

4. Anorganische Chemie

Was ist Anorganische Chemie ?

Die **anorganische Chemie** befasst sich mit den Verbindungen, die **nicht Kohlenwasserstoffe** enthalten. Diese sind Gegenstand der organischen Chemie.

Themen der anorganischen Chemie:

- Säuren/Basen
- Salze, Löslichkeit
- Redoxreaktionen
- Elektrochemie
- Metallkomplexe
- Nichtmetallverbindungen
- Großtechnische Verfahren (tw. organisch)



4.1 Säuren/Basen

4.1.1 Allgemeines, Historisches



Der Begriff **Säure** leitet sich vom Geschmack bestimmter Substanzen ab (Essig, Zitrone).

Sie färben bestimmte Pflanzenfarbstoffe (Rotkohl; Lackmus) rot. (R. Boyle, 1663)



sauer Rotkohlsaft alkalisch

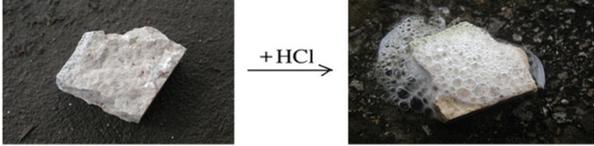
Substanzen, die seifig schmeckten, nannte man **alkalisch** (arab.: "al kalja" = Pottasche = KOH). **Lauge** = alkalische Lösung
Später bezeichnete man sie auch als **Basen**, weil sie zusammen mit Säuren die Basis für Salze sind.
Auch sie können viele Pflanzenfarbstoffe verfärben.

Lavoisier (~1770) nahm an, dass Säuren Sauerstoff enthalten, weil Nichtmetalloxide (z. B. CO_2) mit Wasser Säuren bilden.

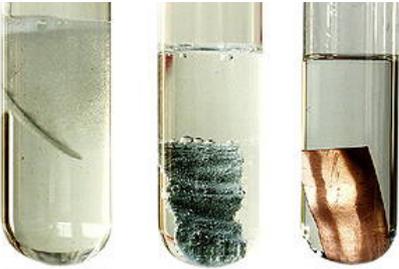
UH

Eigenschaften von Säuren

Säure löst Kalk (CaCO_3) unter Bildung von Kohlendioxid auf.



Verdünnte Salz- od. Schwefelsäure löst unedle Metalle wie Magnesium und Zink auf unter Bildung von Wasserstoff. Das edlere Kupfer dagegen löst sich nicht.



Magnesium Zink Kupfer

© Thomas Seilmacht

Seite 3

UH

Saurer Regen

Ursache für den sauren Regen sind die Oxide des Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel, die bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe (Kohle, Erdöl, Erdgas) entstehen. Zusammen mit Wasser ergeben sie **Säuren**:

Die entstehenden Säuren schädigen Pflanzen, Gewässer und Gebäude:

Kohlenstoffdioxid:
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$

Stickoxide:
 $2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$

Schwefeloxide:
 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
 $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$



1908 1968
Kalksteinfliguren im Ruhrgebiet

$$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$$

fest gasf. löslich

Seite 4

UH

4.1.2 Säure-Base-Theorie Säure-Definition nach Arrhenius

Säure-Definition nach **Arrhenius** (1883):
Säuren sind Wasserstoffverbindungen, die in wässriger Lösung H^+ -Ionen abspalten und gleichzeitig Säurerest-Ionen bilden:

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

Basen sind Stoffe, die in wässriger Lösung in negative Hydroxid-Ionen und positive Basenrest-, meist Metallionen, dissoziieren:

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

Neutralisation: Säure + Base \Rightarrow Salz + Wasser:
 $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

Eigentlicher Neutralisationsvorgang nach Arrhenius:
 $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

Arrhenius-Theorie erlaubt: Dissoziationsgleichgewicht \Rightarrow Stärke von Säuren und Basen.



Svante Arrhenius
schwed. Chem.

Seite 5

UH

Schwächen der Arrhenius-Theorie

Schwächen der Arrhenius-Theorie:

- Auf Wasser als Lösungsmittel beschränkt
- Nur Alkali-/Erdalkali-Hydroxide als Basen (andere schwerlöslich)
- Es gibt Stoffe, die keinen Wasserstoff oder Hydroxid-Ionen enthalten, aber in Wasser H^+ bzw. OH^- bilden.
- Spätere exp. Ergebnisse zeigen: **Es gibt keine freien H^+ !** Saurer Charakter durch H_3O^+ (Hydronium-Ion)

Saure Reaktion von Chlorwasserstoff in Wasser nicht durch Dissoziation in zwei Ionen, sondern **Protonenübertragung**. Die polare Bindung in HCl wird heterolytisch gespalten und das Proton (H^+) an das freie Elektronenpaar des Wassers angelagert.

$$\begin{array}{c}
 H-\bar{O}I \\
 | \\
 H
 \end{array}
 + H^+ \leftarrow Cl \longrightarrow \boxed{\begin{array}{c} H-\bar{O}^+H \\ | \\ H \end{array}} + Cl^-$$

Seite 6

UH Säure-Base Theorie von Brønsted

Umfassendere Säure-Base-Th. von **Brønsted, Lowry (1923)**:

Säuren: Protonendonatoren; Stoffe oder Teilchen, die Protonen **abgeben** können.

Basen: Protonenakzeptoren; Stoffe oder Teilchen, die Protonen **aufnehmen** können.

Mit Protonen sind hier nicht die Elementarteilchen in den Kernen beliebiger Elemente gemeint, sondern die Kerne von Wasserstoffatomen, die heterolytisch abgespalten werden.

Eine Brønsted-Säure enthält polar gebundenen Wasserstoff. In Wasser bildet sie **Hydronium-Ionen**:

Basen müssen **Freies Elektronen-paar** besitzen, um ein Proton aufnehmen zu können.

Joh. N. Brønsted
dän.Chem.

Seite 7

UH Protolysegleichgewicht
konjugierte Säure-Base-Paare

Lässt man eine Säure HA mit einer Base B reagieren, so wird ein Proton von der Säure auf die Base übertragen (**Protolyse**).

Säure	Base		konjugierte Säure	Base
HA	+ B	⇌	HB ⁺	+ A ⁻
CH ₃ COOH	+ NH ₃	⇌	NH ₄ ⁺	+ CH ₃ COO ⁻
S ₁	+ B ₂	⇌	S ₂	+ B ₁

Betrachtet man die Rückreaktion, wird vom Teilchen HB⁺ ein Proton auf A⁻ übertragen, d.h. HB⁺ wirkt als Säure, A⁻ als Base. In solchen **Protolysegleichgewichten** treten stets zwei Säure-Base-Paare (S₁/B₁ und S₂/B₂) auf. Man nennt A⁻ **korrespondierende (=konjugierte)** Base zu HA und HB⁺ konjugierte Säure zu B.

Säuren und Basen müssen nicht neutral sein, auch Ionen.

Beispiel: Essigsäure + Ammoniak → Ammonium- + Acetat-Ion

Seite 8

U+H Ampholyt

Stoffe oder Teilchen die je nach Reaktionspartner sowohl als Säure wie auch als Base fungieren können, nennt man **Ampholyte**.

Sie enthalten sowohl polar gebundenen Wasserstoff, als auch mind. ein freies Elektronenpaar.

Beispiel:
Wasser wirkt gegenüber Salpetersäure als Base: Es nimmt ein Proton auf und wird zum **Hydronium-Ion**.

$$\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$$
 Gegenüber der Base Ammoniak wirkt Wasser aber als Säure, es gibt ein Proton ab und wird zum **Hydroxid-Ion**.

$$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$$

Weitere Beispiele für Ampholyte:
 HCO_3^- (Hydrogencarbonat-Ion), HSO_4^- (Hydrosulfat-Ion)

Säure/Base bezeichnet **chem. Verhalten** gegenüber Reaktionspartner. Stoffbezeichnung (z. B. Salpetersäure) historisch bezogen auf Wasser.

Seite 9

U+H Säure-Base-Theorie von Lewis

1927; G.N. Lewis: Noch allgemeinere Def. für Säuren und Basen: (unabhängig von Protonen bzw. Hydroxidionen)

Lewis-Säure: Teilchen, das über ein leeres äußeres Orbital verfügt, das zur Bildung einer kovalenten Bindung ein Elektronenpaar aufnehmen kann = Elektronenpaarlücke (erfüllt Oktettregel nicht!)

Lewis-Säure: **Elektronenpaarakzeptor**

Lewis-Base besitzt freies Elektronenpaar, das einer Lewis-Säure zur Bindung zur Verfügung gestellt werden kann (wie Brönstedt)

Lewis-Base: **Elektronenpaardonator**

Beispiel:

Bindung durch Überlappung freies Bor-Orb. mit freiem Elektr.paar des besetzten N.-Orb.

Weitere typische Lewis-Säuren: CO_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , ...

Seite 10

UH

Allgemeine Struktur einer Säure

Wie ist eine (*Brønsted*)-Säure im allgemeinen aufgebaut?
Brønsted-Säure enthält polar gebundenen Wasserstoff.

Welche Elemente bilden polare Bindungen zu H ?
 Nichtmetalle (elektronegativer!) bilden polare Bindungen zu H.

Beispiel: Chlorwasserstoff $\text{H} \blacktriangleleft \text{Cl}$ analog andere Halogene

Bei weniger elektronegativen Elementen (S, N, P, C) können weitere Bindungen zu Sauerstoff die Polarität erhöhen:
Beispiele: Salpetersäure Schwefelsäure **Zitronensäure**

$$\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \blacktriangleright \text{H} \\ | \\ \langle \text{O} \blacktriangleright \text{N} \blacktriangleright \text{O} \rangle \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \blacktriangleright \text{H} \\ | \\ \langle \text{O} \blacktriangleright \text{S} \blacktriangleright \text{O} \rangle \\ | \\ \bar{\text{O}} \blacktriangleright \text{H} \end{array}$$

Seite 11

UH

Starke/schwache Säuren/Basen

Je nach der Neigung Protonen abzugeben bzw. aufzunehmen spricht man von **starken** oder **schwachen Säuren** bzw. **Basen**.
 Je polarer der Wasserstoff gebunden ist, desto größer die Neigung zur Dissoziation = Protolyse, desto stärker die Säure.

Beispiele: Schwefelsäure schwefelige Säure Schwefelwasserstoff

$$\begin{array}{c} \text{O} \blacktriangleright \text{H} \\ | \\ \text{O} \blacktriangleright \text{S} \blacktriangleright \text{O} \\ | \\ \text{O} \blacktriangleright \text{H} \end{array}$$

ist
stärkere
Säure
als:

$$\begin{array}{c} \text{O} \blacktriangleright \text{H} \\ | \\ \text{O} \blacktriangleright \text{S} \\ | \\ \text{O} \blacktriangleright \text{H} \end{array}$$

ist
stärkere
Säure
als:

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{S} \blacktriangleright \text{H} \end{array}$$

Starke Säuren (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , HClO_4)
 dissoziieren in Wasser fast **vollständig**: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$

Starke Säuren haben schwache konjugierte Basen;
 Starke Basen haben schwache konjugierte Säuren.

Seite 12

UH

Mehrprotonige Säuren

Einige Säuren können mehr als ein Proton abgeben über mehrere Dissoziationsstufen. Zweite Stufe erschwert gegenüber der ersten.
Beispiel: zweiprotonige Kohlensäure (H_2CO_3).

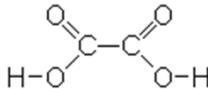
konjugierte Säure-Base-Paare

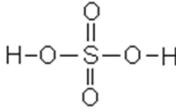
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ 1. Stufe $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ und $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$

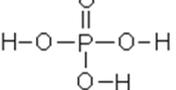
$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ 2. Stufe $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ und $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$

Zwischenstufe (z. B. Hydrogencarbonation) = Ampholyt !

Weitere mehrprotonige Säuren:

Oxalsäure $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 

Schwefelsäure H_2SO_4 

Phosphorsäure H_3PO_4 

Seite 13

UH

Konzentrierte/verdünnte starke Säuren Molarität/Normalität

Mischen reiner, konz. Säure mit Wasser \Rightarrow **verdünnte Säuren.**

Achtung: Beim Verdünnen konz. Säuren (besonders Schwefelsäure) mit Wasser wird sehr viel Wärme frei gesetzt; Wasser kann dabei explosionsartig Verdampfen, Flüssigkeit spritzt unkontrolliert.
Deshalb: Immer Säure *in das* Wasser geben – **nie Wasser in die Säure.**
 "Erst das Wasser, dann die Säure, sonst geschieht das Ungeheure!"

Konzentration c (= **Molarität** [M] (veraltet aber üblich)) einer Säure/Base = Anzahl der Mole gelöster Säure o. Base in 1 L.
 $M > 1 \text{ mol/L} \Rightarrow$ konz. Säure; $M < 1 \text{ mol/L} \Rightarrow$ verdünnte Säure

Beispiel: konz. (69%ig) Salpetersäure hat Dichte $\rho = 1,41 \text{ g/cm}^3$
 $1 \text{ L} \Leftrightarrow 1410 \text{ g}$; $69\% \Leftrightarrow 973 \text{ g}$ reine HNO_3 ; Molmasse = 63 g/mol ;
 $n = m/M = 973 \text{ g} / 63 \text{ g/mol} = 15,4 \text{ mol} \Rightarrow$ Konz. Salpetersäure = $15,4 \text{ M HNO}_3$

Wie viel konz. Säure für 100 ml einer 0,1 M (verdünnten) HNO_3 ?
 $n = V \cdot c = 0,01 \text{ mol HNO}_3$

$$\frac{1000 \text{ ml}}{15,4 \text{ mol}} = \frac{x}{0,01 \text{ mol}} \Rightarrow x = 0,65 \text{ ml} \Leftrightarrow 0,92 \text{ g}$$

Seite 14



Starke Säuren




Schwefelsäure: Durch Schwefeltrioxid (SO_3) + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
 100%ig: $\rho = 1,8 \text{ g/cm}^3$; $1800\text{g}/98\text{g/mol} = 18 \text{ mol/L} = 18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
 weitere phys. Lösung von $\text{SO}_3 \Rightarrow$ Oleum (hygroscopisch)

Salzsäure = wässrige Lösung von Chlorwasserstoffgas ($\text{HCl}_{(g)}$);
 max. 40 % \Rightarrow 13 mol/L Salzsäure
 Vollständige Dissoziation: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$
 > 36%ig = rauchende Salzsäure \Leftarrow HCl-Gas entweicht

Salpetersäure = HNO_3 ; konzentrierte = rauchende 90% HNO_3
 \Rightarrow freies NO_2 (braun, giftig);
 löst Silber, aber nicht Gold (Scheidewasser)

Nitriersäure: Mischung Salpeters./Schwefels. zur Nitrierung
 org. aromatischer Verbindungen z. B. TNT

Königswasser = HCl/HNO_3 (3:1) löst sogar Gold auf

Seite 15



Gängige Säuren und ihre konjugierten Basen



Salzsäure	$\text{HCl}_{(aq)}$	Chlorid-Ion	Cl^-		
Flusssäure	HF	Fluorid-Ion	F^-		
Schwefelsäure	H_2SO_4	Hydrosulfat	HSO_4^-	Sulfat	SO_4^{2-}
Schwefelige S.	H_2SO_3	Hydrosulfit	HSO_3^-	Sulfit	SO_3^{2-}
Salpetersäure	HNO_3	Nitrat-Ion	NO_3^-		
Salpetrige S.	HNO_2	Nitrit-Ion	NO_2^-		
Phosphorsäure	H_3PO_4	Dihydrogenphosphat Hydrogenphosphat	H_2PO_4^- HPO_4^{2-}	Phosphat	PO_4^{3-}
Kohlensäure	H_2CO_3	Hydrogencarbonat	HCO_3^-	Carbonat	CO_3^{2-}
Perchlorsäure	HClO_4	Perchlorat-Ion	ClO_4^-		
Blausäure	HCN	Cyanid-Ion	CN^-		
Essigsäure	CH_3COOH	Acetat-Ion	CH_3COO^-		

Ampholyte

Seite 16



Gängige Basen/Laugen



Natronlauge = alkalische Lösung von festem Natriumhydroxid (NaOH = Ätznatron) in Wasser; max. 1200 g = 30 mol/L exothermer Prozess!
 Herstellung: Chlor-Alkali-Elektrolyse (siehe Großtech. Verfahren) 

Kalilauge = alkalische Lösung von festem Kaliumhydroxid (KOH) in Wasser; exothermer Prozess!

Ammoniakwasser = Ammoniumhydroxid = Salmiakgeist
 Ammoniak-(Gas) gelöst in Wasser: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Weitere gängige Basen:

- lösliche Oxide, z. B. Na_2O
- Erdalkalihydroxide, z. B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Carbonate, z. B. Na_2CO_3 (Soda),
- Phosphate, z. B. Na_3PO_4

Seite 17



Kohlensäure



Gasförmiges **Kohlendioxid** ist relativ gut in Wasser löslich: $(\text{CO}_2)_{(g)} \rightleftharpoons (\text{CO}_2)_{(aq)}$

Ein Teil reagiert zu **Kohlensäure**: $\text{CO}_2_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$

Kohlensäure ist eine schwache Säure, die nur tw. protolysiert:
 Es entsteht ein **Hydrogen-carbonat-Ion (Ampholyt)**. $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$

In einer zweiten Protolysestufe kann das **Carbonat-Ion** entstehen: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$

In kohlensäurehaltigem Mineralwasser liegen alle Spezies im Gleichgewicht miteinander vor. **Gibt man Zitrone dazu (Säure, H_3O^+)**, werden die Gleichgewichte verschoben \Rightarrow es entsteht mehr CO_2 -Gas.

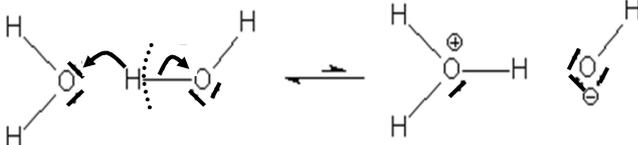
Seite 18

U+H 

Autoprotolyse des Wassers

Salzlösungen leiten den elektrischen Strom, weil sie Ionen enthalten.
 Legt man eine Spannung an wandern $Kat^+ \rightarrow$ Kathode (Minus-Pol)
 $An^- \rightarrow$ Anode (Plus-Pol)

Auch reinstes, destilliertes Wasser leitet Strom,
 denn es enthält immer Ionen durch die **Autoprotolyse**:



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Wasser wirkt hier als Säure **und** als Base,
 es entstehen **Hydronium-Ionen** und **Hydroxid-Ionen**
 in geringer Konzentration.

Seite 19

U+H 

Ionenprodukt des Wassers

$$K = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(OH^-)}{c(H_2O) \cdot c(H_2O)}$$

Massenwirkungsgesetz
für die Autoprotolyse

$$K \cdot c^2(H_2O) = K_W = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-)$$

Herleitung des Ionenprodukts
aus dem Massenwirkungsgesetz

In neutralem Wasser:

$$K_W = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = 10^{-7} \frac{mol}{L} \cdot 10^{-7} \frac{mol}{L} = 10^{-14} \frac{mol^2}{L^2}$$

Das Ionenprodukt von wässrigen Lösungen ist **immer** $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

Gibt man Hydroniumionen (durch Säure) dazu, weicht das Gleichgewicht aus,
 H_3O^+ und OH^- reagieren ab,
 bis K_W wieder $=10^{-14}$
 $c(H_3O^+) > 10^{-7}$; $c(OH^-) < 10^{-7} \text{ mol/L}$

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons \color{red}{H_3O^+} + OH^-$$

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Auch eine saure Lösung enthält noch OH^- , aber immer mehr H_3O^+ !

