

Skript
zum
**Anorganisch-chemischen Teil
der Allgemeinen Chemie für Lehramtskandidaten**

**Marburg
2023**

Vorwort

Dieses Skript enthält die Inhalte, Übungen und Lösungen für die vier Tage AC.

Zur Auswahl des Stoffes habe ich die Ergebnisse der Klausur der Allgemeinen Chemie im WS herangezogen und besonders die Bereiche, in denen wenig Punkte erzielt wurden, ausgewählt. Dazu kommen noch Felder, die ich für wichtig erachte.

Empfohlene Bücher:

Mortimer, Müller; Chemie; Thieme-Verlag

Müller; Anorganische Strukturchemie; Teubner Studienbücher
(hier nur die absoluten Grundlagen der ersten Seiten zum Nachschlagen).

Mein Vorschlag: Sich für jede der vier AC-Wochen immer ein Kapitel vornehmen und die Übungsaufgaben machen. Damit ist man für die Klausur gut vorbereitet.

Für die Arbeit an der Schule ist es unerlässlich, den SuS den Aggregatzustand oder Lösungsprozesse anzugeben. (s) fest, (l) flüssig, (g) gasförmig, (aq) hydratisiert, (solv) solvatisiert (allgemein, denn nicht nur Wasser kann Lösungsmittel sein).

Fachwissenschaftler verzichten in der Regel auf diese Angaben.

Marburg, April 2022

B. Neumüller

Struktursystematik

Als Lehrkraft an Gymnasien braucht man ein Grundverständnis für den kristallinen Festkörper, unabhängig davon, dass Salzstrukturen an der Schule nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen.

In der Schule beschränkt sich die Vorstellung der ionischen Bindung auf das Vorzeigen eines „Ionengitters“, z.B. von NaCl. Dies ist eine phänomenologische Herangehensweise, d.h. die SuS betrachten ein Modell mit verschiedenfarbenen Kugeln, die durch Drahtstücke verbunden sind. Die verschiedenfarbenen Kugeln stellen die Ionen dar.

Die Fachwissenschaft hat die Bezeichnung „Gitter“ nicht gerne, sie redet lieber von einer „Struktur“, da das „Gitter“ ja nur ein simples makroskopisches Modell ist, das sich auch noch in den Köpfen der SuS festsetzt.

Also NaCl-Struktur und nicht NaCl-Gitter.

Warum kann man den Begriff des Salzgitters aber in der Literatur finden?

Salzstrukturen fungieren als 3D-Beugungsgitter für Röntgenstrahlen. Der Begriff wurde aus der Kristallographie übernommen und passt ja auch so gut dem makroskopischen Modell aus Kugeln und Stäben zusammen.

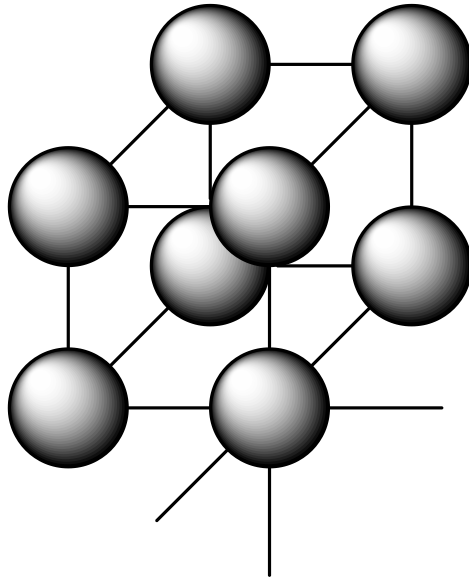
In der Struktursystematik versucht man den Aufbau von Salzstrukturen (oder allgemein Festkörperstrukturen) aber grundsätzlich zu verstehen.

Beginnen muss man mit Kugelpackungen gleicher Atome oder Ionen, denn sie bilden die Grundlage.

In der Folge stelle ich Ihnen die wichtigsten Kugelpackungen vor. Man verwendet dazu meistens bekannte Metallstrukturen.

1) Die kubisch primitive Kugelpackung.

Bekanntes Beispiel dafür ist die Struktur des α -Poloniums.

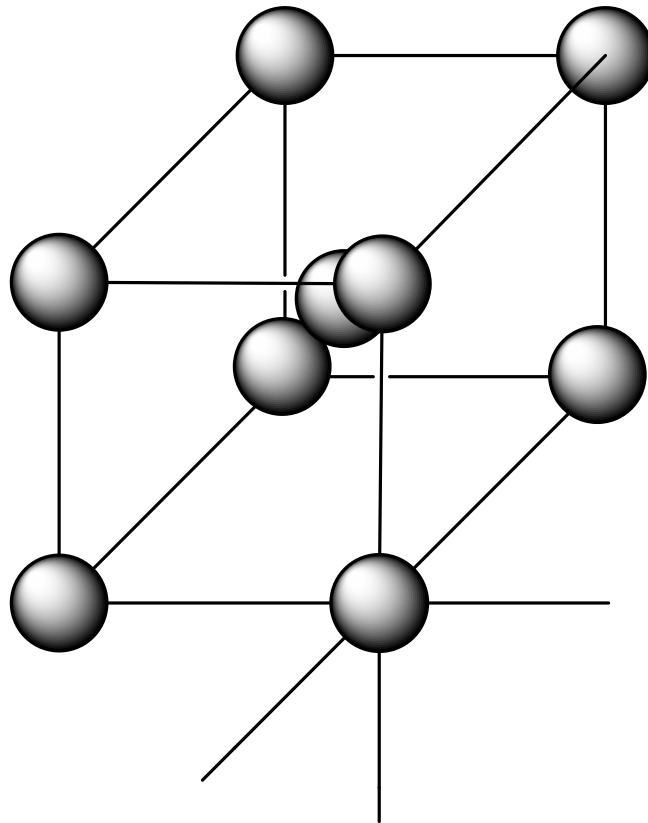


Ausschnitt aus der α -Po-Struktur

2) Die kubisch innenzentrierte oder kubisch raumzentrierte Kugelpackung.

