle muss Aktivierungsenergie zugeführt werden; vergl. die Skizze. Die Aktivierungsschwelle kann durch einen Katalysator herabgesetzt werden. So wird die Knallgasreaktion entweder durch Zünden (Energiezufuhr) oder im Kontakt mit Platin (als Katalysator) initiiert.

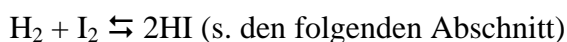


Auch das Lösen eines Salzes (z.B. Kochsalz NaCl) in Wasser kann im Sinne einer „chemischen“ Reaktion formuliert werden (hier handelt es sich nicht mehr im engeren Sinne um eine Stoffumwandlung, da die Natrium- und Chloridionen ihre Identität trotz der Hydratation (vergl. Kapitel „Chemische Bindung“) im Wesentlichen behalten.

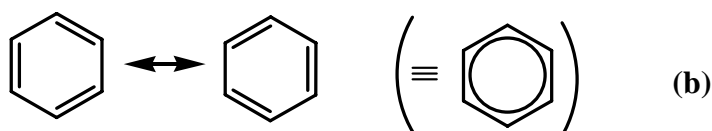
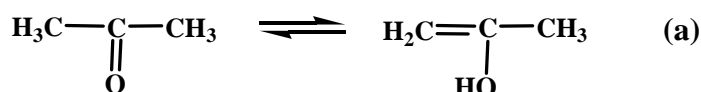


Die Reaktionsenthalpie ΔH dieser Reaktion beträgt $+3.8 \text{ kJ/mol}$ (die Lösungsvorgang ist also *endotherm*). Da jedoch die Unordnung beträchtlich zunimmt – das hoch geordnete Ionengitter (s. Kapitel „Chemische Bindung“) bricht zusammen – wird ΔS positiv, $T\Delta S$ negativ ($-12,8 \text{ kJ/mol}$), so dass mit einem $\Delta G = -9,0 \text{ kJ/mol}$ die Reaktion endergonisch wird.

In vielen Fällen verlaufen chemische Umsetzungen nicht vollständig von links nach rechts, sondern es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten ein. In solchen Fällen verwendet man den Gleichgewichtspfeil statt des Reaktionspfeiles:

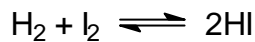


Ein Sonderfall eines chemisches Gleichgewichts ist die Tautomerie, ein Gleichgewicht zwischen zwei Isomeren, die sich durch die Position eines H unterscheiden, dargestellt für Aceton in Gleichung (a). Zu unterscheiden von der Tautomerie ist die Mesomerie, die ein Molekül (hier: Benzen, Gleichung (b)) durch Grenzformeln (ein Resonanzhybrid) beschreibt, in denen lediglich die Elektronen umverteilt sind. Hier verwendet man den Mesomeriepfeil.



Das Chemische Gleichgewicht

Viele chemische Reaktionen laufen nicht vollständig in eine Richtung von den Edukten zu den Produkten. Vielmehr können sich Gleichgewichte einstellen, in denen Produkte und Edukte in bestimmten Mengenverhältnissen nebeneinander vorliegen. Ein Beispiel ist das Jodwasserstoffgleichgewicht:



Bei 1000 °C z.B. liegt das Gleichgewicht zu 33% , bei 300 °C zu 19% auf der Seite des HI. Die Gesamtreaktion setzt sich zusammen aus einer Hinreaktion (Bildung von HI aus H₂ und I₂) und einer Rückreaktion (Zerfall von HI). Die Reaktionsgeschwindigkeiten $v = dc/dt$ (c = Konzentration, t = Zeit) sind den Konzentrationen jeweils proportional. Kennzeichnung der Hinreaktion durch \rightarrow und der Rückreaktion durch \leftarrow ergibt

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$$

$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} \cdot c^2(\text{HI})$$

Die Proportionalitätskonstante k ist die Geschwindigkeitskonstante (engl.: rate constant). Im Gleichgewicht muss gelten, dass $v_{\leftarrow} = v_{\rightarrow}$, also

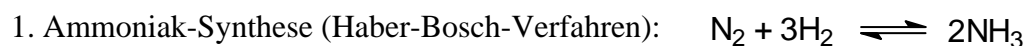
$$k_{\leftarrow} \cdot c^2(\text{HI}) = k_{\rightarrow} \cdot c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2); \quad c^2(\text{HI})/c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2) = k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow} = K$$

K ist die Gleichgewichtskonstante. Sie ist unabhängig von den Konzentrationen, aber abhängig von der Temperatur. K gibt das Verhältnis der Konzentrationen von Edukten und Produkten im Gleichgewicht an, also das Verhältnis der *Gleichgewichtskonzentrationen*. Für Gleichgewichtskonzentrationen wird statt $c(i)$ üblicherweise $[i]$ geschrieben (i ist ein beliebiger Stoff):

$$K = [\text{HI}]^2/[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

Die eingerahmte Beziehung entspricht der Beschreibung des Jodwasserstoffgleichgewichtes durch das Massenwirkungsgesetz (MWG). Das MWG ist auf alle Gleichgewichtsreaktionen anwendbar, einschließlich heterogener Gleichgewichte (z.B. zwischen gelöstem und ungelöstem Teil eines Stoffes in Wasser).

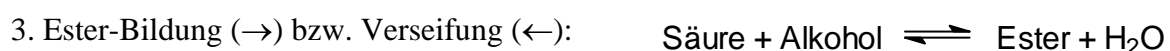
Beispiele:



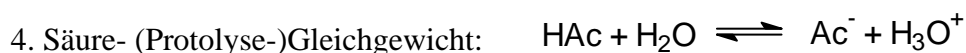
$$K = [\text{NH}_3]^2/[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$$



$$K = [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{CO}]/[\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$



$$K = [\text{Ester}][\text{H}_2\text{O}]/[\text{Säure}][\text{Alkohol}]$$



$$K = [\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HAc}][\text{H}_2\text{O}]; \quad K \cdot [\text{H}_2\text{O}] \equiv K_S = [\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HAc}]$$

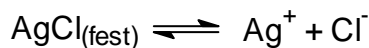
K_S ($= K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$; $[\text{H}_2\text{O}] = 55,6 \text{ mol/l}$) wird als Säurekonstante bezeichnet. HAc steht für Essigsäure ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), Ac^- für das Acetation (CH_3CO_2^-). Näheres zu Säuregleichgewichten s. das Kapitel „Säuren, Basen und pH-Werte“.



$$K = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]^2; \quad K \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 \equiv K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

K_W ist das Ionenprodukt des Wassers. Der sehr kleine Wert lässt erkennen, dass Wasser nur zu einem sehr geringen Teil in Ionen dissoziiert vorliegt; reines Wasser hat somit eine nur sehr geringe Leitfähigkeit. S. a. das Kapitel „Säuren, Basen und pH-Werte“.