Seite 20

UH

4.1.3 Der pH-Wert

Die Konzentration an Hydronium-Ionen ist ein Maß dafür, wie sauer oder alkalisch (=basisch) eine Lösung ist. Darstellung in 10er-Potenzen unübersichtlich, daher:
Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Hydronium-Ionen Konzentration. (**potentia Hydrogenii**)

$$pH = -\lg[c(H_3O^+)]$$

$c(H_3O^+)$ mol/L dezimal	$c(H_3O^+)$ mol/L Potenz	pH-Wert	Lösung
0,1	10^{-1}	1	sehr sauer
0,0001	10^{-4}	4	schwach sauer
0,0000001	10^{-7}	7	neutral
0,0000000001	10^{-10}	10	schwach basisch
0,0000000000001	10^{-13}	13	stark basisch

Seite 21

UH

Zusammenhang der Konzentration von Hydronium- und Hydroxid-Ionen

In neutralem Wasser gilt: $c(H_3O^+) = c(OH^-) = 10^{-7}$ mol/L
Für **jede** Lösung gilt: $c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = 10^{-14}$ mol²/L²
merke: Konzentrationen werden multipliziert!

Analog zum pH-Wert kann man den pOH-Wert definieren:
Der pOH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Hydroxid-Ionen Konzentration.

$$pOH = -\lg[c(OH^-)]$$

$c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = 10^{-14}$ mol²/L² logarithmieren $\Rightarrow pH + pOH = 14$

Beispiele:

pH	pOH	Lösung
2	12	sauer
7	7	neutral
11	3	basisch

Seite 22



pH-Wert Berechnung

(starke Säure bzw. starke Base)



Beispiel:
 $n = 0,1 \text{ mol}$ einer einprotonigen, starken Säure in $V = 10 \text{ L}$ Wasser.

$$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$$

$$n = 0,1 \text{ mol} \quad \rightarrow \quad 0,1 \text{ mol}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = n_s / V = 0,1 \text{ mol} / 10 \text{ L} = 0,01 \text{ mol} / \text{L} = 10^{-2} \text{ mol} / \text{L}$$

$$\text{pH} = -\lg[c(\text{H}_3\text{O}^+)] = -\lg 10^{-2} = 2$$

Beispiel:
 $n = 0,01 \text{ mol}$ einer starken Base werden in 100 L Wasser gelöst.

$$c(\text{OH}^-) = n_b / V = 0,01 \text{ mol} / 100 \text{ L} = 0,0001 \text{ mol} / \text{L} = 10^{-4} \text{ mol} / \text{L}$$

$$\text{pOH} = -\lg[c(\text{OH}^-)] = -\lg 10^{-4} = 4$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4 = 10$$

Übungsblatt: pH-Werte!

Seite 23



pH-Werte

einiger gebräuchlicher Lösungen



Substanz	pH-Wert	Art	Substanz	pH-Wert	Art
Batteriesäure	-0,5	Sauer	Menschlicher Speichel	6,5 – 7,4	Sauer bis
Magensäure	2,0		Blut	7,34 – 7,45	
Zitronensaft	2,4		Meerwasser (aktuell)	8,05	
Cola	2-3		Meerwasser (vorindustriell)	8,16	
Fruchtsaft	2,7		Darmsaft	8,3	
Essig	2,9		Seife	9,0 – 10,0	
Orangen- und Apfelsaft	3,5		Haushalts-Ammoniak	11,5	
Wein	4,0		Bleichmittel	12,5	
Saure Milch	4,5		Beton	12,6	
Bier	4,5 – 5,0		(Ätznatron)	13,5	
Saurer Regen	<5,0				
Kaffee	5,0				
Tee	5,5				
Regen	5,6				
Mineralwasser	6,0				
Milch	6,5				
destilliertes) Wasser	7,0	Neutral			

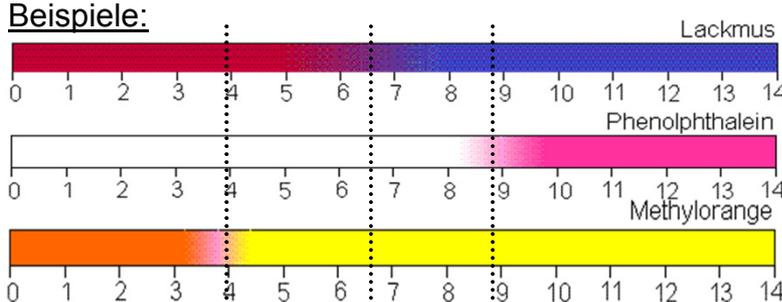
Seite 24

U+H

Säure-Base-Indikatoren

Säure-Base-Indikatoren zeigen den Charakter einer Lösung (sauer, neutral, basisch/alkalisch) qualitativ durch Färbung. Solche Indikatoren sind Farbstoffe, die selbst Säure-Base-Reaktionen eingehen \Rightarrow chem. Struktur + Farbe ändern sich. Sie ermöglichen eine annähernde Bestimmung des pH-Wertes:

Beispiele:



Chemische Struktur des Indikators Methylorange

CN(C)C1=CC=C(C=C1)/N=N/C2=CC=C(C=C2)S(=O)(=O)O

Seite 25

U+H

pH-Papier/pH-Meter

pH-Papier enthält eine Mischung verschiedener Indikatoren. Durch Vergleich der Färbung mit Referenz \Rightarrow pH-Wert.

Mit einem pH-Meter wird die H_3O^+ -Ionen-Konzentration elektrochemisch bestimmt und der berechnete pH-Wert angezeigt.




Glaselektrode

Seite 26



Neutralisation



Vereinigt man eine Portion einer sauren Lösung mit einer bestimmten $c(\text{H}_3\text{O}^+)$, mit der gleichen Portion alkalischer Lösung mit der gleichen $c(\text{OH}^-)$, erhält man eine neutrale Lösung ($\text{pH}=7$) Solch eine Reaktion nennt man **Neutralisation**.

$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$$

Treffen gleiche Stoffmengen (äquimolare Mengen) von H_3O^+ und OH^- zusammen, reagieren sie in einer Neutralisationsreaktion zu neutralem Wasser.

Merkmale der Neutralisation:

- ist auch eine Säure-Base-Reaktion, da Protonenübergang H_3O^+ auf OH^- .
- exotherme Reaktion, d. h. setzt Energie frei !
- wird eingesetzt, um unbekannte Konzentration einer Säure bzw. Base zu bestimmen;
Maßanalytisches Verfahren: Säure-Base-Titration

Seite 27



Rechenbeispiel für Neutralisation



In einem U-Boot sind aus den Batterien 180 L einer Säure mit $\text{pH}=1$ ausgelaufen. Wie Liter Natronlauge der Konzentration $c_L = 6 \text{ mol/L}$ ist nötig für eine Neutralisation ($\text{pH} = 7$) ?

Neutralisation bedeutet:

Stoffmenge an Säure (H_3O^+) ist gleich Stoffmenge an Base (OH^-)

$$n_S = n_B$$

bzw. bei wässrigen Lösungen gleiches Produkt $c \cdot V$:

$$c_S \cdot V_S = c_L \cdot V_L$$

$$V_L = c_S \cdot V_S / c_L$$

$$c_S = 10^{-\text{pH}} = 0,1 \text{ mol/L}$$

$$V_L = \frac{0,1 \text{ mol/L} \cdot 180 \text{ L}}{6 \text{ mol/L}} = 3 \text{ L}$$

Seite 28

U+H **Salzbildung durch Neutralisation**

Neben den H_3O^+ und OH^- -Ionen enthalten Säure bzw. Laugen jeweils Gegenionen (Elektroneutralität).
 Sie stammen z. B. aus einer vorangegangenen Säure-Base-Reaktion beim Herstellen der sauren Lösung:

Beispiel: $\text{HCl (g)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

oder resultieren aus dem Lösen eines Stoffes in Wasser:

Beispiel: $\text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$

Gesamtreaktion der Neutralisation:
 $\text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$

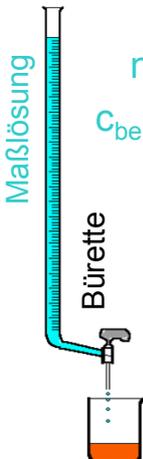
Verdampft man das Wasser, bleibt NaCl (Kochsalz) zurück.

Säure + Lauge \rightarrow Salz + Wasser

Seite 29

U+H **Quantitative Analyse**
Volumetrie – Maßanalyse - Titration

Bestimmung der **unbekannten Konzentration** einer Lösung durch definierte Zugabe einer Lösung bekannter Konz. (**Maßlösung**) bis zum Äquivalenzpunkt, der durch Indikator angezeigt wird.



Am Äquivalenzpunkt:

$$n_{\text{bekannt}} = n_{\text{unbekannt}}$$

$$c_{\text{bek.}} \cdot V_{\text{bek.}} = c_{\text{unbek.}} \cdot V_{\text{unbek.}}$$

$$c_{\text{unbek.}} = \frac{c_{\text{bek.}} \cdot V_{\text{zugegeben}}}{V_{\text{vorgelegt}}}$$

Reaktion muss:

- vollständig ablaufen
- stöchiometrisch eindeutig
- schnell ablaufen
- Endpunkt erkennbar

Geeignet:

- Neutralisationsreaktion
- Redoxreaktion
- (Komplexbildungsreakt.)

Seite 30

UH

4.1.4 Säure-Base-Reaktion Säure-Base-Titration (Prinzip)

Salzsäure, $c(\text{H}_3\text{O}^+) = ?$
 Vorlegen einer bestimmten Menge (Volumen) Säure V_S ;
 Zutropfen von Lauge mit bekannter Konzentration c_L bis $\text{pH}=7$ (Neutralisation);
 Messen des Verbrauchs an Lauge V_L .

Am Äquivalenzpunkt:
 $n_S = n_L \cdot (z_S)$
 mit Protonenfaktor z_S
 (bei verd. starken Säuren $(\text{H}_3\text{O}^+) z_S = 1$)
 mit $n = c \cdot V$
 $c_S \cdot V_S = c_L \cdot V_L$

$$c_S = c_L \cdot \frac{V_L}{V_S}$$

Seite 31

UH

Quantitative Säure-Base-Reaktion (starke Säure/Base)

Man gibt eine bestimmte Menge Lauge zu einer bekannten vorliegenden starken Säure, ein Teil der Säure wird neutralisiert;
 Wie groß ist die Konzentration an verbleibender Säure ?;
 Wie groß ist der pH-Wert ?

Vorgelegt ist das Volumen an Säure V_S mit der Konzentration c_S ,
 ergibt Stoffmenge an H_3O^+ von: $n_{0(\text{H}_3\text{O}^+)} = c_S \cdot V_S$

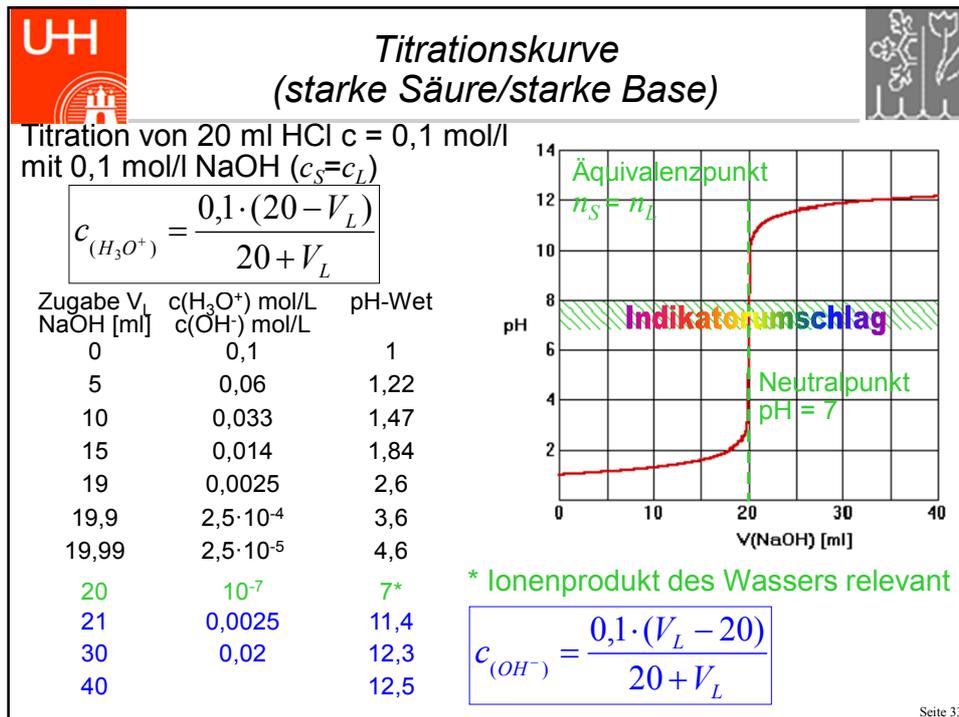
Durch die Zugabe von Lauge entsteht eine Stoffmenge an OH^- -Ionen von:
 $n_{(\text{OH}^-)} = c_L \cdot V_L$

Ein Teil der H_3O^+ wird neutralisiert, es verbleiben:
 $n_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = n_{0(\text{H}_3\text{O}^+)} - n_{(\text{OH}^-)}$ mit der Konz.: $c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{c_S \cdot V_S - c_L \cdot V_L}{V_S + V_L}$
 Die Volumina addieren sich

Bei gleicher Konz. $c_S = c_L$ vereinfacht sich die Gleichung:

$$c_{(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{c \cdot (V_S - V_L)}{V_S + V_L}$$

Seite 32



UH

Die Säurekonstante; der pK_S -Wert

Neben den sehr starken Säuren, die vollständig dissoziieren, gibt es auch schwächere Säuren, die unvollständig diss., und deren Gleichgewichtsreaktion mit Wasser durch das Massenwirkungsgesetz MWG ausgedrückt wird.

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$K = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA) \cdot c(H_2O)} \quad \text{da } c(H_2O) \approx \text{konst.} \Rightarrow K_s = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)}$$

Die **Säurekonstante** K_S ist ein Maß für die Stärke der Säure
Häufig wird der negative dekadische Logarithmus **pK_S** angegeben

$$pK_s = -\lg K_s \quad \text{Analog } K_b \text{ und } pK_b \text{ für Basen}$$

Bemerkung: **pH-Wert** beschreibt **Lösungseigenschaft**
dagegen **pK_S -Wert** beschreibt **Stoffeigenschaft!**

Seite 34

UH

pK_s-Tabelle

Säure	Name	konjugierte Base	pK _s -Wert	Säure	Name	konjugierte Base	pK _s -Wert
HClO ₄	Perchlorsäure	ClO ₄ ⁻	-9	H ₂ S	Schwefelwasserstoff	HS ⁻	7,06
HCl	Salzsäure	Cl ⁻	-6	H ₂ PO ₄ ⁻	Dihydrogenphosph.	HPO ₄ ²⁻	7,21
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	HSO ₄ ⁻	-3	HClO	Unterchlorige Säure	ClO ⁻	7,25
H ₃ O ⁺	Hydronium	H ₂ O	-1,74	NH ₄ ⁺	Ammonium-Ion	NH ₃	9,21
HNO ₃	Salpetersäure	NO ₃ ⁻	-1,32	HCO ₃ ⁻	Hydrogencarbonat	CO ₃ ²⁻	10,4
HClO ₃	Chlorsäure	ClO ₃ ⁻	0	H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid	HO ₂ ⁻	11,62
HSO ₄ ⁻	Hydrogensulfat-Ion	SO ₄ ²⁻	1,93	HPO ₄ ²⁻	Hydrogenphosphat	PO ₄ ³⁻	12,32
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure	H ₂ PO ₄ ⁻	1,96	HS ⁻	Hydrogensulfid-Ion	S ²⁻	12,9
HF	Flusssäure	F ⁻	3,14	H ₂ O	Wasser	OH ⁻	15,74
CH ₃ COOH	Essigsäure	CH ₃ COO ⁻	4,75	OH ⁻	Hydroxid-Ion	O ²⁻	24
(H ₂ CO ₃)	Kohlensäure	HCO ₃ ⁻	6,46				

Für konjugierte Säure-Base-Paare gilt: $pK_s + pK_b = 14$

Seite 35

UH

pH-Wert Berechnung (schwache Säure)

$$K_s = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} \quad \text{da } c(H_3O^+) = c(A^-) \text{ und schwache Säure = wenig Protolyse: } c(HA) \approx c(HA)_0$$

$$K_s = \frac{c(H_3O^+)^2}{c(HA)_0} \Rightarrow c(H_3O^+) = \sqrt{K_s \cdot c(HA)_0}$$

logarithmieren \Rightarrow $pH = \frac{1}{2}[pK_s - \lg c(HA)_0]$

Beispiel:
0,1 mol Essigsäure (pK_s=4,75) in 1 L Wasser:

$$pH = \frac{1}{2}[4,75 - \lg 0,1] = \frac{1}{2}(4,75 + 1) = 2,875$$

Seite 36



Puffer-Lösungen



Puffer-Lösungen enthalten eine schwache Säure **und** ihre konjugierte Base (oder umgekehrt) nebeneinander. Sie dienen zur Stabilisierung des pH-Werts, weil sich dieser durch Zugabe von Säure oder Base kaum ändert.

$$K_s = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} \Rightarrow c(H_3O^+) = K_s \cdot \frac{c(HA)}{c(A^-)}$$

logarithmieren \Rightarrow

$$pH = pK_s + \lg \frac{c(A^-)}{c(HA)}$$

Henderson-Hasselbalch-Gleichung

Ist $pH < pK_s$, liegt mehr Säure als konjugierte Base vor;
Ist $pH > pK_s$, liegt mehr konjugierte Base als Säure vor.

Seite 37



Pufferwirkung



Eine Pufferlösung gleicht die Zugabe von Säure oder Base aus, durch Verschiebung des Gleichgewichts.