Bekanntes Beispiel ist die Struktur des α -Eisens. Dessen Modell ist das Brüsseler Wahrzeichen, das Atomium.

Es steht dort als Symbol der Montan-Union (Eisen und Kohle), dem frühen Vorläufer der EU.

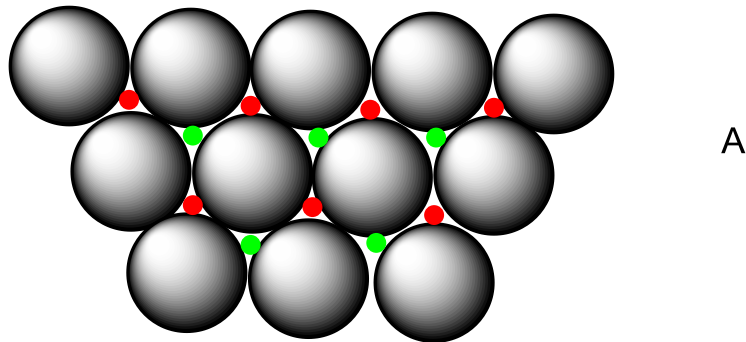


Ausschnitt aus der Struktur des α -Fe

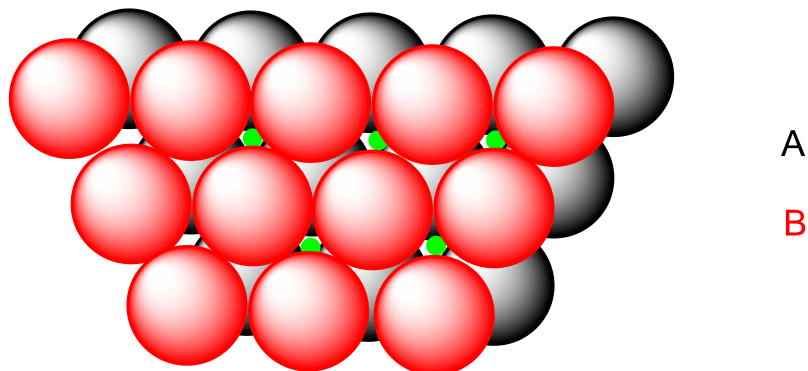
In allen Packungen stoßen die Metallatome direkt aufeinander. Um die Strukturen übersichtlicher zu machen, sind die Metallatome immer verkleinert wiedergegeben.

3) Die hexagonal dichteste Kugelpackung.

Alle **dichtesten** Kugelpackungen haben die identische Raumerfüllung von 74 %. Die hexagonal dichteste Packung (hcp; hexagonal closed packing) hat nur zwei unterschiedliche Lagen von Kugeln, A und B.



Zuerst die Lage A. Sie sehen rote und grüne Lücken. Für die Schicht B muss man sich für eine der Lücken entscheiden. Ich werde mich für **rot** entscheiden. Wenn die nächste Schicht nicht in die Lücken eingepasst wird, ist es keine dichteste Packung.



Sie sehen die grünen Lücken noch durchleuchten; sie wurden auch nicht verwendet. Die nächste graue Schicht kommt direkt über die Positionen der ersten grauen Schicht. Damit ist die Abfolge für hcp:

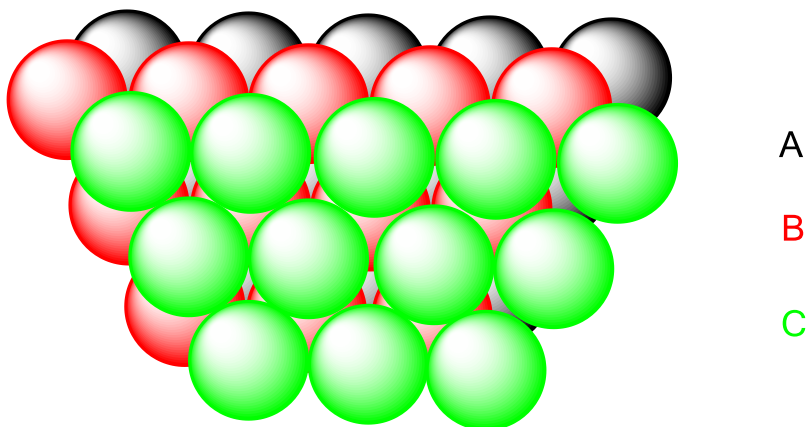
A
B
A
B
etc.

Ein Beispiel wäre das Magnesium.

4) Kubisch dichteste Kugelpackung oder kubisch flächenzentrierte Kugelpackung

Hier werden auch die zweiten **grünen** Lücken verwendet, nämlich in der dritten Schicht, so dass die Abfolge nun