6. Gleichgewicht zwischen gelöstem und ungelöstem Stoff (am Beispiel Silberchlorid, einer in Wasser relativ schwer löslichen, ionisch gebauten Verbindung):



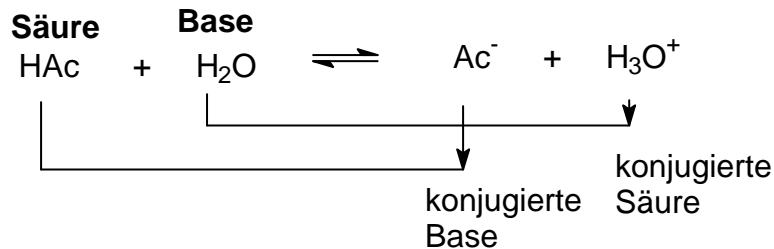
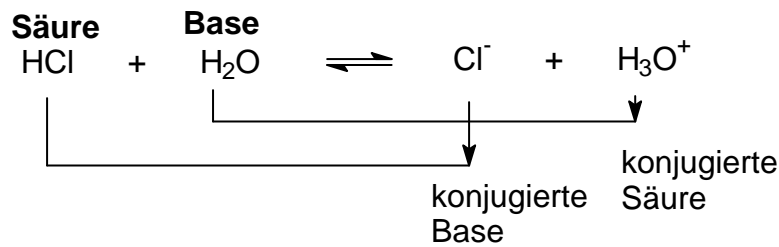
$$K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]/[\text{AgCl}_{(\text{fest})}]; \quad K \cdot [\text{AgCl}_{(\text{fest})}] = L_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-8}$$

Die „Konzentration“ des reinen Feststoffes wird in die Konstante einbezogen. L wird als Löslichkeitsprodukt bezeichnet; L_{AgCl} ist das Löslichkeitsprodukt (das Produkt aus den Gleichgewichtskonzentrationen der Silber- und Chloridionen) des gelösten Silberchlorids. $l = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 10^{-4} \text{ mol/l}$ ist die Löslichkeit (l) des Silberchlorids in Wasser in gesättigter Lösung.

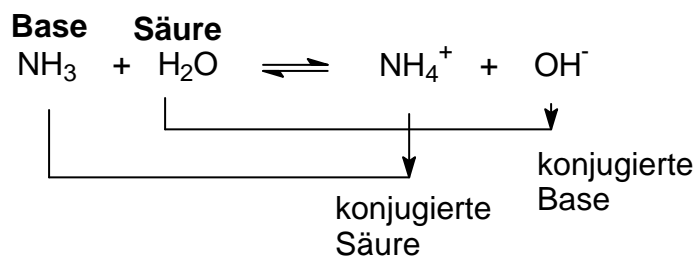
Säuren, Basen, pH-Wert

Die Träger saurer Eigenschaften sind Hydroniumionen, H_3O^+ (kurz: Wasserstoffionen, H^+). Träger basischen (alkalischen) Charakters sind Hydroxidionen OH^-

Nach Brønstedt sind Säuren definiert als Protonen-Donatoren und Basen als Protonen-Akzeptoren. Säure-Base-Reaktionen laufen stets gekoppelt im Sinne einer Protonen-Übertragungsreaktion ab. Die Abgabe von Protonen an Wasser wird auch als Protolyse einer Säure bezeichnet. In den beiden folgenden Beispielen sind Chlorwasserstoff (HCl, eine starke Säure) bzw. Essigsäure (HAc, eine schwache Säure) die Säuren, Wasser ist die Base. Durch Aufnahme von Protonen geht Wasser in Hydroniumionen über, das Medium wird also sauer. Die H_3O^+ ihrerseits haben den Charakter einer Säure (die zur Base H_2O konjugierte Säure).

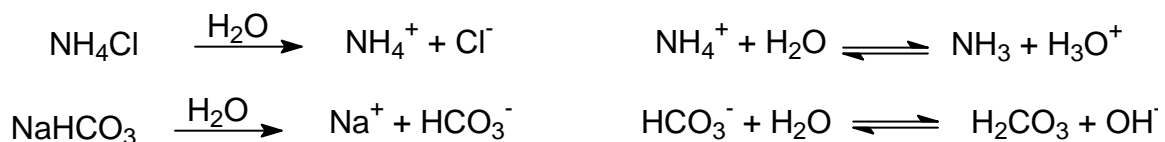


In der folgenden Gleichgewichtsreaktion ist Ammoniak der Protonenakzeptor, also die Base. Wasser ist der Protonendonator, also die Säure. Das bei der Protonenübertragung gebildete Ammoniumion NH_4^+ ist die zu NH_3 konjugierte Säure, das durch Protonenabgabe entstehende Hydroxidion, das dem Medium die basischen Eigenschaften verleiht, ist die konjugierte Base.



Wasser kann also sowohl als Säure als auch als Base fungieren: Wasser ist amphoter. Die Autoprotolyse des Wassers (s. Beispiel Nr. 5. auf S. 22) liefert ebenso viele Hydronium- wie Hydroxidionen (je $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$); reines Wasser ist daher weder sauer noch basisch (alkalisch); es ist neutral.

Löst man Ammoniumchlorid in Wasser, so dissoziiert es in Ammoniumionen und Chloridionen. Die Ammoniumionen reagieren mit Wasser weiter zu Ammoniak und Hydroniumionen: eine wässrige Ammoniumchloridlösung reagiert folglich sauer. Löst man Natriumhydrogencarbonat in Wasser, so dissoziiert es in Natriumionen und Hydrogencarbonationen (HCO_3^-). Diese reagieren mit Wasser zu Kohlensäure und Hydroxidionen: die Lösung reagiert basisch.



Quantifiziert wird das Ausmaß sauren bzw. basischen Charakters durch die Hydroniumionen-Konzentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (kurz: Wasserstoffionenkonzentration $[\text{H}^+]$) bzw. durch den pH-Wert. Dieser ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Hydroniumionen-Konzentration:

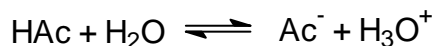
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \qquad (\text{kurz: } \text{pH} = -\log[\text{H}^+])$$

pH steht für potentia Hydrogeni. Da das Ionenprodukt des Wassers bei Raumtemperatur 10^{-14} beträgt (s. 5. auf S. 22), sind die Konzentrationen an H_3O^+ und OH^- jeweils 10^{-7} ; also

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$	pH = 7	neutral
$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$	pH < 7	sauer
$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$	pH > 7	basisch (alkalisch)

Da starke Säuren nahezu vollständig dissoziiert vorliegen, kann man hier $[\text{H}_3\text{O}^+] \sim c(\text{Säure})$ setzen. So ist z.B. für Salzsäure bei einer Konzentration von $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ der pH = 1, bei $c(\text{HCl}) = 0,001 \text{ mol l}^{-1}$ ist der pH = 3 usw. Entsprechendes gilt für starke Basen, also solche, die in Lösung praktisch vollständig dissoziiert sind. Beispiel: NaOH; in wässriger Lösung erfolgt Dissoziation in $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$. Bei $c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ mol l}^{-1}$ ist $[\text{OH}^-] = 10^{-2}$ und, da $[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-12}$ oder pH = 12.