Die stärkste Pufferwirkung erhält man wenn $c(HA):c(A^-)=1:1$ (dann ist $pH = pK_s$)

Starke Säure (H_3O^+) wird "weggefangen",
es entsteht **schwache Säure**

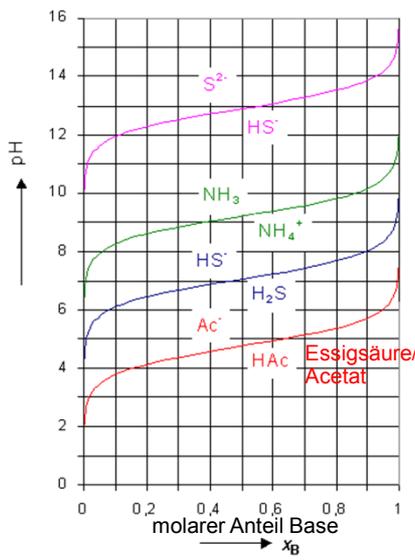
$$H_3O^+ + A^- \rightarrow HA + H_2O$$

Basenpufferung analog

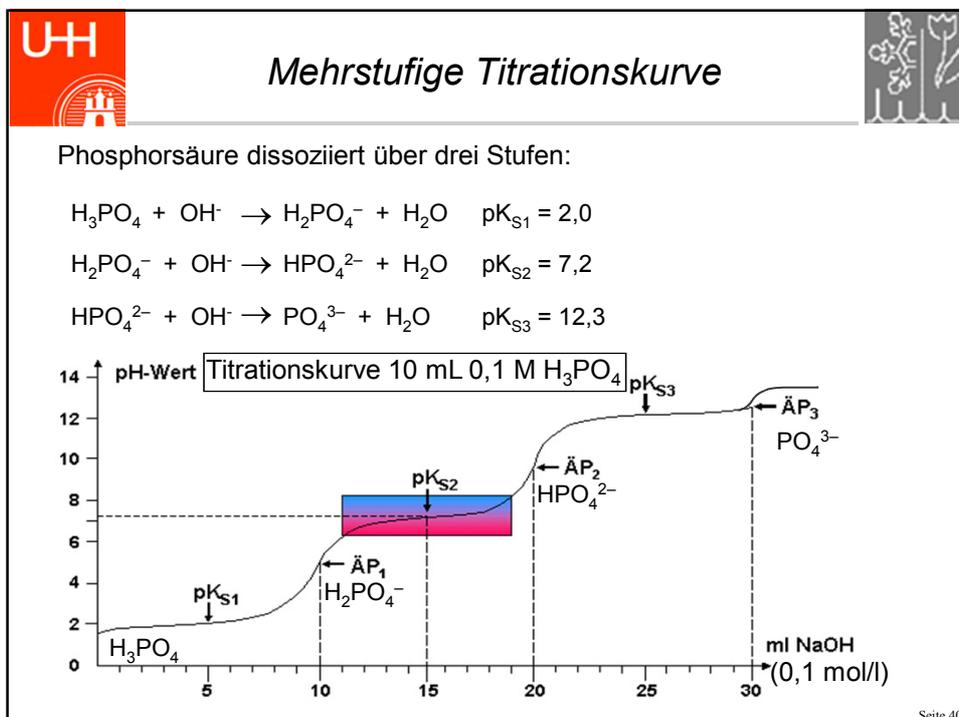
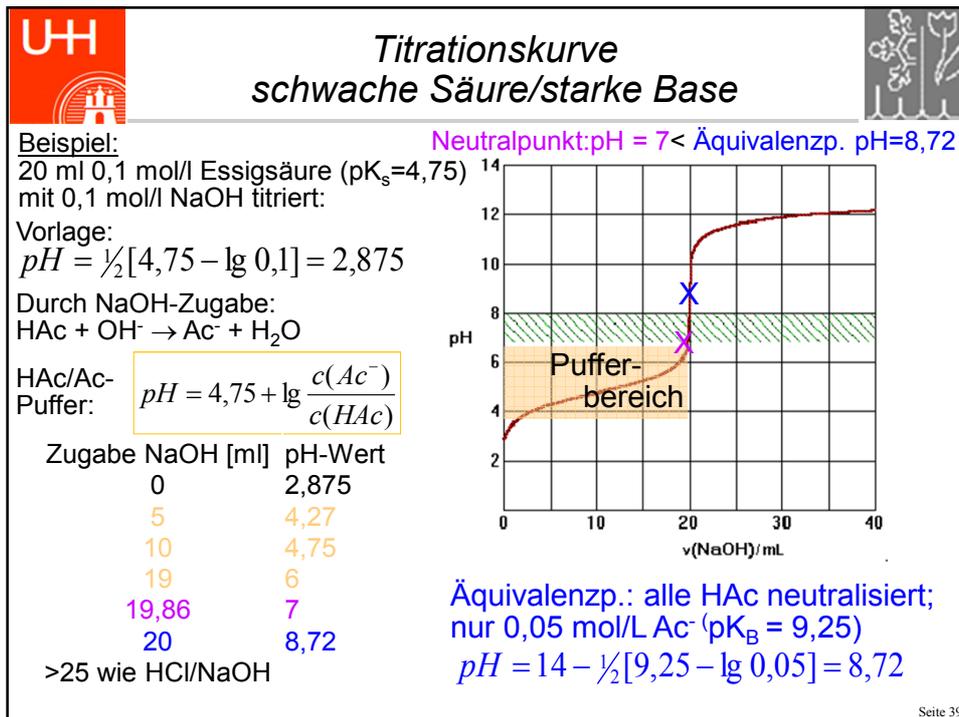
$$OH^- + HA \rightarrow A^- + H_2O$$

aus **starker Base** wird **schwache Base**

Bei einem 10fachen Überschuss an Säure bzw. Base ändert sich der pH-Wert nur um 1! (siehe H-H-Gl.)



Seite 38



UH Zusammenfassung
Säure/Base

Säure/Base-Reaktionen sind Protonen(H^+)-Übertragungsreaktionen
Säuren sind Protonendonatoren, sie können polar gebundenen Wasserstoff als H^+ abgeben (an Wasser oder eine Base)
 Beispiele: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4
 Diese **starken Säuren** protolysieren in Wasser vollständig:
 $HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$, daher ist die Konzentration an gebildeten Hydronium-Ionen $c(H_3O^+)$ gleich der ursprünglichen Konzentration der (einprotonigen) Säure $c_0(HA)$ vor der Protolyse.
 Der **pH-Wert** berechnet sich nach: **pH = $-\lg c(H_3O^+)$** = $-\log(n_{Säure}/V)$
Mehrprotonige Säuren können mehrere H^+ nacheinander abgeben.
Schwache Säuren protolysieren unvollständig: Beispiel CH_3COOH
 $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ die Konz. an Hydronium-Ionen ist geringer:

$$pH = \frac{1}{2}[pK_s - \lg c(HA)_0]$$
pK_s-Wert = Maß für Säurestärke
 starke Säuren: $pK_s < 0$
 schwache Säure: $pK_s > 0$
Basen sind Protonenakzeptoren, können H^+ aufnehmen (z.B. OH^- , NH_3)
 $B + H_2O \rightarrow OH^- + BH^+$ **pH = 14 - pOH = 14 - $\lg c(OH^-)$** = $14 - \lg(n_{Base}/V)$

Seite 41

UH 4.2 Salze; Löslichkeit

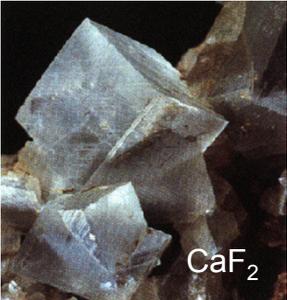
4.2.1 Allgemeines: Der kristalline Zustand

Mikroskopisch ist der **kristalline Zustand** gekennzeichnet durch:

- 3D **regelmäßige räumliche Anordnung (Kristallgitter)**
- der Ionen (Salze), Atome (Metall), oder Moleküle
- mit hoher **Symmetrie und Fernordnung**.

Makroskopische Kristalle: ebene Oberflächen, hohe Symmetrie.

Beispiele:



CaF_2



Quarz
(SiO_2)

Solche Einkristalle sind durchsichtig, aber brechen das Licht.
 Polykristallines Material (μm große Kristalle) sind undurchsichtig.

Seite 42

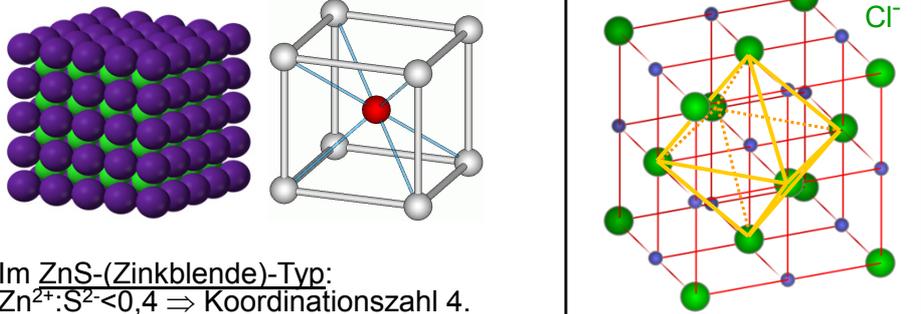
U+H

Kristallgitter

Es gibt verschiedene Typen von Kristallgittern, die sich in der äußeren Form der Kristalle bemerkbar machen: Kubische, tetragonale, hexagonale, monokline, triklin. Dichteste Packung wird angestrebt \Rightarrow Höchste Gitterenergie; Elektroneutralität muss gewahrt bleiben. Kristalltyp hängt vom Verhältnis der Ionenradien $r(\text{Kat}):r(\text{An})$ ab.

CsCl-Typ: $\text{Cs}^+:\text{Cl}^- > 0,7 \Rightarrow$
 kubisch-primitive Gitter;
 Jedes Cs^+ von 8 Cl^- umgeben
 (und umgekehrt).

NaCl-Typ: $\text{Na}^+:\text{Cl}^- < 0,7 \Rightarrow$
kubisch-flächenzentriert.
 Jedes Na^+ von 6 Cl^- umgeben



Im ZnS-(Zinkblende)-Typ:
 $\text{Zn}^{2+}:\text{S}^{2-} < 0,4 \Rightarrow$ Koordinationszahl 4.

43

U+H

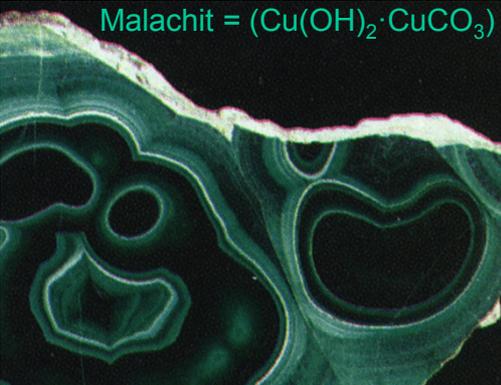
Der amorphe Zustand

Der **amorphe Zustand** wird durch die gleichen molekularen Strukturen wie das Kristallgitter gebildet, aber **ohne räumliche Fernordnung**. Er wird auch **glasartiger Zustand** genannt.

Amorphe Feststoffe weisen gekrümmte Bruchflächen auf.
Beispiele: Gläser und Sedimente wie Feuerstein, Opal und

Man bezeichnet die Richtungsabhängigkeit einer Eigenschaft z. B. Brechungsindex als **Anisotropie**

Kristalle sind anisotrop; amorphe Festkörper sind isotrop.



Seite 44

U+H

Salze

Salze sind Feststoffe, die aus Ionen bestehen. Die Kationen (+) und Anionen (-) sind in einem **Kristallgitter** regelmäßig angeordnet. Durch die starken Coulombschen Anziehungskräfte (Gitterenergie) haben Salze hohe Schmelzpunkte (z. B. NaCl 800°C).

Salzkristalle sind nach außen elektrisch neutral, d. h. die Ladungen von Kationen und Anionen müssen sich aufheben.

$$xA^{y+} + yB^{x-} \rightarrow A_xB_y$$

Salze der Hauptgruppenelemente (I, II, VI, VII) aus einatomigen Ionen erfüllen die Oktettregel \Rightarrow feste Stöchiometrie: (NaCl, MgCl₂, Na₂S)

Salze der Nebengruppenelemente (Übergangsmetalle) haben oft wechselnde Wertigkeit:

$\text{FeCl}_2 = \{\text{Fe}^{2+}2\text{Cl}^{-}\} = \text{Eisen(II)-chlorid}$
 $\text{FeCl}_3 = \{\text{Fe}^{3+}3\text{Cl}^{-}\} = \text{Eisen(III)-chlorid}$
 $\text{Cu}_2\text{O} = \{2\text{Cu}^{+}\text{O}^{2-}\} = \text{Kupfer(I)-oxid}$
 $\text{CuO} = \{\text{Cu}^{2+}\text{O}^{2-}\} = \text{Kupfer(II)-oxid}$

Es gibt Salze aus mehratomigen Ionen (Molekülionen)

Ammonium- NH_4^{+} , Carbonat- CO_3^{2-} , Sulfat- SO_4^{2-} , Phosphat- PO_4^{3-}
 Dichromat- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Permanganat- MnO_4^{-} .

Die Salzzusammensetzung erfolgt entsprechend der Ladung; z. B.:

$\text{KMnO}_4 = \{\text{K}^{+}\text{MnO}_4^{-}\}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \{2\text{K}^{+}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}\}$; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \{2\text{NH}_4^{+}\text{CO}_3^{2-}\}$

Seite 45

U+H

Salz, Mineralien und Gesteinsarten (Trivialnamen)

Mineral:

- Natürlich vorkommender Feststoff
- meist kristallin
- einheitliche chem. Zusammensetzung
- gleichförmiger Aufbau

Bekannte Mineralstoffe:

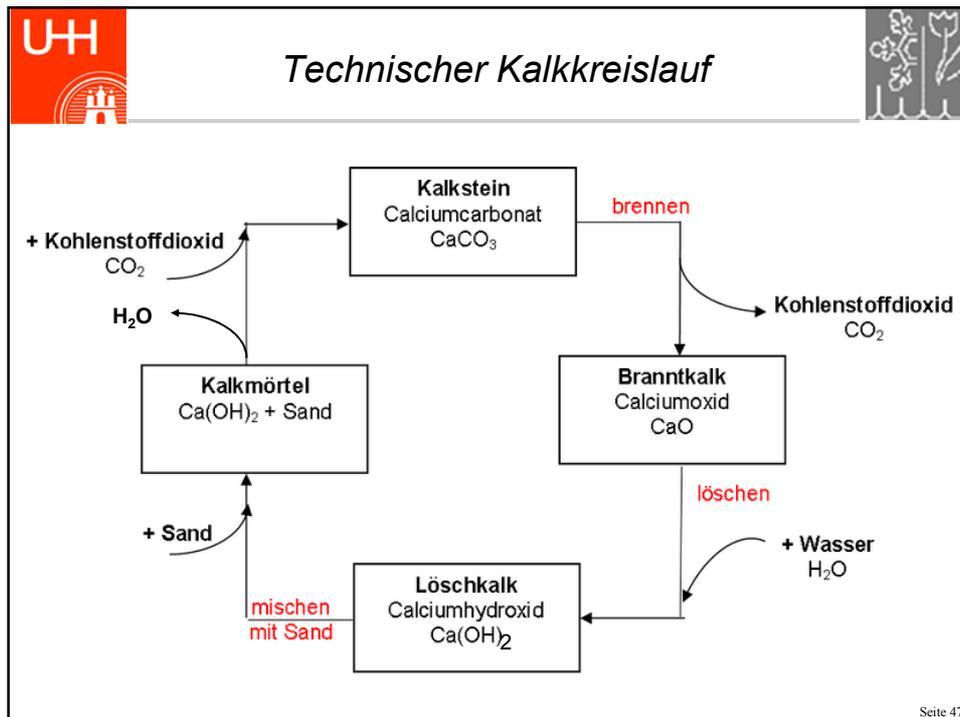
Sandstein = sedimentierte Quarzkörner (SiO_2)
 Kreide = Calciumcarbonat (CaCO_3) \Rightarrow
 Kalkstein = auch Calciumcarbonat (CaCO_3), \Rightarrow
 Marmor = auch Calciumcarbonat (CaCO_3)
 Gips = Calciumsulfat (CaSO_4)

<p>Sulfidische Mineralien:</p> <p>Zinkblende (ZnS), Pyrit (FeS_2), Bleiglanz (PbS)</p> <p>Oxide: Korund (Al_2O_3); Eisenoxide: Hämatit (Fe_2O_3), Ferrit (FeO) Magnetit (Fe_3O_4), Goethit (FeO(OH))</p>	<p>Silikate: Si-Oxide mit Al, Fe, Mg, Na, K etc. Die meisten gesteinsbildenden Mineralien</p> <p>Andere chem. wichtige Mineralstoffe Bauxit: hauptsächlich Al(OH)_3 Chile-Salpeter: NaNO_3</p>
--	---

NaCl (Kochsalz)
= Steinsalz



Seite 46

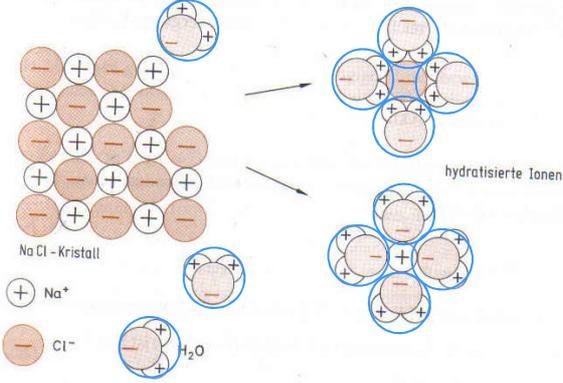


U+H 4.2.2 Lösen von Salzen
Hydrathülle

Ionenkristalle lösen sich bevorzugt in polarem LöMi Wasser. An den Oberflächen des Kristalls werden Wassermoleküle von den Ionen angezogen; Ionen werden herausgelöst (Solva(ta)tion), hier Hydrat(ta)tion = Hydratisierung. Sie umgeben sich mit **Hydrathülle**.

Lösen von NaCl in Wasser: $\{Na^+ + Cl^-\} = NaCl_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$





Seite 48



Das Löslichkeitsprodukt



Man kann nicht beliebig viel Salz in best. Menge Lösungsmittel lösen. Die Löslichkeit von Salzen wird durch **Löslichkeitsprodukt** beschrieben. Heterogene Gleichgewicht zwischen gesättigter Lösung eines Salzes und seinem festen Bodenkörper gilt:

$$A^+ B^- (s) \rightleftharpoons A^+ (aq) + B^- (aq)$$

$K = \frac{c(A^+) \cdot c(B^-)}{c(AB)}$
 Konzentration an Feststoff ist konstant \Rightarrow Löslichkeitsprodukt $K_L = c(A^+) \cdot c(B^-)$

Form des Löslichkeitsprodukts hängt von der Stöchiometrie ab:
Beispiel: $A^{2+} 2B^- (s) \rightarrow A^{2+} (aq) + 2B^- (aq)$ z. B. $CaCl_2$

$$K_L = c(A^{2+}) \cdot c^2(B^-)$$

Ist das Produkt der Ionenkonz. < als $K_L \Rightarrow$ ungesättigte Lösung;
 Wird die Ionenkonz. > als K_L muß Salz auskristallisieren.