A etc. ist.
B
C
A
B
C



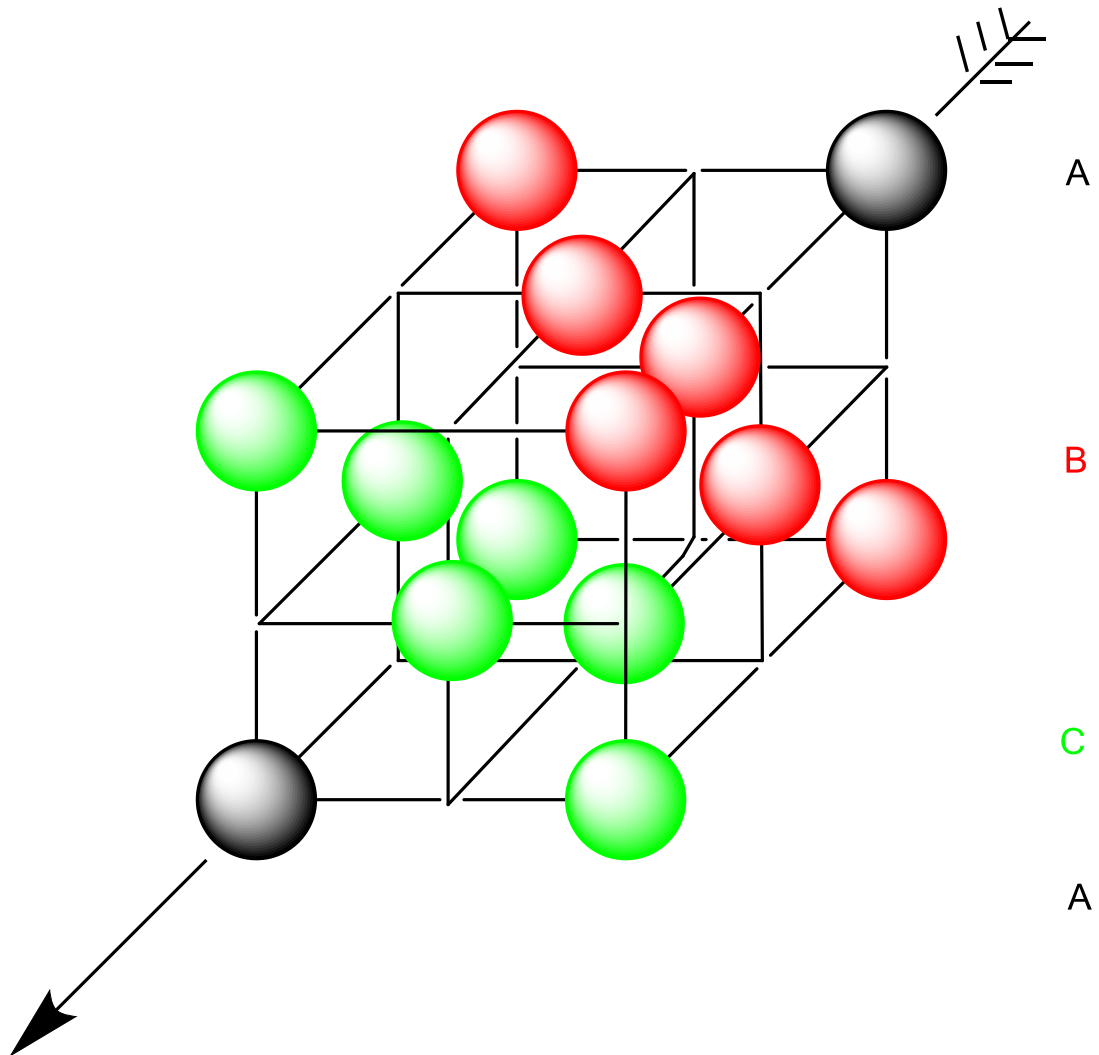
Warum nennt man diese Packung auch kubisch flächenzentrierte Packung (fcc; face centred cubic)?

Man sieht an der nachfolgenden Skizze, dass man erst einen Würfel konstruieren und die Ecken besetzen muss.

Dann kommen Kugeln auf jede Seitenmitte. Wenn man die Kugeln in gezeigter Weise einfärbt und entlang der

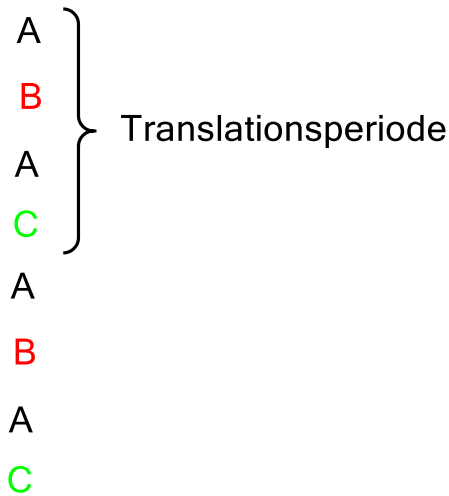
Raumdiagonale blickt, bekommt man wieder die Abfolge A, B, C, also eine kubisch dichteste Kugelpackung.

Ein Beispiel ist Kupfer.



Wie viele dichteste Kugelpackungen gibt es? Unendlich viele!

Zum Glück brauchen wir nur hcp und fcc. Hier ein Beispiel für eine andere Variante:



Nun gilt es aus den Kugelpackungen der Metalle die Salzstrukturen zu entwickeln.

Dazu nimmt man normalerweise die Anionen des Salzes, weil sie zumeist größer sind und benutzt sie als Matrix, d.h. man weist ihnen eine der vorher erwähnten Kugelpackungen zu.

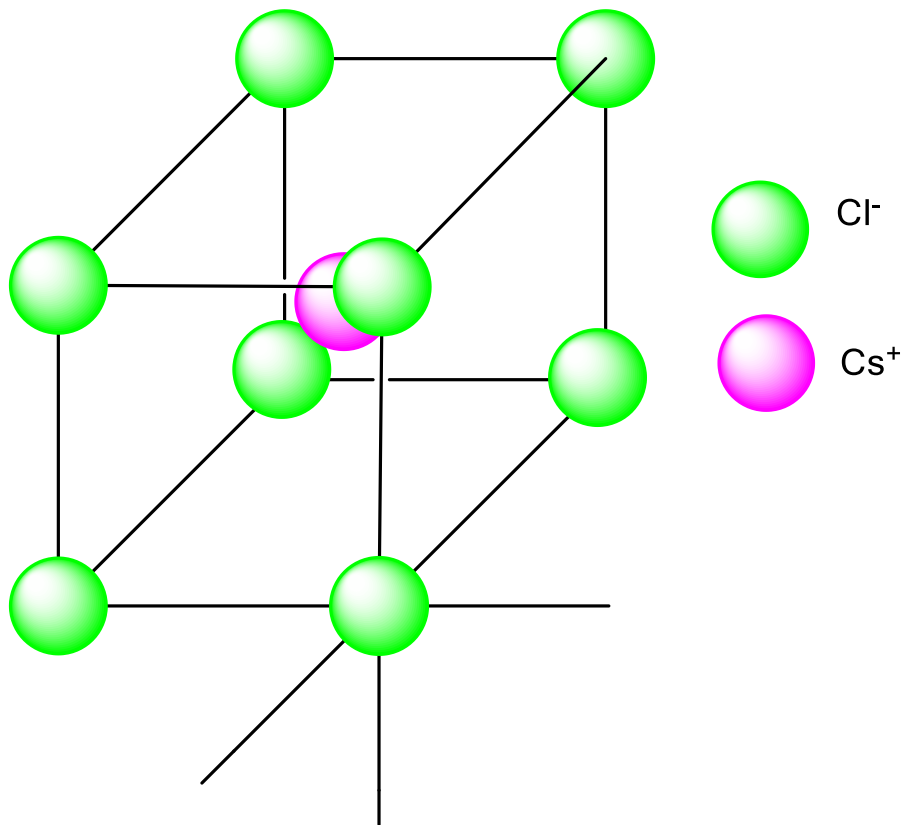
Zwischen den Kugeln der Anionen gibt es Lücken, in die Kationen zum Liegen kommen.