Bei schwachen Säuren wie der Essigsäure sind die Verhältnisse komplexer: Wir haben es mit dem folgenden Protolysegleichgewicht zu tun:



Hierauf das MWG angewandt, und $[\text{Ac}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]$ gesetzt, ergibt $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_S \cdot [\text{HAc}]$. Wegen des geringen Ausmaßes der Protolyse von Essigsäure ($K_S = 10^{-4,75} = 1,78 \cdot 10^{-5}$), kann man in erster Näherung setzen $[\text{HAc}] = c(\text{HAc})$. Somit ergibt sich

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_S \cdot c(\text{HAc})}$$

Für $c(\text{HAc}) = 0,01 \text{ mol l}^{-1}$ erhält man dann $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,38}$ und damit pH = 3,38.

pH-Werte diverser Medien:

Magensaft	1 bis 3	Urin	5,5 bis 7,5
Milch	6,3 bis 6,6	Speichel	um 7
Zitrone	2,3	reinstes Wasser	7,0
Essig	2,4-3,4	Blut	7,3 bis 7,5
Sauerkraut, Wein	3,8	Galle	7,6 bis 8,6
Schweiß	4 bis 6,8	Pankreas	7,8 bis 8,0
Kaffee	5,0	Meerwasser	7,8 bis 8,2
reines Regenwasser	5,3	Seifenlauge	8,2 bis 8,7

Einige wichtige Säuren und deren Salze:

wässrige Lösungen von	HCl	Salzsäure	Chlorid
	HClO ₃	Chlorsäure	Chlorat
	H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	Sulfat
	H ₂ SO ₃	Schweflige Säure	Sulfit
	HNO ₃	Salpetersäure	Nitrat
	H ₂ CO ₃	Kohlensäure	Carbonat
	H ₃ PO ₄	Phosphorsäure	Phosphat
	RSO ₃ H	Sulfonsäuren	Sulfonate
	(R ist ein organischer Rest)		
	Organische Säuren		
	HCO ₂ H	Ameisensäure	Formiat
	CH ₃ -CO ₂ H	Essigsäure	Acetat
	⁺ H ₃ N-CH(R)-CO ₂ ⁻	Aminosäuren	Aminocarboxylate

CH ₃ -CH(OH)-CO ₂ H	Milchsäure	Lactate
CH ₃ -C(O)-CO ₂ H	Brenztraubensäure	Pyruvate
C ₆ H ₅ CO ₂ H	Benzoessäure	Benzoate

Puffer

Mischt man eine schwache Säure (z.B. HAc) mit dem Salz dieser Säure (z.B. Natriumacetat, NaAc), oder eine schwache Base (z.B. NH₃) mit einem Salz dieser Base (z.B. Ammoniumchlorid, NH₄Cl), so erhält man ein System, das in der Lage ist, innerhalb gewisser Grenzen den pH-Wert gegenüber Einflüssen durch andere Säuren und Basen, sowie bei Konzentrationsänderungen, weitgehend konstant zu halten. Ein solches System wird als Puffer bezeichnet. Für den pH-Wert des Essigsäure/Acetat-Puffers ergibt sich (vergl. das Protolysegleichgewicht auf S. 24):

$$[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HAc}] = K_S \quad \text{und, mit } [\text{Ac}^-] \approx c(\text{Salz}) \text{ und } [\text{HAc}] \approx c(\text{Säure})$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_S \cdot c(\text{Säure})/c(\text{Salz})$$

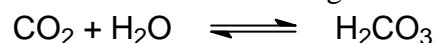
$c(\text{Salz})$ ist die Ausgangskonzentration an Salz (hier: Natriumacetat) bzw. – da das Salz in Wasser vollständig in seine Ionen dissoziiert – die Konzentration an Acetat. Durch Logarithmieren der Beziehung ergibt sich

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \log\{c(\text{Salz})/c(\text{Säure})\} \quad \text{mit} \quad \text{p}K_S = -\log(K_S)$$

Die höchste Pufferkapazität liegt dann vor, wenn $c(\text{Salz}) = c(\text{Säure})$. In diesem Falle wird $\text{pH} = \text{p}K_S$, was man sich zur Bestimmung der Säurekonstante über eine pH-Bestimmung zunutze machen kann.

Der wichtigste physiologische Puffer ist der Carbonatpuffer:

Kohlendioxid löst sich in Wasser. Ein kleiner Teil des gelösten CO₂, nämlich 0,2 %, reagiert mit Wasser unter Bildung von Kohlensäure:



Die Kohlensäure ihrerseits unterliegt der Protolyse, wobei in erster Stufe Hydrogencarbonat, in zweiter Stufe Carbonat entstehen:



Die K_S -Werte betragen, wenn man für die Konzentration an Kohlensäure die effektive Konzentration $c(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2)$ (d.h. Kohlensäure + gelöstes CO₂) einsetzt, $K_{S1} = 10^{-6,35}$ und $K_{S2} = 10^{-10,33}$.

Nur die erste Protolysestufe ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$) ist unter physiologischen Bedingungen relevant, d.h. der Carbonatpuffer setzt sich zusammen aus der effektiven Konzentration an Kohlensäure und der Konzentration an Hydrogencarbonat.

Mit der Puffer-Beziehung $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_S \cdot c(\text{Säure})/c(\text{Salz}) = K_{S1} \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2)/c(\text{HCO}_3^-)$ kann der pH-Wert berechnet werden. Unter der Annahme, dass das Verhältnis $c(\text{Säure})/c(\text{Salz})$ 10^{-1} beträgt, wird $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,35}$, der pH also 7,35, was dem pH des Blutes entspricht.

Reduktion und Oxidation

Reduktion und Oxidation sind Elektronenübertragungsreaktionen; sie laufen in einer chem. Reaktion stets gekoppelt ab (Redoxreaktionen). Reduktion entspricht einer Aufnahme von Elektronen, Oxidation einer Abgabe von Elektronen; der jeweils andere Partner ist das Reduktionsmittel (er wird bei diesem Vorgang oxidiert) bzw. das Oxidationsmittel (er wird reduziert). Beispiele:



Oxidation: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$; Wasserstoff wird oxidiert; Wasserstoff ist Reduktionsmittel

Reduktion: $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$; Chlor wird reduziert; Chlor ist Oxidationsmittel



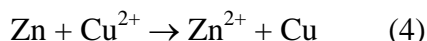
Oxidation: $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$; Natrium wird oxidiert; Natrium ist Reduktionsmittel

Reduktion: $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-$; Chlor wird reduziert; Chlor ist Oxidationsmittel



Oxidation: $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$; Mg wird oxidiert; Mg ist Reduktionsmittel

Reduktion: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$; Sauerstoff wird reduziert; Sauerstoff ist Oxidationsmittel



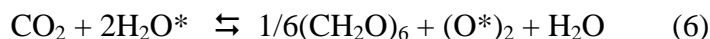
Oxidation: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$; Zn wird oxidiert; Zn ist Reduktionsmittel

Reduktion: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$; Kupferionen werden reduziert; die Kupferionen sind das Oxidationsmittel

Beispiele für Redoxvorgänge in organischen Reaktionen:



Methanol wird von Sauerstoff zu Ameisensäure oxidiert



Von links nach rechts: Fotosynthese (Kohlendioxid wird – mit Licht als Energiequelle – zu Glucose reduziert; das Reduktionsmittel ist der Sauerstoff des Wassers (*), der rechts als freier Sauerstoff auftaucht).

Von rechts nach links: Atmung (Glucose wird durch Sauerstoff zu CO_2 oxidiert. Hierbei wird Energie freigesetzt).

Erweiterung der Begriffe Reduktion und Oxidation:

Oxidation entspricht einer Erhöhung der Oxidationszahl (OZ), Reduktion einer Erniedrigung der OZ. Die OZ gibt an, wie viele Elektronen ein Atom (in einer Verbindung) formal aufgenommen oder abgegeben hat.