Das Löslichkeitsprodukt ist temperaturabhängig
 (wie alle Gleichgewichtskonstanten)

Seite 49



Löslichkeitsprodukte schwerlöslicher Verbindungen



Schwerlöslich: $K_L < 10^{-4} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

Verbindung	K_L	Verbindung	K_L
Halogenide		Sulfate	
AgCl	$10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	CaSO ₄	$2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
AgBr	$5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	BaSO ₄	$1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
AgI	$8 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	PbSO ₄	$1 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
Carbonate		Sulfide	
CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	HgS	$10^{-54} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
BaCO ₃	$2 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$	CuS	$10^{-36} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
Hydroxide		CdS	$10^{-28} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
Mg(OH) ₂	$10^{-11} \text{ mol}^3/\text{L}^3$	PbS	$10^{-28} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
Al(OH) ₃	$10^{-33} \text{ mol}^4/\text{L}^4$	ZnS	$10^{-22} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
Fe(OH) ₂	$10^{-15} \text{ mol}^3/\text{L}^3$	NiS	$10^{-21} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
Fe(OH) ₃	$10^{-38} \text{ mol}^4/\text{L}^4$	MnS	$10^{-15} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
Cr(OH) ₃	$10^{-30} \text{ mol}^4/\text{L}^4$	Ag ₂ S	$10^{-50} \text{ mol}^3/\text{L}^3$

Hinweise:

- Alkalimetallsalze sind leicht löslich
- Erdalkalisalze sind schwerer löslich
- Schwermetallsalze (Ag, Pb, Ba, Cd) sind schwer löslich
- Sulfide (S²⁻) sind schwerlöslich

Seite 50

U+H

Fällungsreaktionen

Silbernitrat (AgNO_3) ist ein relativ gut lösliches Salz.
Was passiert, wenn man zu einer Silbernitratlösung eine Kochsalzlösung dazu gibt?

$$\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)} + \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} \rightarrow ?$$

Das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid (10^{-10}) wird überschritten; das Salz fällt als Niederschlag aus.

$$\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)} + \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} \rightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)} + \{\text{Ag}^+ \text{Cl}^- \} \downarrow$$

Seite 51

U+H

Die Löslichkeit

Wegen unterschiedlicher Dimensionen lassen K_L schlecht vergleichen.
Deshalb Definition der Löslichkeit eines Salzes:

Für $A^+ B^-_{(s)} \Leftrightarrow A^+_{(aq)} + B^-_{(aq)}$ $L = c(A^+) = c(B^-) = \sqrt{K_L}$

Beispiel: $K_L(\text{AgCl}) = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ $L_{\text{AgCl}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mol/L}$

Wie viel Gramm Silberchlorid in einem Liter Wasser löslich?

$$c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{AgCl})_{aq} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$m = M(\text{AgCl}) \cdot n = 143,5 \text{ g/mol} \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 1,435 \text{ mg}$$

Für den allgemeinen Fall eines Salzes $A_x B_y$:

$$L = \frac{c(A^{y+})}{x} = \frac{c(B^{x-})}{y} = \sqrt[x+y]{\frac{K_L}{x^x \cdot y^y}}$$

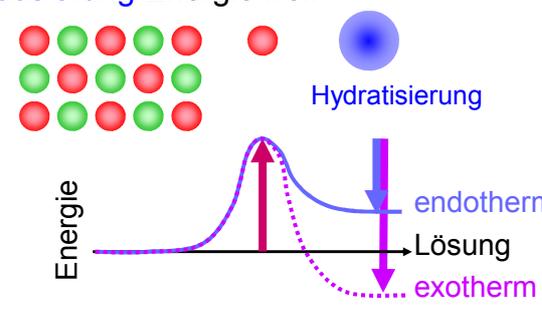
Seite 52

U+H Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit

Für das Lösen der Ionen aus dem Kristall muss die **Gitterenergie** aufgewendet werden.
Dagegen wird bei der **Hydratisierung** Energie frei.

Gitterenergie
- **Hydratationsenergie**
= Lösungsenergie

Lösungsenergie > 0 ⇒ Prozess **endotherm**
Lösungsenergie < 0 ⇒ Prozess **exotherm**.



Die meisten Lösungsvorgänge sind endotherm
⇒ bessere Löslichkeit durch höhere Temp.

$$A^+ B^-_{(fest)} + \text{Energie} \rightleftharpoons A^+_{(aq)} + B^-_{(aq)}$$

Seite 53

U+H Gleichionige Zusätze

Was passiert, wenn man einer gesättigten Salzlösung weitere Ionen (einer Sorte) zuführt?
Gesättigte Salzlösungen (Gleichgewicht) reagieren entsprechend Prinzip von Le Chatelier: Gleichgewicht weicht äußerem Zwang aus.
Konzentrationserhöhungen von am LP beteiligter Ionen ⇒ Gleichgewicht weicht aus, mehr festes Salz (Niederschlag).

Das Löslichkeitsprodukt (MWG-Konst.) bleibt gleich!

Beispiel: Zu einer gesättigten AgCl-Lösung: $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = 10^{-5} \text{ mol/L}$
wird NaCl-Lösung zugegeben, so dass immer $c(\text{Cl}^-) = 10^{-3} \text{ mol/L}$.
Das LP wird überschritten ⇒ es muss
so lange AgCl ausfallen, bis wieder: $K_L = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$

Die Konzentration an Silberionen
 $c(\text{Ag}^+) \neq c(\text{Cl}^-)$ beträgt dann:
$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_L}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Da die Konzentration Cl⁻ 100x größer, muss c(Ag⁺) 100x kleiner sein.

Seite 54

U+H

Zusammenfassung Salze

Salze sind chem. Verbindungen aus **Kationen (+) und Anionen (-)**, zwischen denen Ionenbindungen vorliegen.
Im Feststoff **Ionenkristall** mit 4-, 6- oder 8-facher Koordination mit hohem Schmelzpunkt.

Die **Verhältnisformel** wird durch die Ladungszahl der Ionen bestimmt, da sich positive und negative Ladungen kompensieren müssen.

$$x A^{y+} + y B^{x-} \rightarrow A_x B_y$$

Kationen sind Metallionen oder Molekülionen (NH_4^+) mit Endung -ium;
Anionen sind Nichtmetall-Ionen (Cl^-) mit Endung -id oder Molekülionen mit Endung -at (SO_4^{2-} , Sulfat) bzw. -it (SO_3^{2-} , Sulfit).

Die Löslichkeit von Salzen in Wasser kann sehr unterschiedlich sein. Sie wird durch das **Löslichkeitsprodukt** festgelegt, das Produkt der Ionenkonzentrationen in einer gesättigten Lösung:

$$K_L = c(A^+) \cdot c(B^-)$$

Seite 55

U+H

4.3 Redoxreaktionen

4.3.1 Allgemeines, Definitionen

Redoxreaktionen sind Grundlage für die chemische Energiespeicherung und -umwandlung.

Sowohl in der Technik:



Batterie



Brennstoffzelle



Verbrennung

als auch in der Natur: Photosynthese

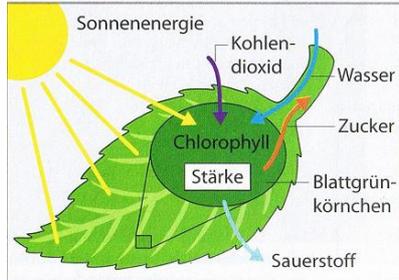
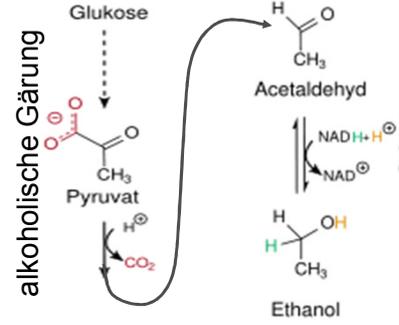


Abb. 6: Schema der Fotosynthese

alkoholische Gärung



U+H

Ursprünge der Begriffe Oxidation/Reduktion

Ursprünglich bezeichnete man als **Oxidation** vor die Reaktion von organischen Stoffen, Metalle etc. mit (Luft-)Sauerstoff; also die Verbrennung von Holz, Öl, Wachs oder Kohle oder das Rosten von Eisen



$C + O_2 \rightarrow CO_2$



$4 Fe + 3 O_2 \rightarrow 2 Fe_2O_3$

Als **Reduktion** (Zurückführung) bezeichnete man die Gewinnung von Metallen aus ihren Oxiden, z. B.: $2 HgO \rightarrow 2 Hg + O_2$

Da es viele ähnliche Prozesse ohne Beteiligung von Sauerstoff gibt, wird der Begriff Oxidation heute weiter gefasst.

Seite 57

U+H

Heutige Definition von Oxidation/Reduktion

Als **Oxidation** bezeichnet man Prozesse, bei denen ein Atom, Ion oder Molekül **Elektronen abgibt**:

Oxidation = Elektronenabgabe: $A \rightarrow A^+ + e^-$

Dabei ändern sich die Eigenschaften der Materie deutlich:
Bsp: **Kupfer** (rot glänzendes Metall) geht über in Kupfer(**Cu²⁺**)-Ionen. Cu²⁺-Ionen bilden mit Anionen Salze oder liegen gelöst vor. Solvatisierte Cu²⁺-Ionen besitzen Hydrathülle und sind blau gefärbt.



Oxidation

- 2 e⁻

Cu *reversibel* Cu²⁺

+ 2 e⁻

Reduktion



Der Prozess ist umkehrbar = reversibel

Bei der **Reduktion**, läuft der umgekehrte Vorgang ab; ein Atom, Ion oder Molekül nimmt **Elektronen auf**.

Reduktion = Elektronenaufnahme: $B + e^- \rightarrow B^-$

Seite 58

U+H

4.3.2 Redoxreaktion Beispiele

Elektronen existieren nicht frei; **Oxidation** und **Reduktion** stets **gekoppelt** \Rightarrow Redoxreaktion = Elektronenübergabe: $A+B \rightarrow A^++B^-$
 Es können auch – je nach Reaktionspartner - mehrere Elektronen übertragen werden.
 In der Redoxreaktion müssen bei der Reduktion genau so viel Elektronen aufgenommen werden, wie bei der Oxidation abgegeben wurden!
 Daher tauchen in der **Gesamtgleichung nie Elektronen** auf!

Beispiel: Calcium + Schwefel: Oxidation: $Ca \rightarrow Ca^{2+} + 2e^-$
 Reduktion: $S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$
 Redoxreaktion: $Ca + S \rightarrow Ca^{2+} + S^{2-} = CaS$

Man kann die Redoxreaktion formal in Oxidation und Reduktion unterteilen. Die Teilschritte laufen aber nie einzeln ab!
 Erhaltung der Masse und Ladung: Auf beiden Seiten der Reaktionspfeile muss die gleiche Anzahl jeder Atomsorte und gleiche Ladung sein.
 Hinweise: Keine Elektronen "abziehen": ~~$Ca - 2e^- \rightarrow Ca^{2+}$~~
 Keine halben Moleküle : ~~$\frac{1}{2} Cl_2$~~

Seite 59

U+H

Thermit-Reaktion (eine bekannte Redoxreaktion)

Eisenoxidpulver wird mit Aluminiumpulver fein vermischt.
 Die Reaktion wird mit einer Wunderkerze gezündet.

Exotherme Reaktion!
 Energie wird in Form von Wärme und Licht abgegeben.

$Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$

Wie kann man überprüfen ob das ausgelaufene Metall Eisen ist, und nicht Aluminium?

Thermit-Verfahren zum Verschweißen von Schienen

Seite 60

U+H

Knallgasprobe

Viele Redoxreaktion laufen exotherm ab, d. h. unter Energieabgabe.
Eine weitere solche Reaktion ist die Knallgas-Probe (auf Wasserstoff)
Größte Knallgasreaktion aller Zeiten?

Wasserstoff
 H_2



© Christian Firneis



Luftschiff "Hindenburg"
Lakehurst 1937

$2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O + \text{Energie}$

Oxidation: $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$
 Reduktion: $O_2 + 4 e^- \rightarrow 2 O^{2-}$
 Redox: $2 H_2 + O_2 \rightarrow (4H^+ + 2O^{2-}) \rightarrow 2H_2O$

H (I. HG) gibt $1 e^-$ ab,
 O (VI. HG) nimmt $2 e^-$ auf,
 um Oktettregel zu erfüllen.
 Beides zweiatomige Gase!

Tatsächlicher Mechanismus nicht ionisch, sondern radikalisch!

Seite 61

U+H

Weitere Redoxreaktionen

Reduktion von Eisen-(II)-oxid zu Eisen:

Redox : $2 FeO + C \rightarrow CO_2 + 2 Fe$
 Oxidation : $C + 2 O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4 e^-$
 Reduktion: $2 Fe^{2+} + 4 e^- \rightarrow 2 Fe$

Wo läuft diese Reaktion großtechnisch ab?

Redoxreaktion ohne Sauerstoff:

Redox: $2 Na + Cl_2 \rightarrow 2 NaCl$
 Oxidation: $2 \cdot (Na \rightarrow Na^+ + e^-)$
 Reduktion: $Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$

Na (I. HG) gibt $1 e^-$ ab,
 Cl (VII. HG) nimmt $1 e^-$ auf,
 um Oktettregel zu erfüllen.
 Chlor zweiatomiges Gas.

Redoxreaktion mit komplexer Stöchiometrie:

Redox: $16 Al + 3 S_8 \rightarrow 8 Al_2S_3 = \{2Al^{3+} + 3S^{2-}\}$
 Oxidation: $16 \cdot (Al \rightarrow Al^{3+} + 3 e^-)$
 Reduktion: $3 \cdot (S_8 + 16 e^- \rightarrow 8S^{2-})$

Al (III. HG) gibt $3 e^-$ ab,
 S (VI. HG) nimmt $2 e^-$ auf,
 um Oktettregel zu erfüllen.
 Schwefel als S_8 -Ring.

Die stöchiometrischen Faktoren ergeben sich aus der Bilanz der Teilreaktionsschritte.

Seite 62



Oxidationsmittel/Reduktionsmittel



Ein Stoff, der andere Verbindungen oxidieren (Elektronen entziehen) kann, nennt man **Oxidationsmittel = Elektronenakzeptor**
Er selbst wird dabei reduziert!

Typische Oxidationsmittel:

- Sauerstoff $O_2 + 4 e^- \rightarrow 2 O^{2-}$
- Chlor $Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$
- Oxoanionen z.B.: MnO_4^- (Permanganat), $Cr_2O_7^{2-}$ (Dichromat)
- Anionen der Halogensauerstoffsäuren, z.B. ClO_3^- (Chlorat)
- Edelmetallionen, z. B. $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$

Ein Stoff, der andere Verbindungen reduzieren (Elektronen abgeben) kann, nennt man **Reduktionsmittel = Elektronendonator**
Er selbst wird dabei oxidiert!

Typische Reduktionsmittel:

- Wasserstoff $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$
- Zink $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
- Kohlenstoff

Seite 63



4.3.3 Oxidationszahlen



Woher weiß man, ob eine Redoxreaktion vorliegt, und welches Atom wie viel Elektronen aufnimmt oder abgibt?

Redoxreaktion \Rightarrow Änderung der Oxidationszahlen

Oxidationszahl = formale Zuordnung der Elektronen zu den Atomen einer chemischen Verbindung (ähnlich Wertigkeit oder Bindigkeit).

Regeln (nach Rangfolge) für die Ermittlung der Oxidationszahlen (röm. Ziffern über Atom):

1. Elemente haben immer Oxidationszahl 0
2. Atomionen: OxZ = Ionenwertigkeit = Ladung
3. Metallionen haben immer positive OxZ
4. Moleküle: Atom mit höherer EN bekommt Bndg-e-
5. H OxZ = +I (Ausnahme Metallhydride);
O OxZ = -II (Ausnahme H_2O_2)
6. In neutralen Molekülen $\sum OxZ=0$;
in Molekülionen $\sum OxZ=$ Ladung

Beispiele:

0	0	0	0
H_2 ,	Cl_2 ,	Na ,	Al
$+I$	$+II$	$-II$	
Na^+ ,	Ca^{2+} ,	S^{2-}	
$+I$	$+II$	$+III$	
K^+ ,	Fe^{2+} ,	Cr^{3+}	
$-IV+I$	$+IV-II$		
CH_4 ,	CO_2		
$+VII-II$,	$+VI-II$		
MnO_4^- ,	SO_4^{2-}		

Seite 64

UH		Oxidationszahlen ausgewählter Verbindungen				
Verbindungen des Chlors mit verschiedenen Oxidationszahlen:						
OxZ	-I	0	+I	+III	+V	+VII
Formel	Cl ⁻ HCl	Cl ₂	ClO ⁻ HClO	ClO ₂ ⁻ HClO ₂	ClO ₃ ⁻ HClO ₃	ClO ₄ ⁻ HClO ₄
Name	Chlorid Salzs.	Chlor	Hypochlorit Unterchlorige S.	Chlorit Chlorige S.	Chlorat Chlorsäure	Perchlorat Perchlorsäure
Verbindungen des Schwefels in verschiedenen Oxidationsstufen:						
OxZ	-II	0	+III	+IV	+VI	
Formel	S ²⁻ /HS ⁻ H ₂ S	S ₈	S ₂ O ₄ ²⁻	SO ₂ /SO ₃ ²⁻ / H ₂ SO ₃	SO ₃ /SO ₄ ²⁻ / H ₂ SO ₄	
Name	Sulfid/Schw.- wasserstoff	Schwe- fel	Dithionit	S.dioxid/Sulfit schwefelige S.	S.trioxid/Sulfat Schwefelsäure	
Verbindungen und Oxidationszahlen des Mangans:						
OxZ	+II	+IV	+VI	+VII		
Formel	Mn ²⁺	MnO ₂	MnO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻		
Name	Mangan (II)-Ion	Braun- stein	Manganat (grün)	Permanganat (violett)		

Seite 65

UH		4.3.4 Aufstellen von Redoxgleichungen	
Aluminium wird mit Brom umgesetzt zu Aluminiumbromid:			
Vorläufige RG.: $\text{Al} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{AlBr}_3$ Brom zweiatomig, Aluminiumion 3-wertig, Bromid 1-wertig			
Oxidation \Rightarrow Oxidationszahl wird positiver!	$\overset{0}{\text{Al}} \rightarrow \overset{+III}{\text{Al}^{3+}} + 3e^{-}$		
Reduktion \Rightarrow Oxidationszahl wird negativer!	$\overset{0}{\text{Br}_2} + 2e^{-} \rightarrow 2\overset{-I}{\text{Br}^{-}}$		
Abgegebene = aufgenommene Elektronen: Ox ($\cdot 2$); Red ($\cdot 3$)			
$2\text{Al} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 6e^{-}$ $3\text{Br}_2 + 6e^{-} \rightarrow 6\text{Br}^{-}$		Gesamtredoxgleichung durch Addition der Teilgleichungen; e ⁻ kürzen sich raus!	
$2\text{Al} + 3\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 6\text{Br}^{-} = 2\text{AlBr}_3$			

Seite 66

UH 

Redoxreaktionen und pH-Wert

Bei manchen Redoxreaktionen (meist in wässriger Lösung) werden unter Beachtung des sauren/alkalischen Milieus H_3O^+ bzw. OH^- -Ionen für den Ladungsausgleich verwendet.