5) Die CsCl-Struktur

Die CsCl-Struktur besteht aus einer kubisch primitiven Packung der Anionen Cl^- . In die kubische Lücke kommt das Cs^+ -Ion.

Häufig liest man, dass beide zusammen eine kubisch innenzentrierte Struktur ausbilden. Von dieser Erklärung kann man nur abraten, denn sie zerstört das Prinzip der Struktursystematik.

Besser ist die Vorstellung, dass die CsCl-Struktur aus zwei kubisch primitiven Packungen (Cl^- und Cs^+) besteht, die um den Vektor $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ verschoben ineinander gestellt sind (in der Kristallographie werden die Vektoren waagrecht angegeben).



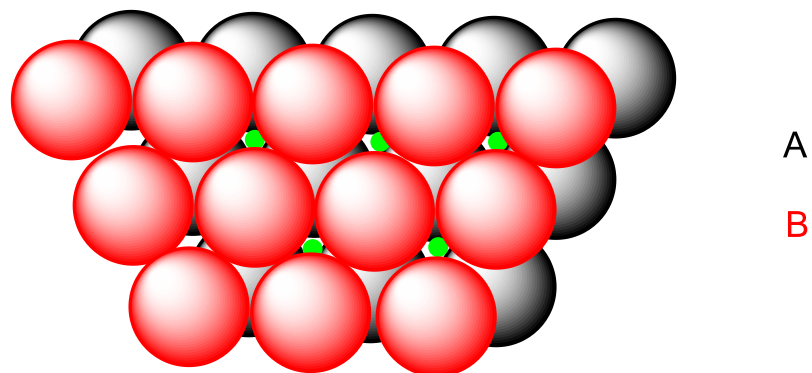
6) Die NaCl-Struktur

Hat man eine der dichtesten Packungen vor sich (s.o.) gibt es zwei Sorten von Lücken, die Oktaederlücke (OL) und die Tetraederlücke (TL).

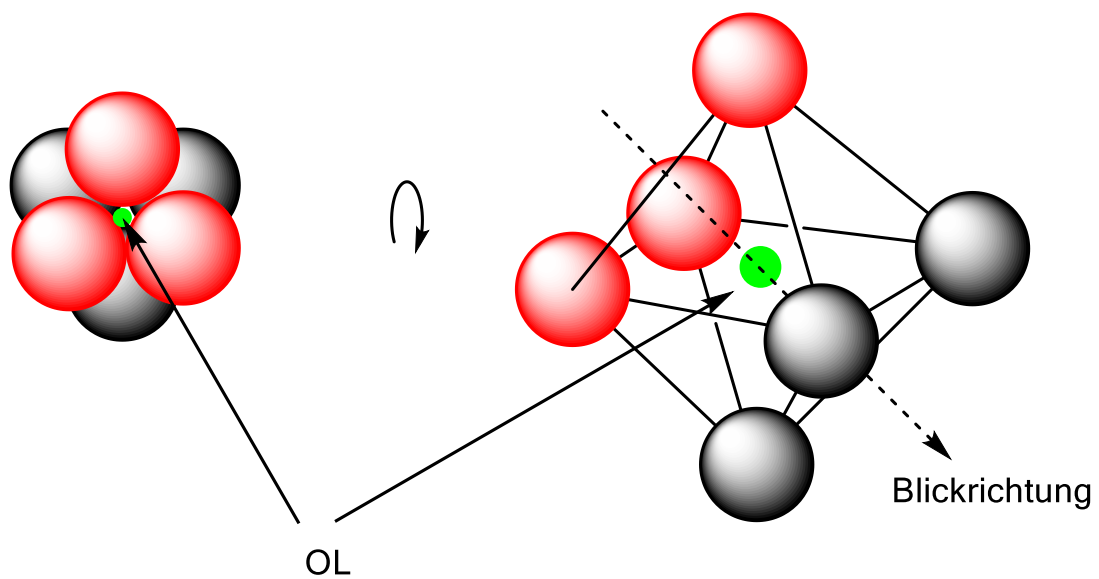
Bei einer Zahl von n Anionen, die die dichteste Packung aufbauen, gibt es n OL und $2n$ TL, wobei die TL kleiner sind als die OL.

Beide Lücken sollen vorgestellt werden.