Zur Ermittlung der Oxidationszahl sind folgende Regeln nützlich:

- Elemente: OZ = 0

- Einfache (nicht zusammengesetzte) Ionen: OZ = Ionenladung

- Moleküle und zusammengesetzte Ionen: Der elektronegativere Bindungspartner erhält eine negative, der weniger elektronegative Bindungspartner eine positive OZ. Die Größe der OZ richtet sich nach Art und Anzahl der jeweiligen Bindungspartner. Die Summe aus positiven und negativen OZ muss Null sein (Moleküle) oder gleich der Ionenladung (zusammengesetzte Ionen). Die folgenden Regeln vereinfachen das Auffinden von OZ:

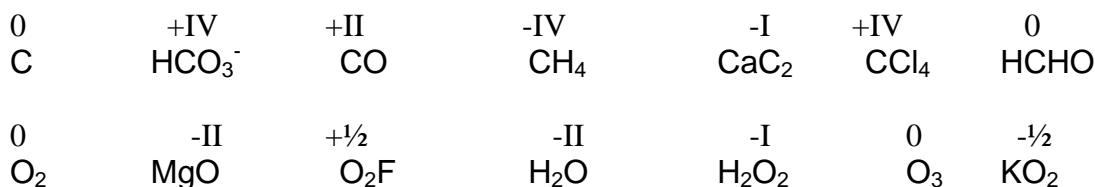
- Fluor: stets $-I$
- Metalle: (meist) positive OZ: Alkalimetalle $+I$, Erdalkalimetalle $+II$, Aluminium $+III$
- Wasserstoff: $+I$ (außer in Metallhydriden)
- Sauerstoff $-II$ [außer in Sauerstofffluoriden, Peroxiden ($-I$) und Hyperoxiden ($-1/2$)]
- Die höchste positive OZ, die ein Hauptgruppenelement erreichen kann, entspricht der Anzahl der Valenzelektronen (Gruppennr. für die Alkali- und die Erdalkalimetalle, zweite Ziffer der Gruppennummer für die Gruppen 13-18).
- Für die Gruppen 14 bis 17 gilt, dass die höchste erreichbare negative OZ gleich der zweiten Ziffer der Gruppennr. minus acht ist.

In den Gleichungen (1) – (4) (s. oben) erhöhen H, Na, Mg und Cu ihre OZ: sie werden oxidiert. Chlor, Sauerstoff und Zinkionen erniedrigen ihre OZ: sie werden reduziert.

Oxidationszahlen werden durch römische Zahlen über dem Elementsymbol gekennzeichnet. Beispiele:



In der Chlorsäure (HClO_3) z.B. hat Wasserstoff gemäß obigen Regeln die OZ $+I$, Sauerstoff $-II$; die Summe der OZ für H und O in diesem Molekül ist minus fünf, Cl muss also $-$ damit das Molekül insgesamt neutral ist $-$ die OZ $+V$ haben. Für Chloroform (CHCl_3) ist die OZ für H $+I$; C ist weniger elektronegativer als Cl, bekommt also eine positive OZ ($+IV$ entsprechend seiner Position in Gruppe 14). Somit verbleiben drei positive Ladungen, die durch drei Chlor von je $-I$ auszugleichen sind. Wie das Beispiel unten zeigt (O_2F , KO_2) können OZ auch gebrochene Zahlen sein.

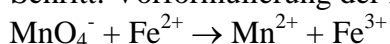


Elektronenübertragungs-Reaktionen wie die Gleichungen (1) bis (4) sind einfache Beispiele für Redoxreaktionen. In der Gleichung (5) hat der Kohlenstoff die Oxidationsstufe $-II$ (CH_3OH) bzw. $+II$ (Ameisensäure). in Gleichung (6) $+IV$ (CO_2) bzw. 0 (Glucose).

Zur korrekten Formulierung komplexerer Redoxsysteme geht man zweckmäßig, wie im Folgenden am Beispiel der Redoxreaktion zwischen Permanganat und Eisenionen erläutert, systematisch vor:

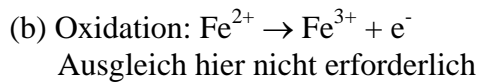
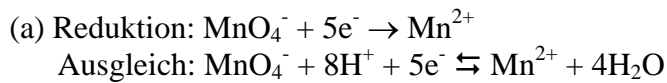
Vorgabe: Permanganat (MnO_4^-) oxidiert Eisen(II)-Ionen (Fe^{2+}) in saurer Lösung zu Eisen(III)-Ionen (Fe^{3+}) und wird dabei selbst zu Mangan-Ionen (Mn^{2+}) reduziert.

1. Schritt: Vorformulierung der Redoxgleichung:

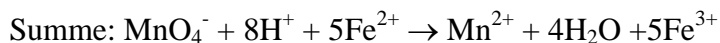
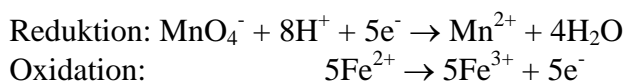


2. Schritt: Oxidationszahlen einsetzen: $\overset{+VII}{\text{MnO}_4^-} + \overset{+II}{\text{Fe}^{2+}} \rightarrow \overset{+II}{\text{Mn}^{2+}} + \overset{+III}{\text{Fe}^{3+}}$

3. Schritt: Auftrennen in die Teilgleichungen für Reduktion und Oxidation und Ausgleich bezüglich O^{2-} und H^+ (es werden so viele H^+ zugefügt, wie benötigt werden, um Oxoanionen in Wasser zu überführen)



4. Schritt: Die beiden Teilgleichungen werden nun abgeglichen bezüglich der Anzahl der Elektronen (in diesem Falle wird also die Teilgleichung (b) für die Oxidation mit 5 multipliziert); sodann werden die Teilgleichungen addiert:



Sonderfälle von Redoxgleichungen:

Disproportionierung, z.B. $Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$

Chlor wirkt zugleich als Reduktions- und Oxidationsmittel; es geht aus der OZ = 0 über in -I (Salzsäure) und +I (Hypochlorige Säure). Hier wird also eine Oxidationszahl zu einer höheren und einer niederen „auseinander gezogen“.

Symproportionierung (Komproportionierung), z.B. $C + CO_2 \rightarrow 2CO$

Im elementaren Kohlenstoff ist die OZ = 0, im Kohlendioxid -IV. Im Produkt, Kohlenmonoxid, hat der Kohlenstoff die OZ = +II. Hier werden also zwei Oxidationszahlen zu einer dazwischen liegenden „zusammengelegt“.