Beispiel: Permanganat wird im **sauren Milieu** zu Mangan(II) reduziert.

$$\begin{array}{l} \text{+VII} \qquad \qquad \qquad \text{+II} \\ \text{MnO}_4^- + 5 e^- \qquad \qquad \rightarrow \text{Mn}^{2+} \end{array}$$

Zum Ausgleich der Ladungsdifferenz (links -6; rechts +2) werden 8 H_3O^+ eingeführt (saures Milieu). Zusammen mit den 4 O^{2-} (formal) bilden sie 12 H_2O

$$\text{MnO}_4^- + 5 e^- + 8 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 12 \text{H}_2\text{O}$$

Beispiel: Wasserstoffperoxid wird **alkalisch** zu Sauerstoff oxidiert.

$$\begin{array}{l} \text{-I} \qquad \qquad \qquad \text{0} \\ \text{H}_2\text{O}_2 \qquad \qquad \rightarrow \text{O}_2 + 2 e^- + 2 \text{H}^+ \end{array}$$

Aber: es gibt keine freien Protonen !

$$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 e^- + 2 \text{H}_2\text{O}$$

Beide Beispiele sind nur **Teil**-Reaktionschritte!

Seite 67

UH 

Redox Titration

Beispiel: Manganometrie

Redoxreaktionen können in der Maßanalyse (Titration) genutzt, zur Bestimmung der Konzentration einer unbekanntem Lösung, wenn der Äquivalenzpunkt erkennbar ist, z. B. durch Farbänderung

Manganometrie: Titration einer Lösung von oxidierbaren Teilchen (z. B. Fe^{2+}) mit **Kaliumpermanganatlösung (KMnO_4 ; violett)**;

Die Fe^{2+} -Ionen werden durch die zugetropften MnO_4^- -Ionen sukzessive zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert. Die violetten MnO_4^- -Ionen werden dabei zu farblosen Mn^{2+} -Ionen reduziert \Rightarrow Entfärbung der zugegebenen Permanganat-Lösung solange noch Fe^{2+} -Ionen vorhanden.

Nach dem Äquivalenzpunkt (Fe^{2+} -Ionen verbraucht) keine Abreaktion der MnO_4^- -Ionen \Rightarrow Violettfärbung der vorgelegten Lsg.

$$\begin{array}{l} \text{Ox. :} \qquad \qquad \text{Fe}^{2+} \qquad \qquad \rightarrow \qquad \text{Fe}^{3+} + e^- \\ \text{Red. :} \qquad \text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O} \\ \text{Redox :} \qquad \text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O} + 5\text{Fe}^{3+} \end{array}$$

Aus Volumen und Konz. an verbrauchter Permanganat-Lösung kann die Konzentration an Fe^{2+} -Lösung bestimmt werden. Stöchiometrie beachten! 1 mol MnO_4^- oxidiert 5 mol Fe^{2+} .

Seite 68

UH 

Chromatometrie, Jodometrie

Nach gleichem Prinzip wie Manganometrie aber anderer Stöchiometrie funktioniert **Chromatometrie**:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 6 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cr}^{3+} + 21 \text{H}_2\text{O}$$

Dichromat

Jodometrie: Bestimmung mit Hilfe des Redoxsystems $2 \text{I}^- \Rightarrow \text{I}_2 + 2 \text{e}^-$
 elementares Jod ergibt mit Stärkelösung einen **tiefblauen Komplex**.
 Meist im Rücktitrationsverfahren:

Beispiel: Bestimmung unbekannter $c(\text{Cu}^{2+})$:

- Definiertes Volumen abmessen (z. B. 20 ml)
- Zugabe Überschuss KI-Lösung $\Rightarrow 2 \text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2 \text{Cu}^+ + \text{I}_2$
- je 2 mol Cu^{2+} entsteht 1 mol I_2 , das die Lösung blau färbt
- Bestimmung der Stoffmenge an entstandenem Jod durch Redoxtitration mit Lösung von Reduktionsmittel bekannter Konz.
- $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (2 mol Thiosulfationen reduzieren 1 mol Jod)
- Aus Vol. und Konz. an verbrauchter $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \Rightarrow n(\text{I}_2) \Rightarrow n(\text{Cu}^{2+}) \Rightarrow c(\text{Cu}^{2+})$

Seite 69

UH 

Dis-/Kom-Proportionierung

Disproportionierung: Spezialfall einer Redoxreaktion; ein Element ist sowohl Oxidations- als auch Reduktionsmittel. Die Oxidationszahl geht von einer mittleren Stufe auf eine erhöhte und eine niedrigere.

Beispiel: Chlor disproportioniert im alkalischen zu Chlorid und Hypochlorit.

$$\overset{0}{\text{Cl}_2} + 2 \text{NaOH} \rightarrow \overset{-1}{\text{NaCl}} + \overset{+1}{\text{NaClO}} + \text{H}_2\text{O}$$

$\xrightarrow{\text{Reduktion von } 0 \text{ zu } -1}$
 $\xrightarrow{\text{Oxidation von } 0 \text{ zu } +1}$
 $+1 \leftarrow 0 \rightarrow -1$

Komproportionierung (veraltet Symproportionierung) umgekehrt: Atome eines Elements in unterschiedlichen Oxidationsstufen werden oxidiert **und** reduziert, und gehen auf **eine** Oxidationszahl.

Beispiel: Jodid und Jodat im sauren zu elementarem Jod.

$$10 \overset{-1}{\text{I}^-} + 2 \overset{+5}{\text{IO}_3^-} + 12 \text{H}^+ \rightarrow 6 \text{H}_2\text{O} + 6 \overset{0}{\text{I}_2}$$

$\xrightarrow{\text{Reduktion von } +5 \text{ zu } 0}$
 $\xrightarrow{\text{Oxidation von } -1 \text{ zu } 0}$
 $+5 \rightarrow 0 \leftarrow -1$

Seite 70

U+H **Zusammenfassung Redoxreaktionen**

Redoxreaktionen sind Elektronenübertragungsreaktionen.

Oxidationsteilschritt: Teilchen gibt ein oder mehrere Elektronen ab:

- aus einem neutralen Atom wird ein Kation; Bsp: $Na \rightarrow Na^+ + e^-$
- aus einem Anion wird ein neutrales Atom; Bsp.: $S^{2-} \rightarrow S + 2e^-$
- die Oxidationszahl eines Atoms wird positiver.

Reduktionsteilschritt: Teilchen nimmt ein oder mehrere Elektronen auf:

- aus neutralem Atom wird ein Anion; Bsp: $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$
- aus einem Kation wird ein neutrales Atom; Bsp.: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
- die Oxidationszahl eines Atoms wird negativer.

Die Redoxreaktion ergibt sich aus der Addition der formalen Teilschritte.
Die Stöchiometrie ergibt sich dabei aus der Bilanzierung **abgegeben** und **aufgenommen** Elektronen.

$$\begin{array}{l} \text{Ox: } (A \rightarrow A^{3+} + 3e^-) \cdot 2 \\ \text{Red: } (B + 2e^- \rightarrow B^{2-}) \cdot 3 \\ \hline \text{Redox: } 2A + 3B \rightarrow 2A^{3+} + 3B^{2-} \rightarrow A_2B_3 \end{array}$$

Seite 71

U+H **4.3.5 Edle/unedle Metalle**

Warum rostet Eisen, Gold aber nicht? Rostet (oxidiert) Aluminium?
Was ist der Unterschied zwischen Edelmetallen und "anderen"?

Grundsätzlich reagieren alle Metalle, indem sie Elektronen abgeben und in Metallkationen übergehen, d. h. oxidiert werden. Aber:

Metalle unterscheiden sich in ihrer Oxidierbarkeit:

Edelmetalle: nur schwer oxidierbar, wenig reaktiv, liegen in der Natur gediegen (elementar) vor. Gold, Platin, Silber, (Kupfer)

unedle Metalle: leicht oxidierbar, reaktiv, liegen in der Natur in Verbndg vor:

alle HG-Metalle:
(Alkali-, Erdalkalimet. Aluminium)

Übergangsmetalle:
Eisen, Zink, etc.

H												
Li	Be									B		
Na	Mg									Al		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
Cs	Ba	La *	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl

Seite 72

U+H

Chemische Reaktivität (Oxidierbarkeit) der Alkalimetalle

Am unedelsten d. h. am leichtesten oxidierbar sind Alkalimetalle. Deshalb müssen sie unter Ether oder Paraffinöl aufbewahrt werden, weil sonst folgende heftige Reaktion statt findet:
z. B. $4 \text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{O}$

Mit Wasser heftige Reaktion:
 $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}^+_{(aq)} + 2\text{OH}^-_{(aq)} + \text{H}_2 \uparrow$

Es entsteht Natronlauge und Wasserstoff, der sich entzündet. Durch die Reaktionswärme schmilzt das Natrium ($T_m = 98^\circ\text{C}$)



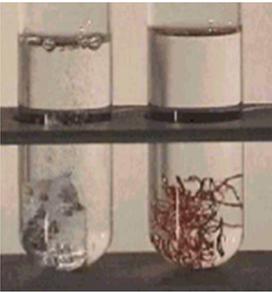
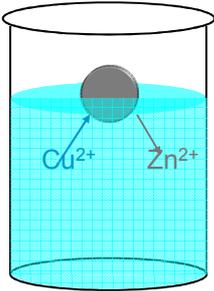
Natrium unter Paraffinöl



Seite 73

U+H

Redoxreaktionen edler und unedler Metalle


$\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Cu} + 2\text{HCl} \nrightarrow$
 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2 \uparrow$

Warum?

$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Seite 74

U+H

Liste edler/unedler Metalle

Die Oxidierbarkeit von Metallen, d. h. ihre Neigung Elektronen abzugeben, durch direkte Reaktion miteinander vergleichen \Rightarrow Reihung

Beispiele:

$$\text{Ag} + \text{Au}^+ \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Au}$$

$$\text{Cu} + 2 \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{Ag}$$

$$\text{Ni} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Cu}$$

$$\text{Fe} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ni}$$

$$\text{Zn} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}$$

aber: $\text{Cu} + \text{Zn}^{2+} \nrightarrow$

Treibende Kraft für die Oxidation unedlerer Metalle durch edlere Metallkationen ist: $\Delta G < 0$

Wie kann man die Neigung zur Elektronenabgabe bzw. -aufnahme quantifizieren?

Wie kann man die bei Redoxreaktionen frei werdende Energie nutzen?

edler \uparrow

Gold
Platin
Palladium
Quecksilber
Silber
Kupfer
Blei
Zinn
Nickel
Cobalt
Cadmium
Eisen
Chrom
Zink
Aluminium
Magnesium
Natrium
Calcium
Kalium
Lithium

unedler \downarrow

Oxidierbarkeit nimmt ab

Reduzierende Wirkung nimmt zu

Seite 75

U+H

Umwandlung von Energie

Chemische Energie \longrightarrow Wärme z.B.: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
Oder: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

Elektrische Energie $\xrightleftharpoons[\text{Dynamo}]{\text{Elektromotor}}$ Mechanische Energie

Chemische Energie $\xrightarrow{\text{Batterie}}$ Elektrische Energie

Durch räumliche Trennung des Oxidations- ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$) und Reduktions- ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) Schrittes. Elektronen fließen statt von Atom zu Atom durch einen elektrischen Leiter.

Chemische Energie $\xrightleftharpoons{\text{Akkumulator}}$ Elektrische Energie

Seite 76

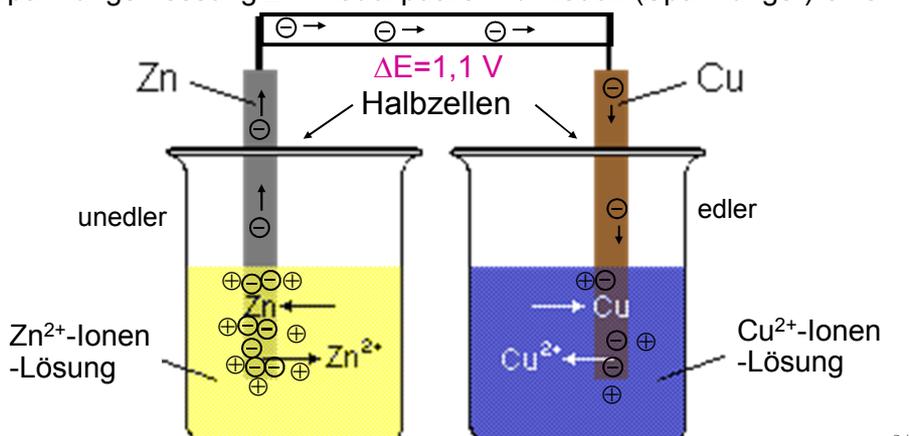


4.4 Elektrochemie

4.4.1 Redox-Potential - Halbzelle



Taucht ein Metallstab in eine entsprechende Metallionenlösung, baut sich ein **Redoxpotential** auf. Je unedler das Metall, desto stärker seine Neigung, Elektronen abzugeben. Verbindet man zwei Halbzellen mit einem Leiter, ist die **Potentialdifferenz ΔE als Spannung** zu messen. Spannungsmessung zw. Redoxpaaren \Rightarrow Redox-(Spannungs-)reihe



Seite 77



Redoxpotential

Redoxreihe



Stärke von Red.- und Ox.-Mitteln abhängig von Änderung der freien Enthalpie ΔG durch Elektronenabgabe bzw. -aufnahme: Jedes **Redoxpaar \Rightarrow Redoxpotential**; nach ihrer Oxidationskraft tabelliert in **Redoxreihe (Spannungsreihe)**. Einzelpotentiale (Halbzellen)= prakt. nicht zu best. \Rightarrow nur Spannungen, d. h. Potentialdifferenzen. Willkür.

Nullpunkt=Normalwasserst.elekt.
Stärkere Oxidationsmittel (Ox)
 \Rightarrow positives **Redoxpotential ΔE_0**
Stärkere Reduktionsmittel (Red)
 \Rightarrow negatives **Redoxpotential ΔE_0**
 Stand.bed. (25°C, 1013 hPa, 1 mol/L).

$\Delta_R G_0 = -n_e \cdot F \cdot \Delta E_0$ Faraday-Konst. F

Unedle Metalle werden von Säure (H^+) zu H_2 oxidiert, **edle Metalle** nicht.

	Ox.	n_e	Red.	ΔE_0
Fluor (F)	F_2	+ 2e ⁻	$\leftrightarrow 2F^-$	+2,87 V
Gold (Au)	Au^+	+ e ⁻	$\leftrightarrow Au$	+1,69 V
Chlor (Cl)	Cl_2	+ 2e ⁻	$\leftrightarrow 2Cl^-$	+1,31 V
Platin (Pt)	Pt^{2+}	+ 2e ⁻	$\leftrightarrow Pt$	+1,20 V
Sauerstoff (O ₂)	O_2+4H^+	+ 4e ⁻	$\leftrightarrow 2 H_2O$	+0,85 V
Silber (Ag)	Ag^+	+ e ⁻	$\leftrightarrow Ag$	+0,80 V
Schwefel (S)	S	+ 2e ⁻	$\leftrightarrow S^{2-}$	+0,48 V
Kupfer (Cu)	Cu^{2+}	+ 2e ⁻	$\leftrightarrow Cu$	+0,35 V
Wasserstoff (H ₂)	$2H^+$	+ 2e ⁻	$\leftrightarrow H_2$	0
Blei (Pb)	Pb^{2+}	+ 2e ⁻	$\leftrightarrow Pb$	-0,13 V
Zinn (Sn)	Sn^{2+}	+ 2e ⁻	$\leftrightarrow Sn$	-0,14 V
Nickel (Ni)	Ni^{2+}	+ 2e ⁻	$\leftrightarrow Ni$	-0,23 V
Cadmium (Cd)	Cd^{2+}	+ 2e ⁻	$\leftrightarrow Cd$	-0,40 V
Eisen (Fe)	Fe^{2+}	+ 2e ⁻	$\leftrightarrow Fe$	-0,41 V
Zink (Zn)	Zn^{2+}	+ 2e ⁻	$\leftrightarrow Zn$	-0,76 V
Aluminium (Al)	Al^{3+}	+ 3e ⁻	$\leftrightarrow Al$	-1,66 V
Magnesium (Mg)	Mg^{2+}	+ 2e ⁻	$\leftrightarrow Mg$	-2,63 V
Natrium (Na)	Na^+	+ 1e ⁻	$\leftrightarrow Na$	-2,71 V
Lithium (Li)	Li^+	+ 1e ⁻	$\leftrightarrow Li$	-3,02 V

Oxidierende Wirkung nimmt zu
Reduzierende Wirkung nimmt zu

Seite 78

U+H Normalwasserstoff-Elektrode

Bestimmung der Standardpotentiale gegen eine Normalwasserstoff-Elektrode (willkürlich $\Delta E_0 = 0$ Volt gesetzt)

Beispiel: Cu/Cu^{2+}

Voltmeter $R_i = \infty$

Salzbrücke

$\Delta E_0 = 0$ Volt
 $P_{\text{H}_2} = 1013$ mbar

Cu

Pt

$[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mol/l}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol/l}$

Seite 79

U+H Galvanische Zelle/Element
Elektromotorische Kraft (EMK)

Durch Kombination von zwei Halbzellen entsteht Galvanisches Element
 $\Delta E_0 = \Delta E_0 (\text{Kathode}) - \Delta E_0 (\text{Anode}) = \text{EMK}$ (Elektromotorische Kraft)

Daniell-Element

Anode

Kathode

$\Delta E = 1.11 \text{ V}$
 $0.35 - (-0.76) \text{ V}$

Zn

Cu

Salzbrücke
dient dem Ladungsausgleich

Zinkelektrode löst sich auf

metallisches Kupfer scheidet sich ab

Seite 80

UH

4.4.2 Nernstsche Gleichung

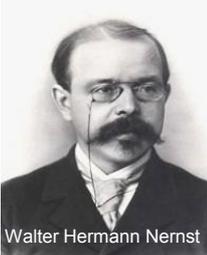
Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials

Das elektrochemische Potential einer Elektrode ist von der Art des Redoxsystems (z.B. Metall/Metallionenlösung) abhängig und von den Bedingungen (Konzentration, Druck, Temperatur). Unter Standardbedingungen (1M Lösung, 1013 hPa, 25°C) ergibt sich das **Standardpotential** E^0 (siehe Spannungsreihe):

Ist die Konzentration der Metallionenlösung, in die Metallelektrode taucht größer oder kleiner als 1 mol/L ergibt sich ein anderes Potential E der Halbzelle:

$$E = E^0 + \frac{0,059V}{n_e} \cdot \lg c(Me^{n+})$$

Nernstsche Gleichung



Walter Hermann Nernst

Beispiel: Wie groß ist das Potential einer Kupferelektrode in einer 0,1 mol/L Cu^{2+} -Ionenlösung?

$$E = 0,35V + \frac{0,059V}{2} \cdot \lg 10^{-1} = 0,35V + \frac{0,059V}{2} \cdot (-1) = 0,3205V$$

Seite 81

UH

Vergleich:

Redox-/Säure-Base-Reaktion

Säure-Base- und Redox-Prozesse sind Gleichgewichtsreaktionen, die ähnlichen Gesetzmäßigkeiten unterliegen:

	Redoxreaktion	Säure-Base-Reaktion
Übertragung von:	Elektronen	Protonen
Donator:	Reduktionsmittel	Säure
Akzeptor:	Oxidationsmittel	Base
Donor-Stärke:	Potential E^0	pH bzw. pK_s
Gleichung:	Nernst $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{c(Ox)}{c(red)}$	Henderson-Hasselbalch $pH = pK_s + \lg \frac{c(A^-)}{c(HA)}$

Seite 82

UH

4.4.3 Korrosion, Passivierung

Korrosion: Zerstörung von Werkstoff durch äußeren Einfluss (Sauerstoff, Säure)

$$2Me + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Me^{2+} + 4OH^-$$

$$2Me + 2H_3O^+ \rightarrow 2Me^{2+} + 2H_2O + H_2 \uparrow$$

Werden unedle Metalle durch Sauerstoff oxidiert und bilden dabei eine dichte Oxidschicht auf der Metalloberfläche (z.B. Al_2O_3 auf Aluminium), ist das Metall gegen weiteren Angriff geschützt (\Rightarrow **Passivierung**)

Eisen bildet dagegen eine poröse Oxidschicht (Rost), die Sauerstoff durchlässt, bis das Eisen vollständig oxidiert ist (Fe_3O_4) (Rostfraß).