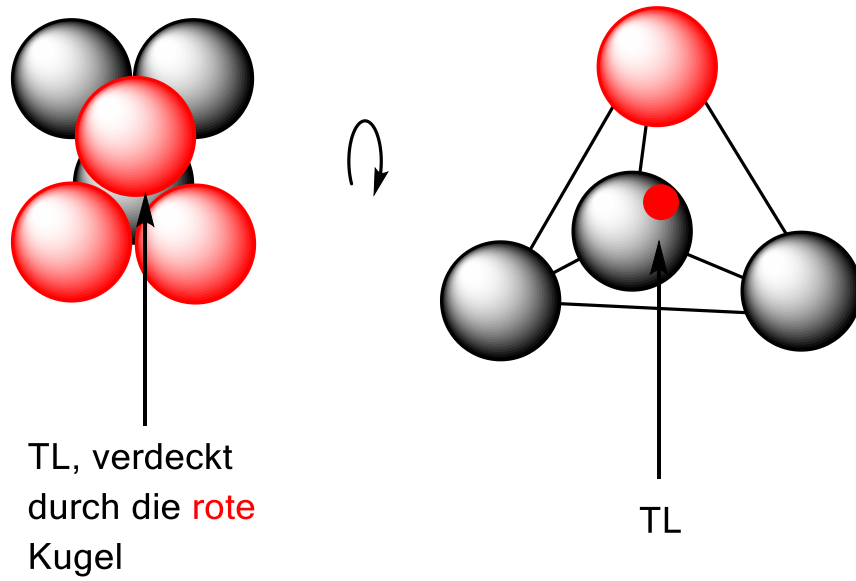
Zuerst die einfachere hcp (die fcc ginge genauso):



Die grünen Punkte sind genau die OL; hier könnte man mir einem Streichholz durchstechen. Um das zu verdeutlichen sind unten zwei Ansichten der OL abgebildet.



Die Tetraederlücke wird ebenso in allen dichtesten Packungen gebildet (siehe hcp). Sie ist nur etwas „versteckter“.



Woher weiß man nun, welche Lücke von Kationen besetzt wird?

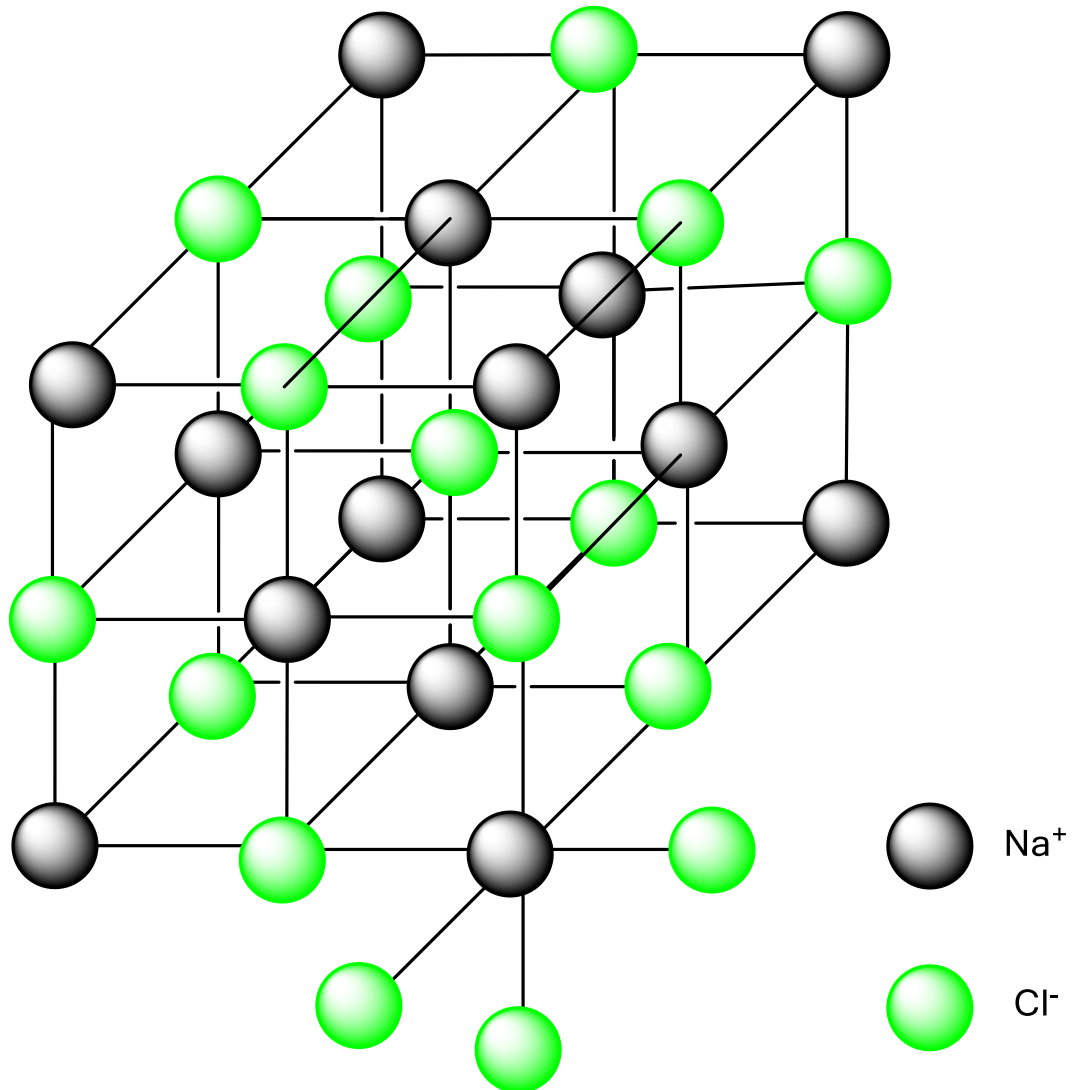
Dafür gibt es drei Kriterien:

Größe

Ladung

Valenzelektronenkonfiguration (zumeist d-Elektronen)

In der NaCl-Struktur gibt es pro Cl^- -Ion eine OL, d.h. da die Zusammensetzung AB ist, sind alle OL mit Na^+ -Ionen besetzt.