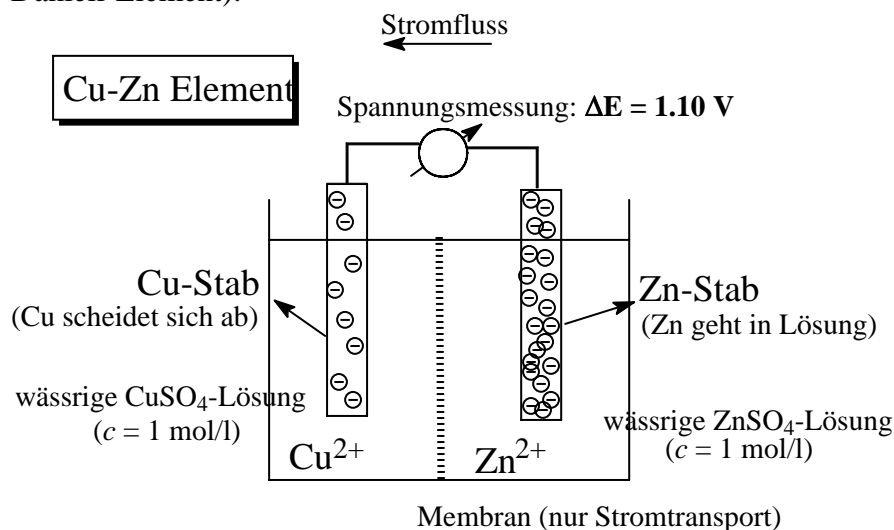
Reduktions- bzw. Oxidationsmittels haben unterschiedlich stark ausgeprägte Tendenzen, Elektronen aufzunehmen bzw. abzugeben. So werden Kupferionen von Zink reduziert, nicht aber Zinkionen von Kupfer. Iodid wird durch Chlor oxidiert, nicht aber Chlorid durch Iod. Eisen wird von Luftsauerstoff zu Eisenoxid oxidiert, Gold dagegen nicht. Die unterschiedliche *Stärke* von Reduktions- bzw. Oxidationsmitteln wird quantifiziert durch die Standard-Redoxpotenziale (elektrochemischen Standardpotenziale) E^0 für jedes Redoxpaar (in Volt), z.B.

$2F^- \rightleftharpoons F_2 + 2e^-$	$E^0 = +2,87$
$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$	+1.36
$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^-$	+1.23
$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	+0,80
$H_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + 2e^-$	0
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$	-0,44
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$	-0,76
$Li \rightleftharpoons Li^+ + e^-$	-3,04 V

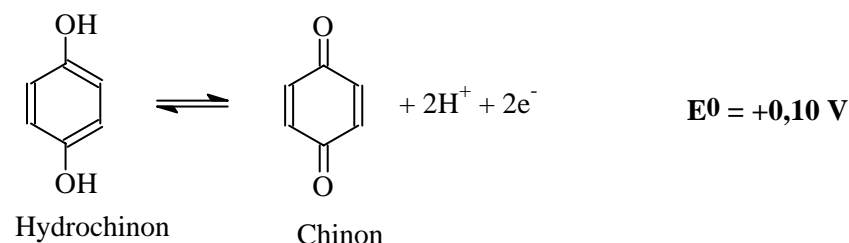
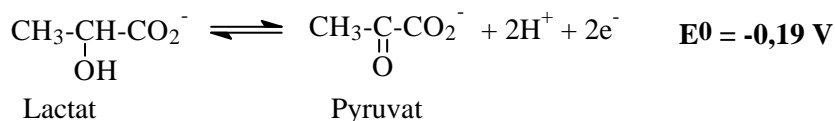
Standardbedingungen sind: Temperatur = 298 K (25 °C), Druck = 10^5 Pa (1 bar), Konzentration $c = 1 \text{ mol l}^{-1}$. Als *Bezugssystem* wird das Redoxpaar Wasserstoff/Hydroniumionen verwendet, dessen Standardpotenzial $E^0 = 0$ Volt gesetzt ist.

Die Anordnung der Redoxpaare nach fallendem/steigendem Redoxpotenzial wird als Elektrochemische Spannungsreihe bezeichnet. Je positiver das Redoxpotenzial, um so stärker ist die Oxidationskraft der oxidierten Form im Redoxpaar und vice versa. So ist elementares Fluor ein besonders starkes Oxidationsmittel, Lithium ein besonders starkes Reduktionsmittel. „Edelmetalle“ haben ein so positives Redoxpotenzial, dass sie unter gängigen Bedingungen nicht angegriffen (chemisch umgesetzt) werden. Ein Beispiel ist Gold, dessen reduzierte (also metallische) Form an der Luft und in Wasser beständig ist.

Da Elektronenübertragungen gekoppelt ablaufen, kann ein Redoxpotenzial eines isolierten Redoxpaares nicht gemessen werden. Messtechnisch zugänglich sind stets nur Potenzialdifferenzen. Als Messvorrichtung dient z.B. die folgende Anordnung (Cu-Zn oder Daniell-Element):



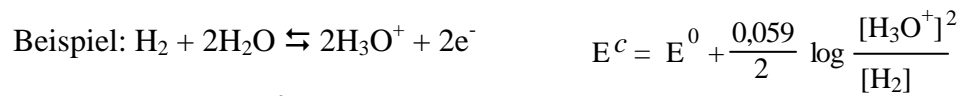
Beispiele für physiologisch wichtige Redoxsysteme:



Die Normalpotenziale sind auf $c = 1 \text{ mol l}^{-1}$ normiert. Die Abhängigkeit der Potenziale von der Konzentration wird durch die Nernstsche Gleichung beschrieben:

$$E^c = E^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{[\text{Ox.}]}{[\text{Red.}]}$$

Hierin ist E^c das Potenzial bei einer beliebigen Konzentration c , z ist die Zahl der übertragenen Elektronen, $[\text{Ox.}]$ und $[\text{Red.}]$ sind die Gleichgewichtskonzentrationen der oxidierten und reduzierten Formen.



Mit $E^0 = 0$ und $[\text{H}_2] = 1$ (reine Phase) erhält man
 $E^c = 0,059 \cdot \log[\text{H}_3\text{O}^+]$, bzw. $E^c = -0,059 \cdot \text{pH}$

Für $\text{pH} = 7$ ergibt sich damit $E^{\text{pH}7} = -0,413 \text{ V}$.

Vorlesung Allgemeine/Anorganische Chemie für Mediziner (D. Rehder) – Schlüsselbegriffe alphabetisch (Stand: 2. 11. 2010)

α -Teilchen: beim radioaktiven Zerfall frei werdende, zweifach positiv geladene Heliumkerne

Aktivierungsenergie: Die zur Überwindung einer Reaktionsschwelle erforderliche Energie.

Aktivität (eines Radianuclids): wird gemessen in Bq (Becquerel); 1 Bq = 1 Zerfall pro Sekunde

Aktivität (als Konzentrationsäquivalent): $a = \gamma \cdot c$ (γ ist der Aktivitätskoeffizient, c die Konzentration). Gibt die effektive (nach außen hin wirksame) Konzentration an. Bei unendlicher Verdünnung wird $\gamma = 1$

Alkalimetalle: Elemente der Gruppe 1; ns^1 (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)

Anion: negativ geladenes Ion

Äquivalenzdosis: Energiedosis multipliziert mit einem Bewertungsfaktor Q (Q = 20 für α , 1-3 für Neutronen, 1 für β , γ und Röntgenstrahlung), gemessen in Si (Sievert).

Äquivalenzpunkt: der pH-Wert, den aus Mischung aus äquivalenten Teilen Säure und Base hat.

Atombindung: s. *kovalente Bindung*

Aufbauprinzip: besagt, dass stets die energetisch günstigsten der verfügbaren Energieniveaus im Atom besetzt werden.

β^- -Strahlung: Beim radioaktiven Zerfall vom Kern emittierte Elektronenstrahlung; Elementarprozess: Zerfall eines Neutrons in ein Elektron (e^- , β^-), ein Proton und ein Antineutrino.