Beim Feuerverzinken wird Eisen oder Stahl mit einer rel. dicken Zinkschicht überzogen. Sie oxidiert schnell und das ZnO schützt das Metall (Passivierung). Wird der Überzug verletzt, wirkt das Zink immer noch als Opferanode, so dass Eisen nicht rostet.



Seite 83

UH

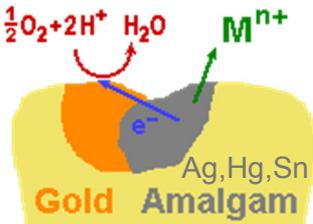
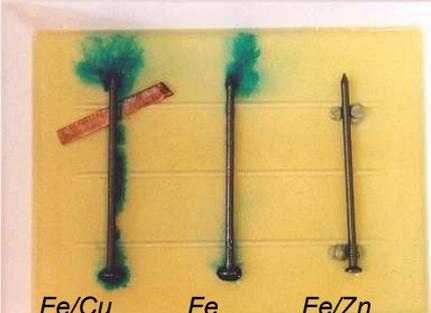
Lokalelement/Opferanode

Lokalelement (Kontakt-/Korrosionselement): Kurzgeschlossenes Galvanisches Element; Eine direkte Verbindung mit einem edleren Metall verstärkt die Oxidation (Korrosion) des unedleren Metalls, da Elektronen abgeleitet werden.

Kontakt zw. Gold- und Amalgamfüllungen vermeiden, sonst wird Sn und Hg gelöst.

Opferanode: Unedles Metall (Zn, Mg) in direktem Kontakt schützt Metall (Fe) vor Korrosion; wird selbst aufgelöst. In Schiffen, Rohren etc.

*Eisennägel in Kochsalzlösung mit Indikator färbt Fe^{3+} grün:
Lokalelement mit Cu (edler) fördert Auflösung des Eisens,
Opferanode aus Zn verhindert Korrosion. Zn^{2+} (aq) farblos*

A. Schalk, Univ. Wien, Juli 1998

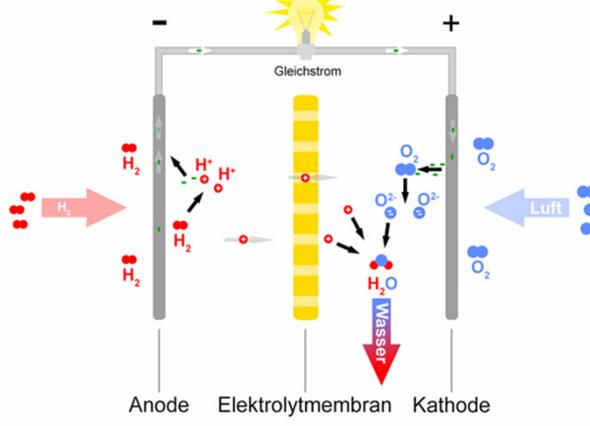


Brennstoffzelle



Entdeckung 1838 Christian Schönbein; seit 1950 in der Raumfahrtforschung.
 Elektroden getrennt durch Membran oder Elektrolyt.
 Anode wird mit Brennstoff (H₂, Methan, Alkohol, Glucoselösung) umspült, Kathode mit Oxidationsmittel (O₂, H₂O₂).
 Elektroden aus Metall oder Kohlenstoffnanoröhrchen mit Pt- oder Pd-Überzug als Katalysator.

Theor. max. 1,23 V: prakt. 0,5-1 V ⇒ Stacking



Seite 87



4.4.5 Elektrolyse



Die Vorgänge in einer elektro-chemischen Zelle lassen sich umkehren:
 Wird an die Elektroden Spannung angelegt, erfolgt **Elektrolyse**.
 Bei der Elektrolyse wird die Salzlösung (oder Salzschnmelze) zersetzt.

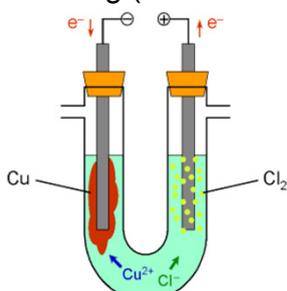
Aufgrund elektrost. Anziehung wandern:
 positive Kationen (Cu²⁺) → Minuspol (Kathode)
 negative Anionen (Cl⁻) → Pluspol (Anode)

Kathode: Cu²⁺ + 2 e⁻ → Cu *Reduktion*
 Anode: 2 Cl⁻ → Cl₂ + 2 e⁻ *Oxidation*

Achtung: Gegenüber dem Galvanischen Elem. sind Kathode/Anode umgepolt: Puls ↔ Minuspol

Oxidation **immer** an der Anode!

Galvanisches Element
 freiwillig
 $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$
 erzwungen
 Elektrolyse



Elektrolyse einer Kupferchlorid-Lsg.

Seite 88

U+H

Elektrolyse von Wasser (Wasserzersetzung)

Hofmannscher Wasserzersetzer

15 Volt (Überspannung)
(Gleichstrom !)

e 89

U+H

Elektrolytische Kupferraffination

0,2-0,3 Volt Spannung:
Rohkupferanode (99,5%) wird gelöst und scheidet sich als Reinkupfer (99,95%) an der Kathode ab.
Verunreinigungen (Fe, Zn) bleiben als Ionen in Lösung oder setzen sich am Boden ab (Edelmetalle).

Seite 90



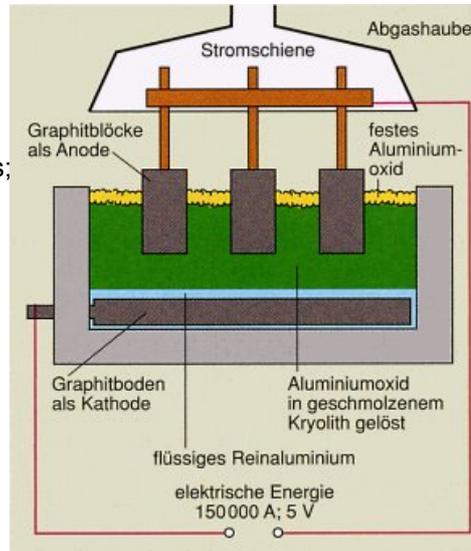
Aluminiumherstellung Schmelzflusselektrolyse



Aluminiumerz Bauxit konzentrierter Natronlauge erhitzen. Aluminiumhydroxid \Rightarrow lösliches Aluminat
 $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
 Fest Verunreinigungen abtrennen; Neutralisation \rightarrow reines $\text{Al}(\text{OH})_3$ fällt aus; durch Glühen \Rightarrow Aluminiumoxid.
 $2 \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
 Aluminiumoxid wird geschmolzen und elektrolytisch zu Aluminium reduziert. Senkung des Schmelzpunktes durch Kryolith (Na_3AlF_6). Fluorid-Ionen: katalytische Funktion. Graphitelektroden (reiner Kohlenstoff) werden beim Oxidationsschritt verbraucht:

$2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Al} + 3\text{CO}_2$;
 $\Delta H_R = + 0,835 \text{ MegaJ/mol Al}$
Extremer Energieverbrauch!

Seite 91





Zusammenfassung Elektrochemie



Reaktive, extrem **unedle Metalle** (Alkali) reagieren mit Wasser unter Bildung von Wasserstoff. $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}_{(aq)}^+ + 2\text{OH}_{(aq)}^- + \text{H}_2 \uparrow$
Unedle Metalle (Zn, Fe, Sn, Pb, etc.; $\Delta E^0 < 0$) reagieren mit Säure unter Bildung von Wasserstoff. $\text{Zn} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Zn}_{(aq)}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \uparrow$
Edle Metalle (Cu, Ag, Au, Pt, $\Delta E^0 > 0$) lösen nicht in Säure auf (außer Cu, Ag in stark oxidierenden Säure wie HNO_3).
 Das Standardredoxpotential eines Redoxsystems wird relativ zur **Normalwasserstoffelektrode** ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$; $\Delta E^0 = 0$) bestimmt.
Galvanisches Element besteht aus zwei Halbzellen, in denen jeweils Elektrode in Elektrolyt taucht. Durch unterschiedliche Potentiale läuft Redoxreaktion, die Gleichspannung liefert. Es wird chemische in elektrische Energie umgewandelt.
 Bei **Elektrolyse** wird durch Strom (elektr. Energie) eine endotherme Redoxreaktion erzwungen. Dadurch können z. B. chem. Verbindungen in ihre Elemente zerlegt werden.

Seite 92

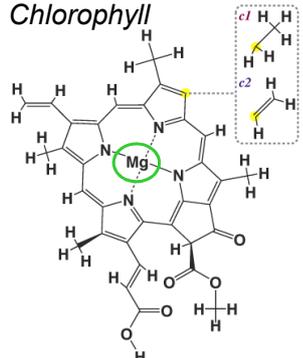


4.5 Metall-Komplexe; Allgemeines



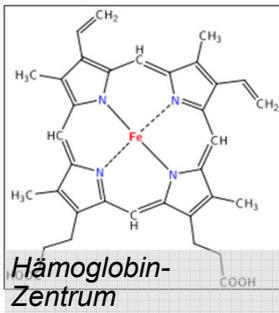
Metallkomplexe erfüllen im Organismus lebenswichtige Funktionen. **Eisen**komplexe bilden die aktiven Zentren des *Hämoglobin*, mit dem die roten Blutkörperchen Sauerstoff transportieren:

Chlorophyll





rote Blutkörperchen



Hämoglobin-Zentrum



Ohne den **Magnesium**-komplex Chlorophyll gäbe es keine grünen Pflanzen und keine Photosynthese.

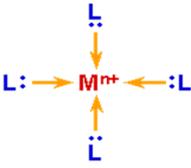
Seite 93

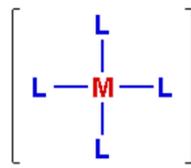


Koordinative Bindung/Metallkomplexe



Bei Metallkomplexen tritt ein neuer Bindungstyp auf: die **koordinative Bindung**.
 Bei kovalenter Bindung liefert jeder Bindungspartner ein Elektron; bei **koordinativer Bindung beide Elektronen von einem Partner**.
 Ein Partner muss also ein freies Elektronenpaar haben (Lewis-Base), der andere eine Elektronenlücke (Lewissäure). **Bsp.: BF₃ + NH₃**
Metallkomplexe entstehen, wenn sich mehrere Teilchen mit freien Elektronenpaaren (**Liganden**) an ein **Zentralion** durch koord. Bindg. anlagern.

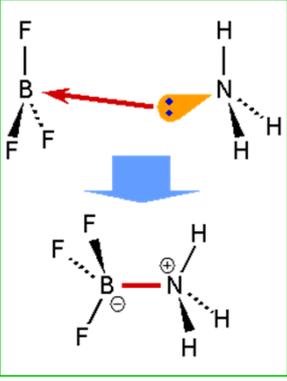




- Kompl.:eckige Klammer; Molekülligand runde Kl.
- Liganden neutral oder negativ
- Komplexladung = Ladung Zentr.Ion + Liganden

$$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$$

$$\text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightarrow [\text{CuCl}_4]^{2-}$$



Seite 94

U+H

Liganden

Liganden müssen mindestens ein freies Elektronenpaar haben. Sie sind entweder **neutral** oder **negativ** geladen. Negative Liganden bekommen die Endung **-o** statt **-id**; neutrale haben spez. Namen.

Beispiele:

	Summenformel	Verbindung	Name d. Lig.
neutrale Lig.	NH ₃	Ammoniak	ammin-
	H ₂ O	Wasser	aqua-
	CO	Kohlenmonoxid	carbonyl-
anionische Lig.	Cl ⁻	Chlorid	chloro-
	OH ⁻	Hydroxid	hydroxo-
	CN ⁻	Cyanid	cyano-
	SCN ⁻	Thiocyanat	thiocyano-
	NO ₂ ⁻	Nitrit	nitro-

Beispiele:
 [Cu(NH₃)₄]SO₄ = Tetr(a)amminkupfer-sulfat; Sulfat Gegenion, kein Lig.!
 [Co(NH₃)₃Cl₃] = Triammin-trichloro-cobalt(III); versch. Lig. (alphabeth.)
 [Ca(H₂O)₆]Cl₂ = Hex(a)aquacalcium-(di)chlorid; Chlorid Gegenanion!

Seite 95

U+H

Chelat-Komplexe

Chelat-Komplexe haben mehrzählige Liganden (mehr als ein freies e⁻-paar ⇒ mind- zwei Koordinationsstellen (griech: *chele* = Krepsschere)
 Chelat-Komplexe bes. stabil, weil Entropieabnahme bei Bildung gering.

Bsp für Chelat-Komplexe: Chlorophyll, Hämoglobin, Vitamin B₁₂ (Co)
EDTA (Ethylen**d**iamin**t**etra**a**acetat) (sechszähliger Ligand)

Verwendung:

- Komplexiert Ca²⁺, Mg²⁺ ⇒ Wasserenthärtung (Waschmittel)
- Komplexierung von Schwermetallionen
- Papier-Ind.: Komplexierung von Fe-/Mn-Ionen, die sonst H₂O₂-Bleichung deakt.
- Photoindustrie: Fe(III)-EDTA Oxidationsmittel für Farbentwicklung
- Chemielabor: Quantitative Analyse von Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ (Tritriplex)
- Konservierungsmittel

[Ca(EDTA)]²⁻-Komplex

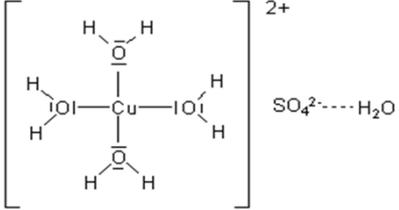
Seite 96

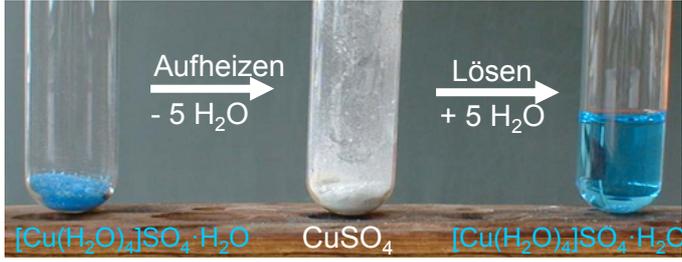
UH

Beispiel Farbigkeit Kupfer-Aqua-Komplex

Beispiel: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Kupfersulfat-pentahydrat

besser: Tetraaqua-Kupfer
(II)-Sulfat-Monohydrat





Die Farbe von Metallkomplexen kommt nicht allein durch das Metallion, sondern durch seine koordinative Bindung zu Liganden.

Seite 97

UH

4.6 Nichtmetalle und ihre Verbindungen 4.6.1 Wasserstoff

Wasserstoff, lat.: *Hydrogenium* = Wassererzeuger; Symbol H; häufigstes Element im Universum, nicht aber in der Erdkruste. Zweiatomiges (H_2) farb- und geruchloses, gut brennbares Gas. Element geringster Dichte: $\rho = 0,089 \cdot 10^{-3} \text{ g/ml}$ (vergl. Luft: $1,29 \cdot 10^{-3}$) Geringe Molmasse \Rightarrow schnelle Molekularbewegung \Rightarrow hohe Diffusion \Rightarrow Permeation z. B. durch Stahl \Rightarrow Probleme in der H_2 -Technologie

Nachweis durch Knallgasreaktion: $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Technische Gewinnung durch Steamreforming: Erdgas + Wasserdampf
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$

Herstellung im Labor: • Elektrolyse von Wasser: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

Verwendung: • Zink + Säure : $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$

- Ammoniaksynthese: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ (Haber-Bosch-Verfahren)
- Hydrocracking: $\text{C}_{12}\text{H}_{26} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_8\text{H}_{18}$ (Erdölverarbeitung)
- Härtung von Pflanzenölen (z. B. in der Margarineherstellung):
- Hydrodesulfurierung von Erdöl: S-haltige Verbindung + $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$
- Fischer-Tropsch-Synthesen, z.B. $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ (Methanol)
- Als Reduktionsmittel: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$
- Kohlehydrierung: $n \text{C} + (n+2) \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

Seite 98

UH

Wasserstoffverbindungen

In Verbindungen mit anderen Nichtmetallen hat H Oxidationszahl +I.
 ⇒ leichtflüchtige NiMe-H-Verbindungen (HCl, H₂S, NH₃, CH₄)
 Polar gebundener Wasserstoff Grundlage für Brönstedt-Säuren.
 Kohlenwasserstoffverbindungen sind die Grundstrukturen organischer Moleküle (nächstes Kapitel).

Mit Metallen bildet H₂ salzartige **Hydride** mit H Oxidationszahl -I.
 z. B.: $2 \text{Li} + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Li}^+\text{H}^-$

Hydride sind starke Reduktionsmittel:
 $\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{e}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Z. B.: **NaBH₄**, **LiAlH₄**

$$\text{Li}^+ \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{Al}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

Mit Wasser reagieren Hydride zu Wasserstoff + Lauge, z.B.: $2 \text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{NaOH}$
 da exotherm: **Explosionsgefahr!**

Hydride als Wasserstoffspeicher: 2,7m³ H₂/kg LiH

Seite 99

UH

4.6.2 Halogene Die Elemente

Fluor: zweiatomiges Gas (F₂); giftig; farblos, sehr reaktiv, höchste EN.
 Lat.: *fluor* "Fluss" ←
 Verwendung: Fluor-Salze als Flussmittel in der Metallurgie.
 Vorkommen: Fluorapat = CaF₂.