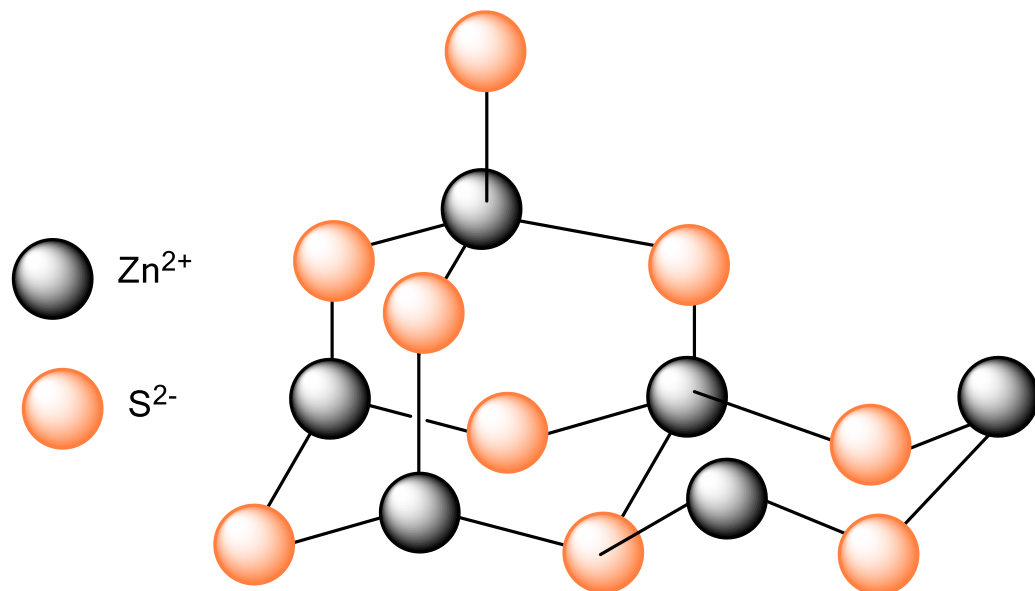
Unten rechts sehen Sie das oktaedrisch umgebene Na^+ -Ion.

7) Die Zinkblende-Struktur (ZnS; 20 °C)

Hier liegt eine fcc-Struktur von S^{2-} -Ionen vor. Die Zn^{2+} -Ionen besetzen die TL. Da die Zusammensetzung aber AB ist und bei einem S^{2-} -Ion zwei Tetraeder vorhanden sind

(zur Erinnerung: bei n Anionen, die die dichteste Packung aufbauen, gibt es **n OL** und **2n TL**), kann man nur die Hälfte besetzen!

Unten ist eine phänomenologische Betrachtung der Zinkblende-Struktur abgebildet. Zn^{2+} und S^{2-} bilden die Diamantstruktur. Der Käfig (Ausschnitt aus der Struktur) ist ein Heteroadamantan, benannt nach dem Kohlenwasserstoff Adamantan $C_{12}H_{16}$.

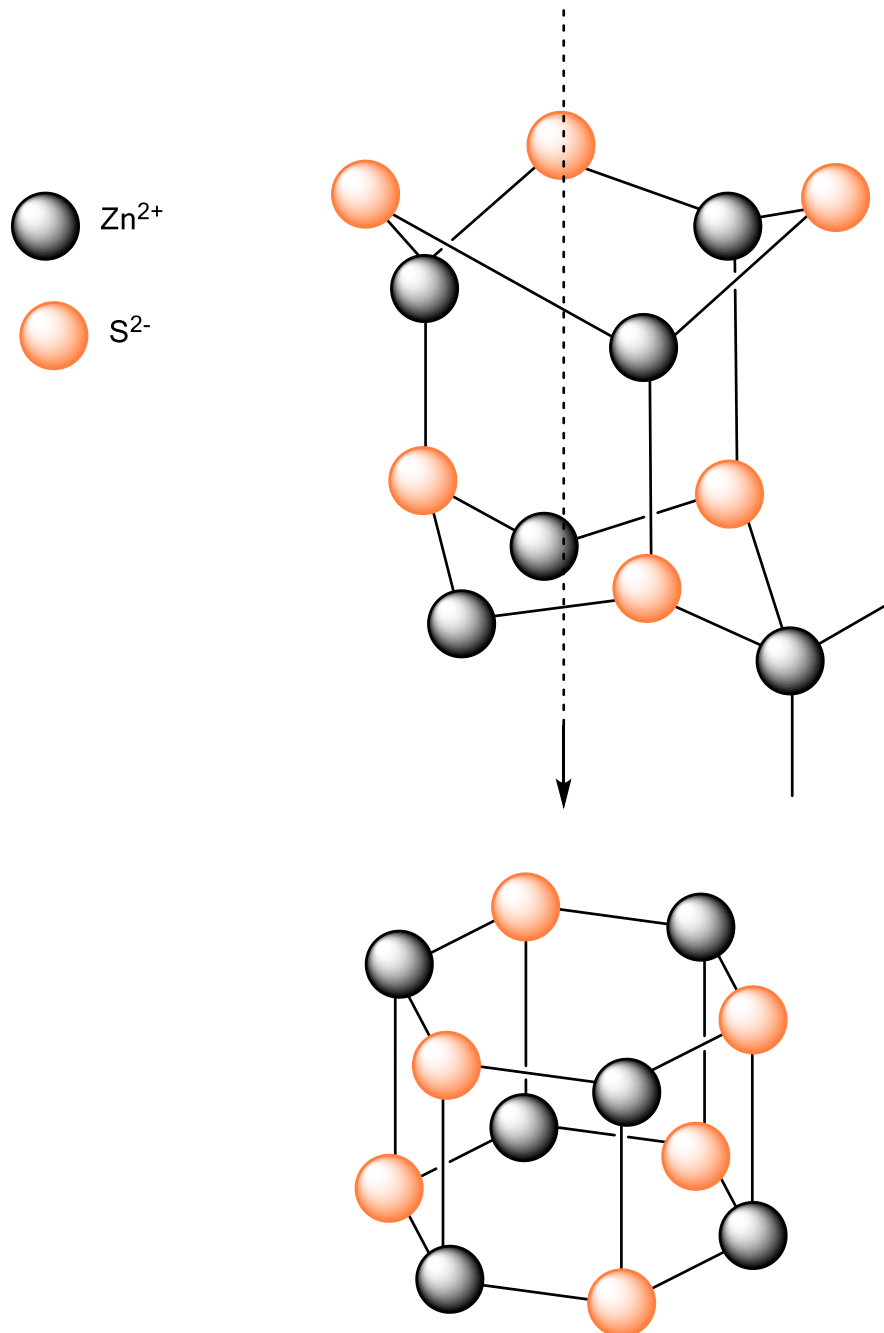


Das Problem ist dabei immer, dass man nur bei guter Kenntnis der Struktursystematik das Kugel-Stab-Modell einordnen kann und umgekehrt. Hier z.B. muss man auf die tetraedrisch umgebenen Zn^{2+} -Ionen achten, dann durchschaut man, dass sie in einer Tetraederlücke sitzen