β^+ -Strahlung: Beim radioaktiven Zerfall vom Kern emittierte Positronenstrahlung; Elementarprozess: Zerfall eines Protons in ein Positron (e^+ , β^+), ein Neutron und ein Neutrino.

Bohrsches (Bohr-Sommerfeldsches) Atommodell: Beschreibt die Struktur der Elektronenhülle von Atomen (und Ionen). Die Elektronen befinden sich auf Bahnen (Kreise und Ellipsen) bzw. Schalen.

Bor-Aluminiumgruppe: Gruppe 13; ns^2p^1 (B, Al, Ga, In, Tl)

Carbonmethode: Bestimmung des Alters von Materialien, die Kohlenstoff enthalten (organische Materialien) mittels der Restaktivität an ^{14}C ($t_{1/2}$ ca. 5700 a).

Chalcogene: Elemente der Gruppe 16; ns^2p^4 (O, S, Se, Te, Po)

Chelatligand: Ein mindestens bifunktioneller (= zweizähliger) Ligand, der mit beiden Funktionen an ein Metallion koordiniert.

Dipol: Molekül mit unsymmetrischer Ladungsverteilung (positive Überschussladung auf der einen, negative Überschussladung auf der anderen Seite).

Disproportionierung: Sonderfall einer Redoxreaktion, in der das Edukt sowohl Reduktions- als auch Oxidationsmittel gegenüber sich selbst ist: Übergang aus einer mittleren in eine höhere und eine tiefere Oxidationsstufe. Beispiel: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

Dissoziationskonstante (eines Komplexes): Der Kehrwert der Komplexbildungskonstante.

Edelgase: Elemente der Gruppe 18; ns^2p^6 (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)

Edelgaskonfiguration: Die (stabile) Außenelektronenkonfiguration s^2p^6 von Edelgasen und vielen Kationen (z.B. Na^+ , Ca^{2+}) und Anionen (z.B. Cl^- , O^{2-})

Elektrochemische Spannungsreihe: Anordnung von Redoxpaaren nach ihren Normalpotentialen. Starke Reduktionsmittel (hohe negative Potentiale) stehen oben (bzw. links), starke Oxidationsmittel (hohe positive Potentiale) unten (bzw. rechts).

Elektrolyse: „Zersetzung durch den elektrischen Strom“, eine Redoxreaktion, bei der Elektroden Redoxpartner sind (Anode: nimmt Elektronen auf; Kathode: liefert Elektronen).

Elektronegativität: Die Befähigung eines Atoms in einem Molekül, Elektronen zu sich zu ziehen. Die EN-Skala reicht von 0.7 (für Cs) bis 4.0 (für F).

Elektronenaffinität: Der bei der Überführung eines Atoms in ein Anion auftretende Energieeffekt.

Elementarteilchen: U.a. die ein Atom aufbauenden Teilchen, insbesondere *Protonen* (Masse 1, Ladung +1), *Neutronen* (Masse 1, Ladung 0) und *Elektronen* (β^- , Masse 1/1836 der des Protons, Ladung -1). Weitere Teilchen: Positron (β^+ , Masse wie Elektron, Ladung +1), Neutrino (ν , Ruhmasse 0, Ladung 0).

Energiedosis: absorbierte Strahlungsenergie [quantifiziert die biologische Wirksamkeit (radioaktiver) Strahlung]. Gemessen in Gy (Gray). 1 Gy = 1J/kg.

Enthalpie (genauer: molare Reaktionsenthalpie): ΔH , die bei einer chemischen Reaktion umgesetzte Energie, bezogen auf die Stoffmenge. Einheit J/mol . Es gibt exotherme Reaktionen (Wärme wird frei, ΔH negativ) und endotherme Reaktionen (Wärme wird verbraucht, ΔH positiv).

Entropie: S , ein Maß für den Ordnungszustand. Eine Zunahme der Unordnung entspricht der Situation $\Delta S > 0$.

endotherm: bei einer chemischen Reaktion verbrauchte Energie (Wärme).

Erdalkalimetalle: Elemente der Gruppe 2; ns^2 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)

exotherm: frei werdende Energie (Wärme) bei einer chemischen Reaktion.

Formale Ladung: Ladung, die ein Atom in einem Molekül erhält, wenn die Anzahl seiner Elektronen (nicht-bindende Elektronen plus die Hälfte der bindenden Elektronen) größer oder kleiner ist als die Zahl der Valenzelektronen.

Freie Reaktionsenthalpie: ΔG , derjenige Anteil der Gesamtenergie, der (als Arbeit) nutzbar ist. ΔG gibt an, ob eine chemische Reaktion ablaufen kann oder nicht: die Reaktion kann ablaufen, wenn ΔG negativ ist (exergonisch), andernfalls (endergonisch) nicht.

γ -Strahlung: Harte (= sehr energiereiche) elektromagnetische Strahlung, die z.B. häufig den radioaktiven Zerfall begleitet.

Geschwindigkeitskonstante k : Sie die Proportionalitätskonstante für die Reaktionsgeschwindigkeit v einer chemischen Reaktion, z.B. $v = k \cdot c(A) \cdot c(B)$ für die Reaktion $A + B \rightarrow AB$ (c = Konzentration)

Gibbs-Helmholtzsche Gleichung: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (T ist die Temperatur in K)

Gitter: Regelmäßige (meist dreidimensionale) Anordnung von Ionen, Atomen oder Molekülen bis hin zu makroskopischen Dimensionen („Kristalle“).

Gleichgewichte: Chemische Reaktionen, die nicht vollständig in Richtung Edukte \rightarrow Produkte laufen, sondern sich in einer gewichteten Situation zwischen Edukten und Produkten einpendeln, also Edukte \rightleftharpoons Produkte. Es gibt homogene und heterogen Gleichgewichte.

Halbwertszeit $t_{1/2}$: Zeitintervall, innerhalb dessen die Hälfte einer vorgegebene Anzahl radioaktiver Kernen zerfällt

Halogene: Elemente der Gruppe 17; ns^2p^5 (F, Cl, Br, I, At)

Hauptquantenzahl: n ; gibt die Hauptenergieniveaus der Elektronen im Atom an. $n = 1, 2, 3, \dots$

Heterogene Systeme: Systeme, innerhalb derer sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften sprunghaft ändern (Aufbau aus mehreren Phasen; Beispiel: Granit).

Homogene Systeme: Einheitliche Systeme. Dies können Lösungen oder reine Stoffe (Verbindungen und Elemente) sein.

Hundsche Regel: Entartete Energieniveaus werden zunächst einzeln besetzt (erst danach kommt es zur Spin-Paarung)

Hybridisierung: Vermischung von Orbitalen zu gleichwertigen Hybridorbitalen vor der Bindungsbildung. Beispiel $C(s^2p_x^1p_y^1p_z^0) \rightarrow C^*(sp^3)^4$

Ionen: Geladene Teilchen, die entstehen, wenn man einem Atom oder Molekül Elektronen fortnimmt oder hinzufügt. Kationen sind positiv, Anionen negativ geladen.

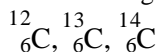
Ionenbindung (salzartige Bindung): Bindung zwischen Kationen und Anionen aufgrund Coulombscher Kräfte, die zu Ionengittern führt.