Chlor: lat.: *chloros* "grün", Gas (Cl₂), giftig, umweltgefährdend, reaktiv;
 Verwendung: Giftgas 1. Weltkrieg, Oxidations- und Desinfektionsmittel
 Vorkommen: NaCl (Steinsalz), KCl
 Herstellung: Chlor-Alkali-Elektrolyse

Brom: lat.: *bromos* "Gestank"; schwere rotbraune Flüssigkeit (einziges NiMe) giftig, ätzend, mp. -7°; bp 59°C
 ⇒ Bromdampf früher Beruhigungs-/Narkosemittel
 Bromverbindungen: Flammschutz, AgBr in Photoindustrie, Tribromaceton als Tränengas ⇒ Br-Radikale

Iod: lat.: *iodos* "violett"; schwarzes Pulver (einziges NiMe) giftig, mp. 113,7°C; bp 184,3°C
 Verwendung: Jodtinktur, Jodtabletten, Jodsalz
 Vorkommen: Jodid, Jodat

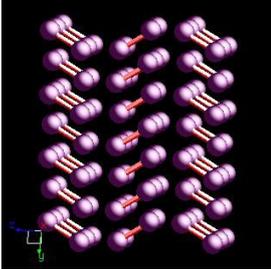
Fluor Chlor Brom Iod

Seite 100

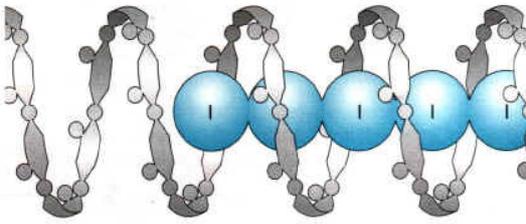
U+H

Jod

Iod (Jod): (I); fest; violett, glänzende Kristalle
 Schmelzpunkt=114°C (sublimiert tw. vorher).
 Essentielles Spurenelement \Rightarrow Schilddrüsenhormone; Mangel \Rightarrow Kropf
 Radioaktive Iod-Isotope im Fallout
 \Rightarrow KI-Tabletten als Prävention.
 Vorkommen: Algen, Tang, Mineralwasser.



Iod-Stärke-Nachweis
 (Iodometrie)
 Einlagerung von Iod/Iodid (I_3^-) in Stärkehelix
 \Rightarrow intensive dunkelblaue Färbung



Halogene bilden Interhalogenverbindungen, z.B. ClF, BrF oder IBr

Seite 101

U+H

Halogenverbindungen (anorg.)

Halogenwasserstoffe: HF, HCl, HBr, HI farblose, stechend riechende Gase (HF b.p. 19°C). Säurestärke nimmt zu HF \Rightarrow HI; HF (Flusssäure) löst Glas: $SiO_2 + 4 HF \rightarrow 2 H_2O + SiF_4$ (gasförmig) \Rightarrow Kunststoffflasche

Reaktionen mit Wasser: Fluor heftig: $2 F_2 + 2 H_2O \rightarrow 4 HF + O_2$
 Chlor reagiert milder: $Cl_2 + 2 H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^- + HOCl$
 unter Disproportionierung $2 Cl^0 \rightarrow Cl^{-1}, Cl^{+1}$ unterchlorige Säure
 Im alkalischen: $Cl_2 + 2 OH^- \rightarrow H_2O + Cl^- + OCl^-$ Hypochlorit

Eau de Javelle: K^+ bzw. Na^+ OCl⁻-Lösung
 Bleichmittel in Textilindustrie (Oxidation v. Farbstoffen).
 Antimikrobiotisch \Rightarrow Ersatz von gefährlichem Chlor als Desinfektionsmittel (z. B. Badeanstalten)

Halogenoxide z.B. Cl_2O und Halogensauerstoffsäuren z. B. $HClO_2$ sind instabil, aber die Salze haben Bedeutung.



1789 Claude-Louis Berthollet:

Oxidationsstufen des Chlors: Br_2 und I_2 analog

-I	0	+I	+III	+V	+VII
Cl^-	Cl_2	ClO^-	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_4^-

Namen Anionen: Chlorid Chlorit Chlorat Perchlorat

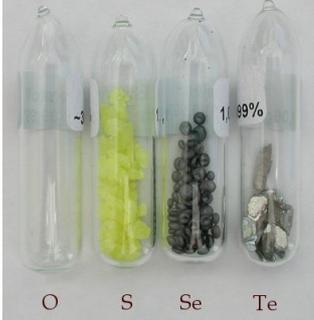
Seite 102

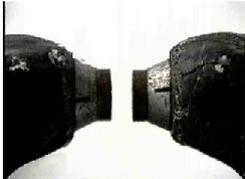
UH 4.6.3 Elemente der VI. HG (Chalkogene)
Sauerstoff

Sauerstoff (O), griech.: *oxygenium* "Säurebildner"
 farbloses, zweiatom. Gas (O₂) bp -183°C
 21% in Luft, reaktiv, brandfördernd:
 Nachweisreaktion: Glimmspanprobe

Im O₂ Bindungs- π -Elektronen ungepaart
 O=O sog. Triplett-Sauerstoff;
 \Rightarrow Diradikal \Rightarrow magnetisch





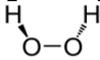
 fl. N₂ nicht-magn.  fl. O₂ magnetisch

Modifikation: Ozon (O₃)
 \Rightarrow Umweltchemie

Häufigstes Element in der Erdkruste, dritthäufigstes im Weltall (Alkohol).
 Verb.: O bildet mit allen Elementen Verb. außer Edelgase und Edelmet.:
 Metalloxide, Sauerstoffsäuren + ihre Salze, organische Verbindungen.

Seite 103

UH Nichtmetall-Sauerstoff-Verbindungen

Wasserstoffperoxid (H₂O₂): Farblose **ätzende** Flüssigkeit;
 reines H₂O₂ instabil, **explosiv**. Zerfall: $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
 O hat Oxidationsstufe -I \Rightarrow Disproportionierung. 

Energie- \Rightarrow Raketen- und U-Bootantrieb 

Chem.: Oxidationsmittel; Zahnmed.: Desinfektionsmittel (max. 5%)
 Industrie: Ätzmittel, (Haar-)Bleichmittel (Oxidation v. Farbstoff)
 Auch viele organische Peroxide sind explosiv \Rightarrow Sprengstoffe

Seite 104

U+H

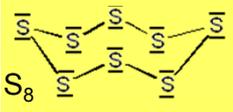
Schwefel

Schwefel: verschiedene Kristall-Modifikationen: (Allotropie): Bei RT: gelber rhombischer α -Schwefel; ab 96°C monokliner β -Schw.

Fester Schwefel: **S₈-Ringe** (Doppelbindungsregel)
Über 115°C schmilzt Schwefel \Rightarrow rote Flüssigkeit, mit höherer Temp. \Rightarrow Schwefelketten S_n (Polymer)
Schwefel verbrennt mit blauer Flamme \rightarrow SO₂.

Vork.: elementar, Lagerstätten (Sizilien, Mexiko)
Sulfiderz: Pyrit (FeS), Bleiglanz (PbS), Zinkblende (ZnS). (Schwermet.sulfide schwer löslich).
Sulfate: Gips (CaSO₄·2 H₂O), Schwerspat (BaSO₄)
in fossilem Brennstoff: Kohle, Erdöl, Erdgas (H₂S)

Verwendung: 54 Mio. t/a \rightarrow chem. Industrie:
Schwefelsäure, Kautschuk-Vulkanisation \Rightarrow Gummi
Zündhölzer, Feuerwerkskörper, Schießpulver.




Seite 105

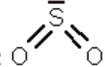
U+H

Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen

Schwefel bildet mit Sauerstoff eine Reihe von **Schwefeloxiden**, in denen der Schwefel unterschiedliche Oxidationszahlen hat.
Die wichtigsten sind:

+IV

Schwefeldioxid SO₂



+VI

Schwefeltrioxid SO₃

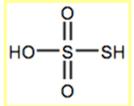
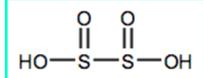
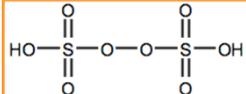


Stechend riechend, sauer schmeckend giftig. Durch Verbrennung von S o. H₂S oder Rösten von sulfidischen Erzen.
Konserv.-mittel (Trockenfrüchte, Wein)

Sehr giftig, ätzend, karzinogen.
Herst. aus SO₂ katalytische Oxidation (\Rightarrow Kontaktverfahren)
Weiterverarbeitung zu H₂SO₄.

Schwefelhaltige Säuren und ihre Anionen

Oxidationstufe	Formel	Säuren	Salze
Schwefel (IV)	H ₂ SO ₃	Schwefelige S.	Sulfite
Schwefel (VI)	H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	Sulfate
Schwefel (II)	H ₂ S ₂ O ₃	Thioschwefels.	Thiosulfate
Schwefel (III)	H ₂ S ₂ O ₄	Dithionige S.	Dithionite
Schwefel (VII)	H ₂ S ₂ O ₈	Peroxodischw.s.	Peroxodisulfat

Seite 106

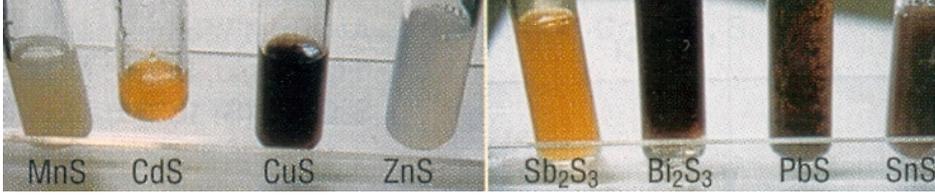
UH

Schwefelwasserstoff Sulfide - Trennungsgang

Schwefelwasserstoff (H₂S): stark giftiges, übel riechendes Gas (faule Eier ⇒ Zersetzung S-haltiger AS Cystein); schwache Säure, Salz = Sulfide (S²⁻)
 ⇒ Klassische analytische anorg. Chemie: **Kationentrennungsgang**:
 Ausfällen von schwerlöslichen Metallsulfiden durch H₂S-Einleitung ⇒

$$\text{Me}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{MeS}\downarrow + 2\text{H}_3\text{O}^+$$

Trennung der Sulfide über ihre unterschiedliche Löslichkeit ⇒ (HCl-Gruppe; H₂S-Gr., Ammon.sulfid-Gr.; Ammon. Carbonat-Gr.; lösl.-Gr.)
 Identifikation der Metallkationen über die Farbe des Sulfids oder Einzelnachweisreaktion.

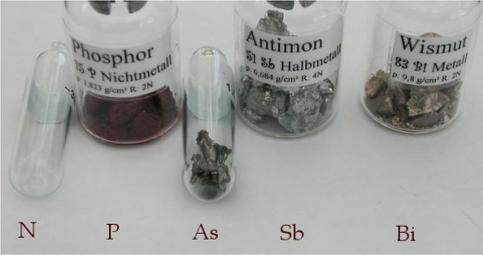


Seite 107

UH

4.6.4 Elemente der V. HG Stickstoffgruppe

Bismut = Wismut: Metall
 ⇒ Woodsche Legierung mp 70°C
Antimon: (Sb) lat.: *Stibium*
 Metall in Pb/Sn-Legierungen
Arsen: Halbmetall,
 in Arznei/Gift



Phosphor (griech.: φωσ-φορος „lichttragend“, Leuchten des weißen Ph.
 Phosphor = Nichtmetall in versch. Modifikationen (nächste Folie);
 tw. giftig; sehr reaktiv. In der Natur nicht elementar, sondern in Verb.
 Verwendung: Phosphor(V)-Oxid (hygroskopisch ⇒ Trockenmittel)
 ⇒ Phosphorsäure

Stickstoff (lat. Bez.: Nitrogenium): (N₂), farb-, geruch-, geschmacklos;
 wenig reaktiv ⇒ Schutzgas; erstickt Flamme u. Lebewesen; 78% in Luft.
 b.p. = -196°C flüssiger Stickstoff = Kühlmittel
 Überführung in Verbindungen durch: Mikroorganismen, Blitz, Automotor,
 Haber-Bosch-Verfahren (Ammoniaksynthese).

Seite 108



Modifikationen des Phosphor



4 Modifikationen von elementarem Phosphor.

weißer Phosphor $\xrightarrow{\text{hoher Druck}}$ schwarzer Phosphor

↓ Erhitzung über 280°C

roter Phosphor

↓ Erhitzung 1-2 Wochen über 550°C

violetter Phosphor

Weißer Phosphor: hochgiftig, flüchtig, sehr reaktiv, Chemolumineszenz

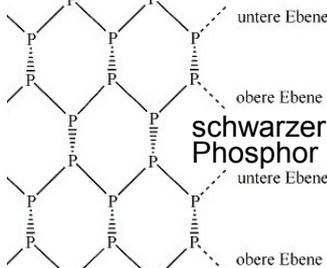
$$P_4 + 3O_2 \rightarrow P_4O_6$$

$$P_4O_6 + 2O_2 \rightarrow P_4O_{10}$$

w.Ph. + Kautschuk = Brandbomben
selbstentzündlich \Rightarrow löschen mit Sand
w. Ph. früher in Streichhölzern

Schwarzer Phosphor: polymer, reaktionsträge, kaum brennbar, unlöslich, ungiftig. Gewellte Doppelschicht, Halbleiter

Roter und violetter Phosphor ähnlich.



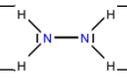
Seite 109

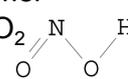
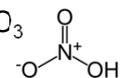


Stickstoffverbindungen



Stickstoff ($2s^2 2p^3$) bildet meist 3 kovalente Bindungen und ein freies Elektronenpaar \Rightarrow trigonal-pyramidal, dabei kommt N in verschiedenen Oxidationsstufen vor:

Oxidationsstufe	Formel	Name	Verwendung
Stickstoff (-III)	NH ₃ R-NH ₂ R-NH ₃ ⁺	Ammoniak Amine Ammoniumverb.	starke Base; Salmiak Basen; z.B. \Rightarrow Azoverb. (Farbstoffe)
Stickstoff (-II)	N ₂ H ₄	Hydrazin 	Raketentreibstoff $\Delta H_{\text{Verbrenn}} = -612 \text{ kJ/mol}$
Stickstoff (+I)	N ₂ O	Lachgas	Anästhetikum
Stickstoff (+II) Stickstoff (+IV)	NO NO ₂	Stickst.(II)- bzw. (IV)-oxid (Nitrose Gase)	Salpetersäureherst.; braun, giftig!

Säure	Formel	Salz	Nitrosamine: sehr carcinogen!
salpetrige S.	HNO ₂ 	Nitrit	Entstehen aus Nitrit + Amin $NO_2^- + 2 H^+ \rightarrow H_2O + NO^+$ $R_2NH + NO^+ \rightarrow R_2N-NO + H^+$
Salpetersäure	HNO ₃ 	Nitrat	Deshalb: Nie Gepökeltes erhitzen oder gar mit Käse überbacken!

Seite 110

UH

4.6.5 Elemente der IV. HG

Blei (Pb): lat. *plumbum* "Blei"
weiches Schwermetall, m.p. 327°C,
Bleiverbindungen im Körper giftig!
Verwendung: Tetraethyl-Blei früher im Benzin.
Bleiakku, Strahlungsschutz, Legierungen.

Zinn (Sn): lat.: *stannum* "Zinn"
weiches Schwermetall; (+ Cu = Bronze)
19. Jh. Weißblech \Rightarrow z. B. Dosen.
m.p. 232°C \Rightarrow "Blei"-Giessen
Organo-Zinn-Verbindungen giftig!

Germanium: Seltenes Halbmetall,
Halbleiter (Elektronik vor Si)

Silicium: lat.: *silex* "Kiesel", graues Halbmetall; Halbleiter \Rightarrow
Elektronik; **Vorkommen:** SiO_2 (Quarz, Sand); Silikate.
Biologische Bedeutung: Silikate wichtig für Knochenaufbau

Kohlenstoff: Drei Modifikationen:
Diamant; Graphit, (Fullerene)
andere "Formen" (Koks, Ruß, etc.)
sind schlecht geordnetes Graphit








Seite 111

UH

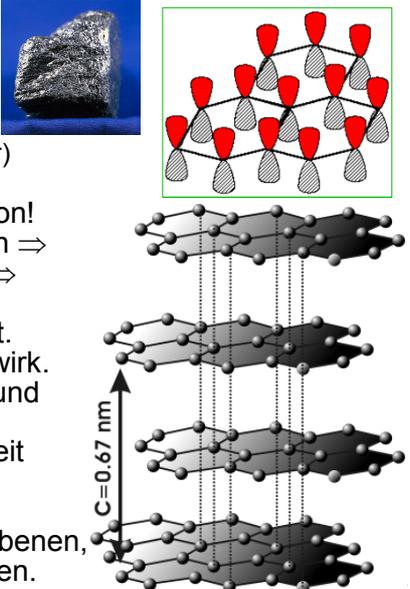
Modifikationen des Kohlenstoff Graphit

Graphit: griech.: *graphein* "schreiben"
Vorkommen: China, Korea, Indien, Bras.;
Förderung: 600.000 t/a

Verwendung:
Bleistiftmine, Schmierstoff, elektr. leitender
Füllstoff, Elektroden, Moderator (Atomreaktor)

Molekulare Struktur:
Graphit = thermodyn. stabilste Modifikation!
C-Atome sp^2 -hybridisiert \Rightarrow 3 σ -Bindungen \Rightarrow
trigonal-planar \Rightarrow kovalente Sechsecke \Rightarrow
Schichten (Basalebene).

4. (p)-Elektron in der Schicht delokalisiert.
Zwischen Schichten schwache Wechselwirk.
 \Rightarrow Anisotrope mechanische, elektrische und
thermische Eigenschaften:
Gute thermische + elektrische Leitfähigkeit
in Schichtrichtung (fast wie Metall);
schlechte senkrecht dazu.
Leichte mech. Spaltbarkeit entlang der Ebenen,
da nur Van-der-Waals-Kräfte zw. Schichten.



U+H

Modifikationen des Kohlenstoff Diamant; Fullerene

Diamant: Härtestes bekanntes Mineral (Mohshärte 10)
transparent, farblos (Farbe durch Verunreinigungen)
Vorkommen: Russland, Botsuana, Australien, Kongo.
Seit 1955 synthetisch: 60.000 bar/1500°C
Verwendung: Schmuck; Schneid-, Bohr, Schleifstoff.

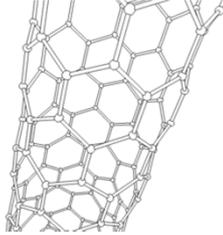
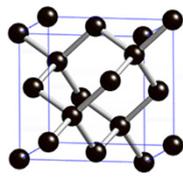
Molekulare Struktur:
C-Atome sp^3 -hybr. \Rightarrow 4 σ -Bindungen, tetraedrisch.
Kubisch flächenzentriertes Gitter.
Härte durch hohe Bindungsenergie.

Fullerene: sphärische C-Moleküle
hoher Symmetrie C_{60} , (C_{70} - C_{94})
wie gebogener Graphit
Entdeck.: 1985 Curl/Kroto/Smalley
(1996 Nobelpreis)
benannt zu Ehren
Buckminster Fuller
(Architekt)

C-Nanoröhren
carbon nanotubes
1991 Iijima

Offene Fullerene bzw. Röhrengraphit
Durchmesser: 1-50 nm, Länge: ~ mm
 \Rightarrow Transistoren, Speicher, Displays ?