8) Die Wurtzit-Struktur (ZnS; Hochtemperaturmodifikation)

Hier liegt eine hcp-Struktur von S^{2-} -Ionen vor. Wieder sind die $\frac{1}{2}$ der TL mit Zn^{2+} -Ionen besetzt.

Die phänomenologische Betrachtung geht hier von aufgebrochenen hexagonalen Prismen aus.



Unten in der Abbildung ist das unverzerrte, nicht aufgebrochene hexagonale Prisma zu erkennen. Entlang des Pfeils liegen Sechseck-Röhren vor. Sowohl die Zinkblende wie auch das Wurtzit sind 3D-Raumnetzstrukturen.

9) Allgemeines

Kann man vorhersagen, welche Struktur beim AB-Typ von einem Salz aufgebaut wird?

Mit Hilfe geometrischer Argumente kann man nur ausschließen, welche Strukturen nicht mehr repräsentiert werden können. Das Hilfsmittel ist das Grenzradienverhältnis.

$r^+/r^- = 0,731$ für den CsCl-Typ

$r^+/r^- = 0,414$ für den NaCl-Typ

$r^+/r^- = 0,225$ für die ZnS-Varianten

Das Grenzradienverhältnis ist eine Begrenzung nach **unten**. Wenn z.B. das Verhältnis kleiner als 0,731 wird, kann die CsCl-Struktur nicht mehr realisiert werden. D.h., nach oben ist viel erlaubt. Z.B. kann man ein Salz finden, das aus organischem Kation und organischem Anion gebildet wird und das Grenzradienverhältnis von 0,95 aufweist. Wenn dann der NaCl-Typ beobachtet wird, ist das kein Makel, denn die Einschränkung gilt nur nach **unten**.

10) Übungsaufgaben zur Struktursystematik

10.1. Gegeben sei $\text{ZnS}_{(s)}$.

- Welche beiden bekannten Strukturmodifikationen nimmt $\text{ZnS}_{(s)}$, abhängig von der Temperatur ein? Namensnennung genügt.
- Welche der beiden Strukturmodifikationen wird bei 20 °C eingenommen?
- Geben Sie den Aufbau der Strukturmodifikationen mittels Struktursystematik an (keine Zeichnungen nötig).
- Zeichnen Sie die Struktur von $\text{CsCl}_{(s)}$.

a) 20 °C: Zinkblende

hohe Temp.: Wurtzit

b) s.o.

c) Zinkblende: fcc S^{2-} ; $\frac{1}{2}$ aller TL mit Zn^{2+} besetzt.

Wurtzit: hcp S^{2-} ; $\frac{1}{2}$ aller TL mit Zn^{2+} besetzt.

d) Zeichnung siehe Skript.

10.2. Gegeben sei $\text{KH}_{(s)}$.

- $\text{KH}_{(s)}$ soll NaCl-Struktur haben. Beschreiben Sie die Struktur von $\text{KH}_{(s)}$ mit Hilfe der Struktursystematik (keine Zeichnung nötig)?
- Welche drei Kriterien entscheiden über die Besetzung von Oktaederlücken und Tetraederlücken mit Kationen bei dichtesten Packungen?
- Welcher Wert entscheidet prinzipiell, ob eine der Standardstrukturen realisiert werden kann (nur das Prinzip, kein Zahlenwert nötig)?

a) fcc von H^- -Ionen; alle OL mit Na^+ -Ionen besetzt.

b) Größe

Ladung

Valenzelektronenkonfiguration (zumeist d-Elektronen)

c) Grenzradienverhältnis r^+/r^-

Heterogene Gleichgewichte

Bei GG in homogener Phase ist es einfach, eine GG-Konstante, bzw. das MWG aufzustellen. Liegen zwei unterschiedliche Phasen vor, muss je nach Phasenkombination ein neues Gesetz zur Anwendung gebracht werden.

1) Das Henry-Dalton'sche Gesetz (flüssig/gasförmig)

Den Partialdruck eines Gases zu messen ist einfach. Dafür gibt es Manometer. Die Konzentration eines Gases in einem Lösungsmittel zu messen, ist deutlich aufwendiger.

Hier hilft die einfache Beziehung.

$$c_{\text{Gas}} \sim p_{\text{Gas}}$$

flüssige Phase Gasphase

Mit der Proportionalitätskonstanten k lautet das Gesetz:

$$c_{\text{Gas}} = k \cdot p_{\text{Gas}}$$

k ist abhängig von Druck und Temperatur.

Tägliche Anwendungen sind leicht zu finden. Unsere Atmung, bei der Luft aus dem Gasraum ins Blut übergehen muss oder der damit zusammenhängende Begriff der „Taucherkrankheit“ sind nur zwei Beispiele.

2) Das Nernst'sche Verteilungsgesetz (flüssig/flüssig).

Hier zuerst ein paar allgemeine Bemerkungen.

Sehr häufig liest man von „nicht mischbaren“ Flüssigkeiten. Das ist sehr ungenau. In Wirklichkeit müsste man von zwei „schwer mischbaren“ Flüssigkeiten sprechen. Denn auch der Kohlenwasserstoff n-Hexan und Wasser mischen sich!

Allerdings nur in bestimmten Anteilen. Wenn wir das Trennen der flüssigen Phasen in einem Scheidetrichter oder Standzylinder beobachten, sind wir in der sogenannten Mischungslücke.