Ionengitter: Die von Kationen + Anionen aufgebaute regelmäßige, dreidimensionale Struktur.

Ionenprodukt des Wassers: $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ für die Autoprotolyse des Wassers $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$.

Ionisierungsenergie: Die zur Überführung eines Atoms in ein Kation erforderliche Energie.

Isotope: Nuklide mit gleicher Kernladungszahl (gleicher Protonenzahl) aber unterschiedlicher Massenzahl. z. B.



Katalysator: Ein System, das eine gehemmte Reaktion durch Herabsetzung der Aktivierungsschwelle ermöglicht, ohne die Bilanz der Reaktion selbst zu beeinflussen.

Kation: positiv geladenes Ion

Kernfusion: Verschmelzung von kleineren zu größeren Kernen (z.B. der energieliefernde Vorgang in der Sonne, bei dem vier Protonen zu einem Helium fusionieren).

Kernladungszahl (Ordnungszahl): Summe der Protonen (legt fest, um welches Element es sich handelt). In Atomen gibt die Ordnungszahl zugleich die Summe der Elektronen in der Elektronenhülle an.

Kernspaltung: Unsymmetrische Spaltung eines schweren Kernes (z.B. Uran-235) in zwei leichtere Kerne durch thermische Neutronen. Anwendung: Kernreaktor.

Kinetik: Beschreibung einer chemischen Reaktion oder eines chemischen Gleichgewichtes mittels Geschwindigkeitsgesetzen (Reaktionsgeschwindigkeit – Geschwindigkeitskonstante k , Reaktionsordnung; ggf. Reaktionshemmungen).

Kohlenstoff-Siliziumgruppe: Gruppe 14; ns^2p^2 (C, Si, Ge, Sn, Pb)

Komplex: besteht aus einem zentralen Metallion und einer definierten Anzahl von Liganden in einer definierten geometrischen Anordnung. Beispiel: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Komplexbildungskonstante: definiert gemäß $K = c([\text{ML}_n])/c(\text{M}) \cdot c^n(\text{L})$ für das Komplexbildungs-Gleichgewicht $\text{M} + n\text{L} \rightleftharpoons [\text{ML}_n]$.

Komproportionierung: s. Symproportionierung

Koordinationsverbindung: \pm ein Synonym für Komplex.

Koordinativ kovalente Bindung (koordinative Kovalenz): eine Atombindung zu der nur einer der Bindungspartner ein Elektronenpaar beiträgt.

Kovalente Bindung (Atombindung): Bindung zwischen Atomen (führt zum Moleküle) durch ein, zwei oder drei Bindungselektronenpaare.

Lanthanide: Elemente der grundsätzlichen Elektronenkonfiguration $6s^2 5d^1 f^{1-14}$

Lewis-Base: ein Ion, Atom oder Molekül mit einem freien (nicht-bindenden) Elektronenpaar.

Lewis-Säure: ein Ion, Atom oder Molekül mit einer Elektronenlücke (gegenüber der stabilen Edelgaskonfiguration).

Ligand: Ionen oder dipolare Moleküle in der Koordinationssphäre eines Komplexes.

Löslichkeitsprodukt: L , das Produkt aus den Gleichgewichtskonzentrationen der Ionen eines schwerlöslichen Salzes in einer gesättigten Lösung dieses Salzes. Beispiel: $L_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-8}$.

Magnetquantenzahl: m ; beschreibt die Multiplizität (im Orbitalmodell: auch die Ausrichtung) der durch die Nebenquantenzahl l (s, p, d, f) charakterisierten Energie-Unterniveaus. $m = -l \dots 0 \dots +l$

Massenwirkungsgesetz (MWG): Setzt die Gleichgewichtskonzentrationen der Edukte und Produkte in einer im Gleichgewicht befindlichen chemischen Reaktion in Relation zueinander. z. B. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$: $[\text{N}_2][\text{H}_2]^3/[\text{NH}_3]^2 = K$; $[i]$ sind die Gleichgewichtskonzentrationen (in mol/l) der Stoffe i ; K ist die Gleichgewichtskonstante.

Massenzahl: Summe aus Protonen und Neutronen

Mesomerie: Beschreibung gleichwertiger oder ungleichwertiger Elektronenverteilung für ein und dasselbe Molekül als Grenzformulierungen (Resonanzstrukturen). Beispiel: Benzol. Kennzeichnung durch den Mesomeriepfeil \leftrightarrow .

Metallische Bindung: Kationengitter aus Metallionen, das zusammengehalten wird durch ein Elektronengas.

Molarität: Konzentrationsangabe in Einheiten der Stoffmengenkonzentration, also mol/l (M).

Molmasse (genauer: relative molare Masse): M , die Masse (m) eines Mols eines Stoffes, also $M = m/n$, Einheit g/mol

Nebenquantenzahl: l , gibt die Unterniveaus (im Orbitalmodell auch die Form: s, p, d, f Orbitale) der Hauptquantenzahl n an. $l = 0 \dots (n-1)$

Nernstsche Gleichung: beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials. $E = E^0 + 0.059/n \cdot \log(c_{\text{Ox.}}/c_{\text{Red.}})$; E = Potential bei der Konz. c , E^0 = Standardpotential, n = Anzahl der Elektronen im Redoxpaar, $c_{\text{Ox.}}$ und $c_{\text{Red.}}$ = Stoffmengenkonzentrationen der Oxidations- bzw. Reduktionspartner.

Neutrino: Ein fast masseloses, neutral geladenes Elementarteilchen extrem geringen Wirkungsquerschnitts, das beim radioaktiven β -Zerfall frei gesetzt wird: Antineutrino bei β^- , Neutrino bei β^+ .

Normalpotenzial (auch: Standardpotenzial): Das elektrochemische Potential eines Redoxpaares gemessen gegen die Normalwasserstoffelektrode. Normal- (oder Standard-)Bedingungen sind: $c = 1 \text{ mol/l}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$ (1 bar), $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Normalwasserstoff-Elektrode: Referenzelektrode für die Angabe von Normalpotentialen. Der Normalwasserstoffelektrode liegt das Redoxpaar $\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$ zugrunde.

Nuklid: ein durch Massenzahl und Kernladungszahl definierter Kern

Oktettregel: Verteilung der bindenden und nicht bindenden Elektronen derart, dass jeder Bindungspartner ein Elektronenoktett (Achterschale) aufweist.

Orbitalmodell: Beschreibung der Zustände der Elektronen durch Aufenthaltswahrscheinlichkeitsräume (= Orbitale): s (sphärisch), p (Doppelhanteln; je nach Ausrichtung p_x , p_y , p_z), d [vierlappig; je nach Ausrichtung $d(x^2-y^2)$, $d(z^2)$, d_{xz} , d_{yz} , d_{xy}].

Ordnungszahl: s. *Kernladungszahl*

Oxidation: Fortnahme von Elektronen. Erhöhung der Oxidationszahl

Oxidationsmittel: nimmt Elektronen auf, wird also selbst reduziert

Oxidationszahl: Für Moleküle und zusammengesetzte Ionen eine fiktive Zahl, die man erhält, wenn man die Bindungselektronen ausschließlich dem elektronegativeren Bindungspartner zurechnet. Die Summe aus positiven und negativen Oxidationszahlen muss Null sein (Moleküle) oder gleich der Ladung des Ions. Für einfache (nicht zusammengesetzte) Ionen ist die Oxidationszahl gleich der Ionenladung, für Elemente ist sie Null. Oxidationszahlen werden durch römische Zahlen über dem Elementsymbol gekennzeichnet.