Seite 113

U+H

Siliziumverbindungen

Silizium in der Natur als SiO_2 , Silikate und Tonbestandteil.
Zugrunde liegen nicht frei existente Kieselsäuren:
Orthokieselsäure H_4SiO_4 : H_2O -Abspaltung \Rightarrow
ortho-Dikieselsäure \Rightarrow kettenförmigen Metakieselsäure

$$\begin{array}{c}
 \text{OH} \\
 | \\
 \text{HO}-\text{Si}-\text{O}-\text{H} \\
 | \\
 \text{OH}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \text{H} \\
 | \\
 \text{O}-\text{Si}-\text{OH} \\
 | \\
 \text{OH}
 \end{array}
 \xrightarrow{-H_2O}
 \begin{array}{c}
 \text{OH} \quad \text{OH} \\
 | \quad | \\
 \text{HO}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{OH} \\
 | \quad | \\
 \text{OH} \quad \text{OH}
 \end{array}
 \rightarrow
 \left[\begin{array}{c}
 \text{OH} \\
 | \\
 \text{Si}-\text{O} \\
 | \\
 \text{OH}
 \end{array} \right]_n$$

Bei vollst. H_2O -Abspaltung entsteht SiO_2 (Anhydrid der Kieselsäure)
Si 4-bindig, aber keine Doppelbindungen (Doppelb.-Regel) \Rightarrow im Unterschied zu CO_2 ist SiO_2 nicht molekular, sondern polymeres Netzwerk:
Jedes Si bindet 4 O (tetraedrisch).
Si-Tetredere über O-Ecken verknüpft.

Siliziumdioxid Vorkommen:
 SiO_2 amorph (glasartig, vulk.),
oder kristallin (Quarz)

Chemische Eigenschaft:
 SiO_2 nur durch HF gelöst.

Verwendung: Glas; Pulver \Rightarrow Füllstoff

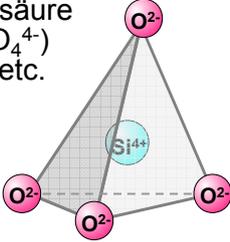
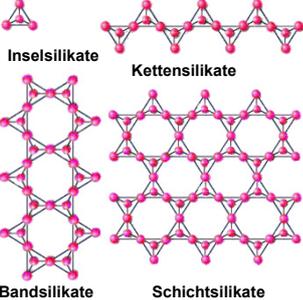
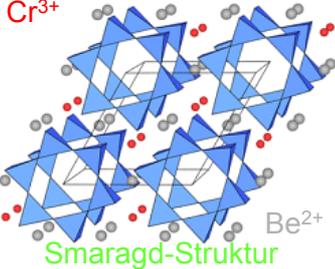
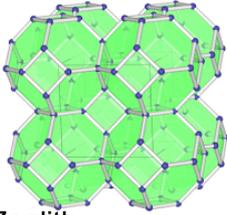


U+H

Silikate

Silikate: Hauptbestandteil Erdkruste; Salze der Kieselsäure
 Anion der Kieselsäure: tetraedr. Silicat-Ion (formal SiO_4^{4-})
 Dazwischen Metallkationen: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe , Mn , etc.
 SiO_4 -Tetraeder sind:

- isoliert; Inselsilikate (z. B. **Granat**),
- bilden Ringe (z. B. **Smaragd**),
- Ketten/Bänder
- Schichten (z. B. Glimmer), oder
- Käfige (z. B. Feldspat, Zeolithe)

Seite 115

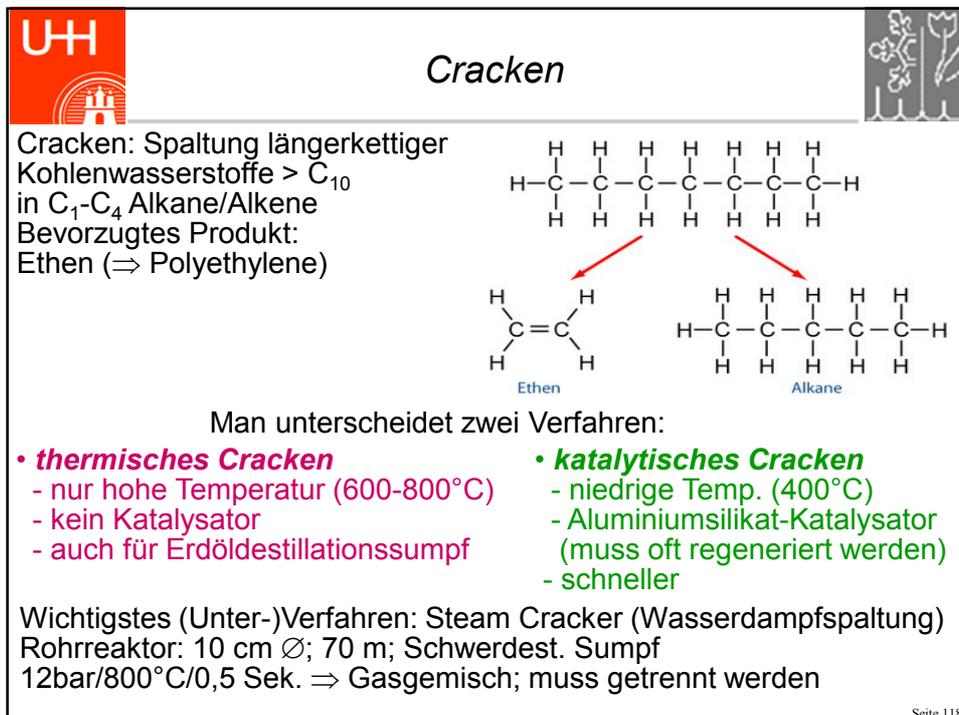
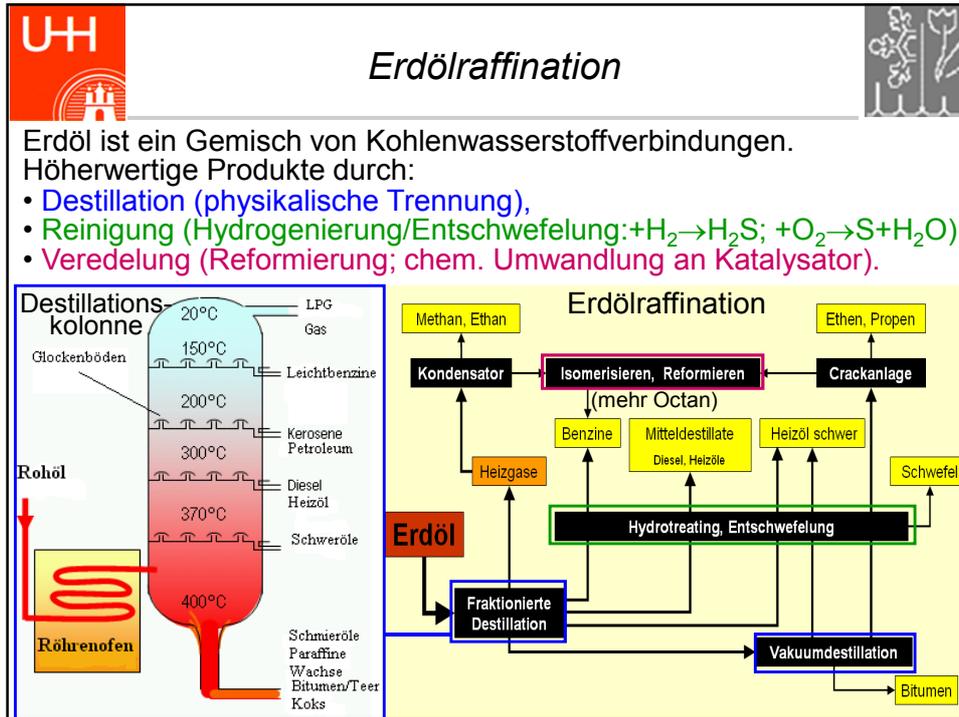
U+H

4.7. Großtechnische Verfahren Weltjahresproduktionen

Reihenfolge Chemikalien,
geordnet nach
Weltjahresproduktion
in Millionen Tonnen:

1. Schwefelsäure (150)
2. Stickstoff
3. Sauerstoff
4. Kalk
5. Ammoniak (125)
6. Ethen (100)
7. Propen (70)
8. Phosphorsäure
9. Natriumhydroxid (40)
10. Chlor (40)
11. Natriumcarbonat
12. Salpetersäure (30)
13. Ammoniumnitrat
14. (Kohlendioxid)
15. Salzsäure
16. Titandioxid
17. Aluminiumsulfat

Seite 116





Steam-Cracker





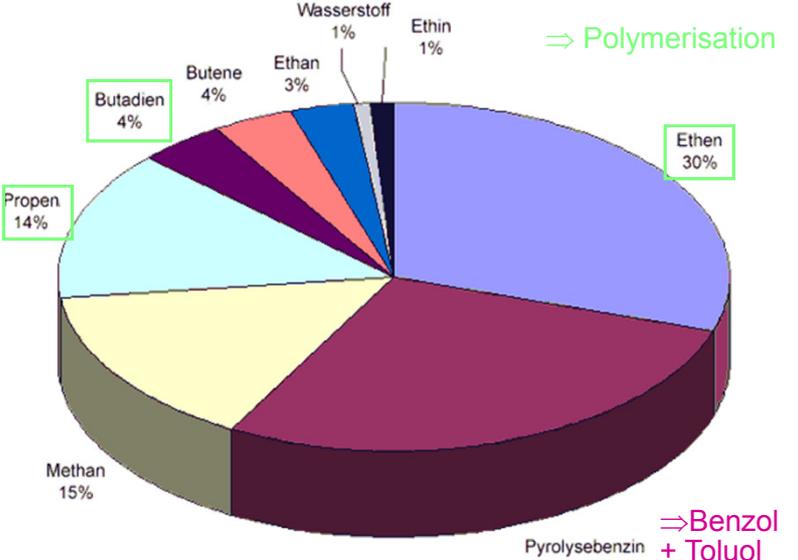
Größter Naphtha-Steamcracker: Port Arthur, Texas, USA
Kapazität: 92000 t/a

Seite 119



Produktspektrum Steam-Cracker





Produkt	Anteil (%)	Anmerkung
Ethen	30%	=> Polymerisation
Pyrolysebenzin	28%	=> Benzol + Toluol
Methan	15%	
Propen	14%	
Butadien	4%	
Butene	4%	
Ethan	3%	
Wasserstoff	1%	
Ethin	1%	

Seite 120



Was ist Kohle ?

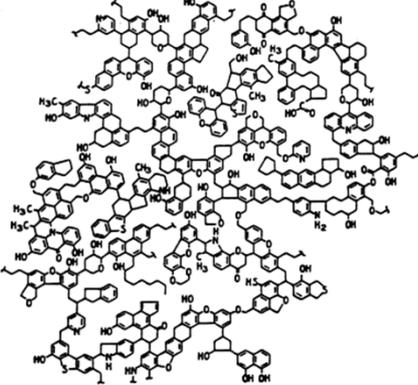


Kohle ist nicht reiner Kohlenstoff !
 Sondern Gemisch polykondensierter
 aromatischer Kohlenwasserstoffe
 (PAK). Durchschnittliche
 Molmasse.: 1200 g/mol
 Kohle entsteht aus Biomasse nach
 langer Zeit unter Druck bei höherer
 Temperatur.

Biomasse ⇒ Humus ⇒ Torf ⇒
 Braunkohle ⇒ Steinkohle ⇒ Anthrazit
 (und bei extremen geologischen
 Bedingungen: ⇒ Graphit ⇒ Diamant)
 im Carbon (300 Mio. J.); Tertiär 3-60 Mio

Masse verliert ständig
 an H und O (als H₂O):

Glucose C₆H₁₂O₆ C:H = 1:2
 Benzol C₆H₆ C:H = 1:1
 PAK C₂₀H₁₄ C:H = 1:0,67



Neben C, H und O, enthält
 Kohle N und S.

Seite 121



Kohleverwendung



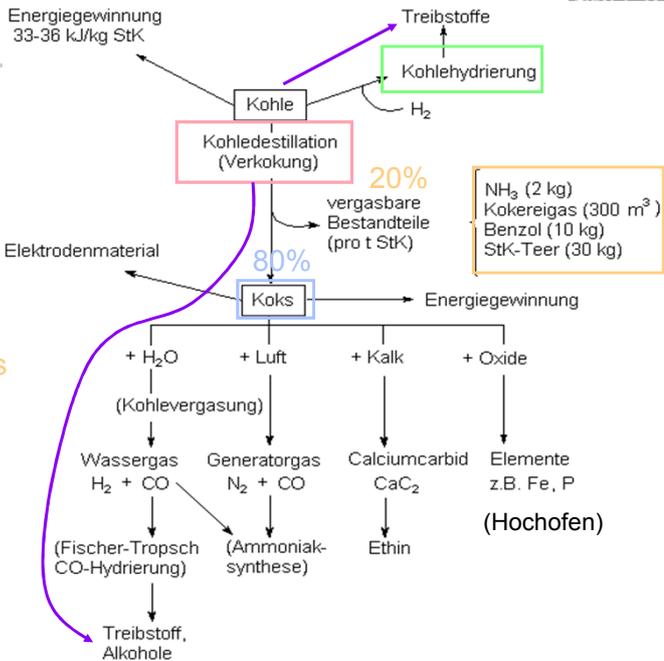
Kohlehydrierung:
wie Erdöl-Cracken;
mit H₂ an Kat. ⇒
Alkane (gesättigte
Kohlenwasserstoffe)

Verkokung: 1000°C
unter Luftabschluss;
abdestillieren der
flüchtigen Best.teile:

Kokereigas=Brenngas
Steinkohlenteer=
KW, Phenole, PAK

Übrig bleibt: Koks:
hoher C-Gehalt
porös, kaum S

2 Verfahren der
Kohleverflüssigung



Energiegewinnung 33-36 kJ/kg Stk

Kohle

Kohledestillation (Verkokung)

Treibstoffe

Kohlehydrierung

H₂

20% vergasbare Bestandteile (pro t Stk)

NH₃ (2 kg)
Kokereigas (300 m³)
Benzol (10 kg)
Stk-Teer (30 kg)

80% Koks

Elektrodenmaterial

Energiegewinnung

+ H₂O

(Kohlevergasung)

Wassergas
H₂ + CO

(Fischer-Tropsch
CO-Hydrierung)

Treibstoff,
Alkohole

+ Luft

Generatorgas
N₂ + CO

(Ammoniak-
synthese)

+ Kalk

Calciumcarbid
CaC₂

Ethin

+ Oxide

Elemente
z.B. Fe, P

(Hochofen)

Der Hochofen

Reduktion von Eisenoxid (Erz) zu Eisen.

- 1) $C + O_2 \rightarrow CO_2$ Energie-liefernde Verbrennung des Koks
- 2) $CO_2 + C \rightleftharpoons 2 CO$ Boudouard Gleichgew.
- 3) $Fe_2O_3 + 3 CO \rightarrow 3 CO_2 + 2 Fe$

*Hochofen Dillinger Hütte
ca. 10000 t Eisen pro Tag*

Erz, Koks + Zuschläge
Gichtgas
200
400
900
1200
1800
2000
Wind
Schlacke
Roheisen

Zuschläge
Die Zuschläge (z.B. Kalkstein) werden hinzugemischt, damit die sog. Gangart schmilzt und als Schlacke abgetrennt wird.

Gichtgas
Das Gichtgas besteht aus 60% Stickstoff, 20% CO (giftig!) sowie Wasserstoff und Methan. Wird zum Aufheizen der Luft verwendet.

Trocken- und Vorwärmzone
Eisenerz, Koks und Zuschlag werden vom durchströmenden Gas getrocknet und vorgewärmt.

Reduktionszone

3a) $3 Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2 Fe_3O_4 + CO_2$

3b) $Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3 FeO + CO_2$

3c) $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$

Kohlungszone
Es bildet sich ein Eisen-Kohlenstoffgemisch, dessen Schmelzpunkt bei etwa 1100 - 1200 Grad C liegt.

Schmelzzone
Der Koks verbrennt an der eingeblasenen Luft und bringt das Eisen-Kohlenstoffgemisch zum Schmelzen. Restliche Eisenverbindungen werden von CO und C zu Eisen reduziert.

Roheisen
Roheisen enthält etwa 3-4% Kohlenstoff. Es ist deshalb spröde und nicht schmiegsam.

Stahl: <2% C; Nirosta: +10% Cr

Die Zuschläge (z.B. Kalkstein) werden hinzugemischt, damit die sog. Gangart schmilzt und als Schlacke abgetrennt wird.

Das Gichtgas besteht aus 60% Stickstoff, 20% CO (giftig!) sowie Wasserstoff und Methan. Wird zum Aufheizen der Luft verwendet.

Eisenerz, Koks und Zuschlag werden vom durchströmenden Gas getrocknet und vorgewärmt.

Es bildet sich ein Eisen-Kohlenstoffgemisch, dessen Schmelzpunkt bei etwa 1100 - 1200 Grad C liegt.

Der Koks verbrennt an der eingeblasenen Luft und bringt das Eisen-Kohlenstoffgemisch zum Schmelzen. Restliche Eisenverbindungen werden von CO und C zu Eisen reduziert.

Roheisen enthält etwa 3-4% Kohlenstoff. Es ist deshalb spröde und nicht schmiegsam.

Stahl: <2% C; Nirosta: +10% Cr

Schwefelsäure-Herstellung (Doppel-)Kontaktverfahren

SO₂ ↓ 1:2 ↓ O₂
O₂ ↓
S ↓
SO₂ ↑
440°C
SO₂ ↓
Vanadiumoxid
V₂O₅ ↓
H₂SO₄ ↓
H₂O ↓
H₂SO₄ ↓

Verbrennungssofen

I.) $S + O_2 \rightarrow SO_2$

Kontaktsofen

II.) $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$

Zwischenabsorber

$SO_3(g) + H_2SO_4(l) \rightarrow H_2S_2O_7(l)$

Endabsorber

$H_2S_2O_7(l) + H_2O(l) \rightarrow 2H_2SO_4(l)$

Direkte Reaktion von SO₃ + H₂O nicht möglich, da nicht löslich. Lösung+Reaktion mit H₂SO₄ ⇒ Dischwefelsäure (auch Oleum genannt). Dann Zersetzung mit H₂O zu Schwefelsäure.

U+H

Ammoniak-Synthese (Haber-Bosch-Verfahren)

Die Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren
Fritz Haber/Carl Bosch 1910-1931

$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$$
 Reaktionsgleichung im Kontaktofen:

Kapazität? Moderne Anlage > 1000 t NH₃ pro Tag
Weltjahresproduktion: 125 Mio. t

Seite 125

U+H

Salpetersäure-Herstellung (Ostwald-Verfahren)

Im Ostwaldverfahren wird Ammoniak durch Sauerstoff an Platin/Rhodium-Katalysator zu Salpetersäure oxidiert.

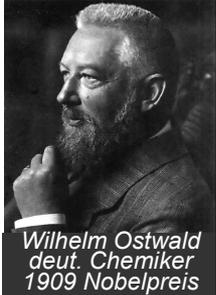
1. Schritt: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[1/1000 \text{ sek.}]{\text{Pt/Rh } 700^\circ\text{C}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$

2. Schritt: $2\text{NO} + \text{O}_2 \xrightarrow{< 50^\circ\text{C}} 2\text{NO}_2$

3. Schritt: $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{10 \text{ bar}} 4\text{HNO}_3(\text{aq})$
in Rieseltürmen

Ohne Katalysator:
Oxidation zu Stickstoff: $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

Moderne Anlage > 1000 t HNO₃ pro Tag
Weltjahresproduktion: 30 Mio. t



*Wilhelm Ostwald
deut. Chemiker
1909 Nobelpreis*

Seite 126