π -Bindung: Bindungsbildung durch Orbitalüberlappung derart, dass die Überlappungszone ober- und unterhalb der Kernverbindungsline liegt.

Partialladung: Teilladungen in einem Molekül, das aus Atomen unterschiedlicher Elektronegativität zusammengesetzt ist.

Pauli-Prinzip: Zwei Elektronen müssen sich in mindestens einer Quantenzahl unterscheiden.

Periodensystem der Elemente: Einordnung der Elemente, nach steigender Ordnungszahl, in vertikale *Familien* (*Gruppen*) und horizontale *Perioden*. Zu den *Familien* gehören Elemente der selben Valenzelektronenkonfiguration; die *Perioden* umfassen Elemente unter der selben Hauptquantenzahl für die äußere Schale.

pH-Wert: definiert gemäß $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

pK_s-Wert: definiert gemäß $\text{pK}_s = -\log K_s$ (K_s ist die Säurekonstante)

Pnictogene: Elemente der Gruppe 15; ns^2p^3 (N, P, As, Sb, Bi)

Polarisierte Bindung: Partielle Verschiebung des bindenden Elektronenpaares zum elektronegativeren Partner in einem hetero-atomaren Molekül (\rightarrow Dipol).

Puffer: Die Mischung aus einer schwachen Säure und einem Salz dieser Säure (z.B. Essigsäure + Natriumacetat), oder einer schwachen Base und einem Salz dieser Base (z.B. Ammoniak + Ammoniumchlorid). Bewirkt weitgehende Konstanz des pH-Wertes bei Zugabe von H_3O^+ oder OH^- sowie bei Verdünnung. Es gilt $\text{pH} = \text{pK}_s + \log([\text{Salz}]/[\text{Säure}])$

Pufferkapazität: Das Ausmaß der Pufferwirkung. Die Pufferkapazität ist am größten, wenn $\text{pH} = \text{pK}_s$, d.h. wenn das Verhältnis $c(\text{Salz}):c(\text{Säure}) = 1$ ist.

Quantenzahlen: charakterisieren den Zustand eines Elektrons. *Hauptquantenzahl* n : Hauptenergieniveau (1, 2, 3, 4, ...); *Nebenquantenzahl* l : Energieunterniveau ($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$; $l = 0$: s, $l = 1$: p, $l = 2$: d, $l = 3$: f); *Magnetquantenzahl* m : magnetische Unterniveaus [$-l \dots 0 \dots +l$; $p_x, p_y, p_z, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d(x^2-y^2)$]; *Spinquantenzahl* s ($+1/2, -1/2$).

Radioaktivität: Intrinsische Instabilität eines Kernes, die zu dessen Zerfall führt

Redoxpaar: Die Teilreaktion für die Reduktion oder Oxidation einer Redoxreaktion, z.B. $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

Redoxpotenzial: quantifiziert die relative Stärke eines Redoxpaares (relativ zu $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$, $E^0 = 0$ V). Das Standard-Redoxpotenzial (E^0) wird auf eine Konzentration (genauer: Aktivität) von 1 mol l^{-1} und eine Temperatur von 298 K bezogen.

Redoxreaktion: eine Reaktion, in der Reduktion und Oxidation gekoppelt sind.

Reduktion: Zugabe von Elektronen. Erniedrigung der Oxidationszahl

Reduktionsmittel: gibt Elektronen ab, wird also selbst oxidiert.

σ -Bindung: Bindung durch Überlappung von Orbitalen derart, dass die Überlappungszone auf der Verbindungslinie der Bindungspartner liegt.

Säurekonstante: K_s , Gleichgewichtskonstante des MWG – angewandt auf Dissoziationsgleichgewichte von Säuren – multipliziert mit $[\text{H}_2\text{O}] = 55,6 \text{ mol/l}$, also $K_s = K \cdot 55,6$.

Schrägbeziehung: Ähnliche chemische Eigenschaften von im PS schräg nebeneinander stehenden Elementen (z.B. Li und Mg) als Folge fast identischer Atomradien.

Spinquantenzahl: entspricht anschaulich einem rechts bzw. links rotierenden Elektron; $s = +1/2$ (\uparrow) bzw. $-1/2$ (\downarrow).

Standardpotenzial: s. Normalpotenzial

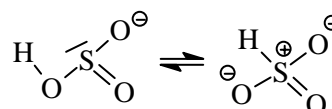
Stoffmenge: n , Mengenangabe in der Chemie, bezogen auf die Stoffmenge $6 \cdot 10^{23}$ Elementareinheiten (Avogadro'sche oder Loschmidt'sche Zahl). Stoffmengen werden in *mol* angegeben.

Stoffmengenkonzentration (meist nur: Konzentration): c , die Stoffmenge pro Liter; Einheit also mol l^{-1} .

Stöchiometrische Faktoren: Sie geben in einer Reaktionsgleichung an, in welchen Proportionen sich Stoffe miteinander umsetzen.

Symproportionierung (oder Komproportionierung): Eine Redoxreaktion, bei der das Produkt - in einer mittleren Oxidationsstufe - aus Edukten in einer höheren und einer tieferen Oxidationsstufe hervorgeht. Beispiel: $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$.

Tautomerie: Gleichgewicht zwischen zwei unterschiedlichen Formen desselben Moleküls; tautomere Formen unterscheiden sich in der Regel durch Verschiebung der Position eines Wasserstoffs. Kennzeichnung durch den Tautomerie- (Gleichgewichts-)Pfeil \rightleftharpoons . Beispiel: Hydrogensulfid:



Technetium: Radioaktives Element in der Gruppe 7 des Periodensystems. $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($m = \text{metastabil}$) ist ein γ -Strahler ($t_{1/2} = 6 \text{ h}$), der in der γ -Szintigraphie zur Abbildung z.B. von Metastasen Verwendung findet.

Valenzelektronenkonfiguration: Anzahl und Anordnung der Elektronen in der äußeren Schale (Valenzschale) oder, bei d- und f-Block-Elementen, den äußeren Schalen.

Valenzstrichformel: Schreibweise für ein Atom, Ion oder Molekül unter Einbeziehung aller bindenden und nicht bindenden Elektronen (Elektronenpaar wird durch einen Strich repräsentiert, Einzelelektron durch einen Punkt).

van der Waals Bindung (van der Waals-Wechselwirkung): Mittelstarke Bindungswechselwirkung elektrostatischer Natur zwischen Ionen und Dipolen, oder Dipolen und Dipolen.

Wasserstoffbrücken-Bindung: Dipol-Dipol-Bindung zwischen Molekülen vor allem mit O-H und N-H Gruppierungen unter Ausbildung z.B. von O-H---O, O-H---N usw. (Die W. ist ein Sonderfall der van der Waals Bindung unter anderer Betrachtungsweise.)

Welle-Teilchen-Dualismus: Beschreibung eines Phänomens (in der Regel im atomaren Bereich) einerseits als Teilchen (wie das Elektron im Bohr-Sommerfeldschen Atommodell), andererseits als Welle (\rightarrow Orbitalmodell).