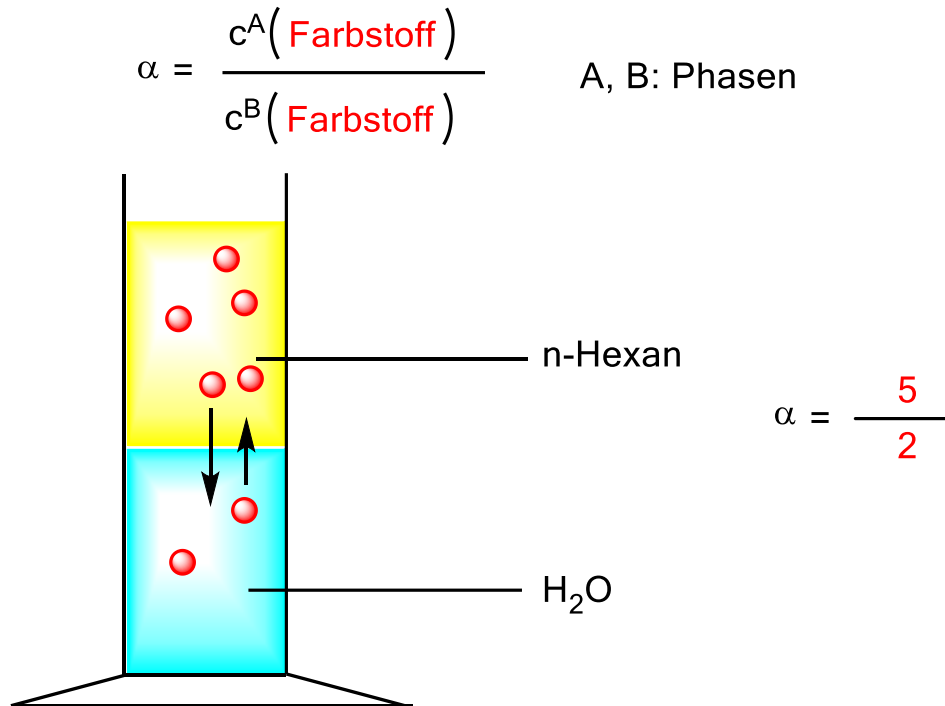
Wenig n-Hexan lösen sich in viel Wasser und umgekehrt. Der Hauptgrund ist die Entropie (Maß für die Unordnung), die eine geringe Menge n-Hexan ins Wasser treibt und umgekehrt. Kommt zu viel n-Hexan ins Wasser, separieren sich die Phasen, d.h., jetzt ist man in der Mischungslücke.

Aber warum lösen sich n-Hexan und Wasser nicht in jedem Verhältnis?

Die Erklärung, nur „Gleiches löst sich in Gleichem“, ist nur ein Merkspruch und keine naturwissenschaftliche Erklärung.

Dabei ist die Begründung ganz einfach. Wassermoleküle möchten starke H-Brücken untereinander ausbilden. Liegen nur wenige n-Hexan-Moleküle im Wasser vor, stören sie das H-Brückensystem nur wenig. Sind es aber zu viele n-Hexan-Moleküle, wird das n-Hexan bis auf wenige Moleküle (Entropie!) aus der Phase gedrängt und muss sich in einer eigenen Phase sammeln (die natürlich ein wenig Wasser enthält: Entropie!).

Hier wird ein Stoff (pharmakologisch wirksamer Stoff oder ein Farbstoff) zwischen zwei flüssigen, schwermischbaren Phasen verteilt. Das einfache Gesetz, bei dem α auch wieder von Druck und Temperatur abhängig ist, ist das Nernst'sche Verteilungsgesetz.

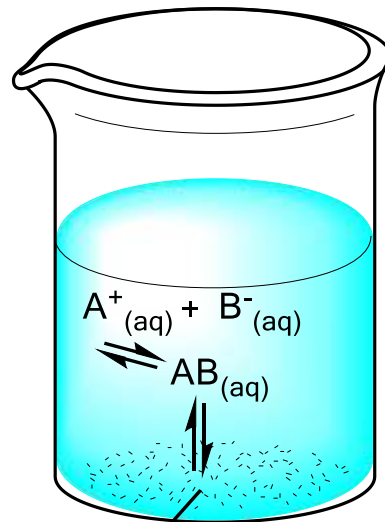


Ein fiktiver **roter** Farbstoff wird zwischen den beiden schwer mischbaren Phasen n-Hexan und Wasser verteilt, wobei ein dynamisches GG vorliegt. Ständig wechseln Farbstoffmoleküle von der organischen Phase in die wässrige Phase und umgekehrt. α ist hier 5/2. n-Hexan ist aufgrund seiner deutlich geringeren Dichte, verglichen mit Wasser, oben.

3) Das Löslichkeitsprodukt (fest/flüssig)

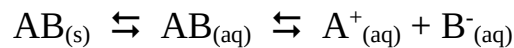
Die Kombination fest/flüssig ist für schwerlösliche Salze typisch. Der Versuchsaufbau ist denkbar einfach:

Becherglas, Wasser und das schwerlösliche Salz.



Das Salz dissoziiert zu

$AB_{(s)}$ einem geringen Teil.



$AB_{(aq)}$, und die Ionen $A^+_{(aq)}$ und $B^-_{(aq)}$ können in ein Massenwirkungsgesetz einbezogen werden, da alle Komponenten Teil der wässrigen Phase sind. Anders das Vergleichgewicht zwischen $AB_{(s)}$ und $AB_{(aq)}$. Hier liegen kaum Informationen vor. Zwar ist bekannt, dass bestimmte Salze wie $HgCl_2$ in Wasser hauptsächlich in Form des „bereits gelösten, noch nicht dissoziierten Anteils“ vorliegen, also in Form von Molekülen $HgCl_{2(aq)}$; wie groß aber $AB_{(aq)}$ für ein beliebiges Salz ist, ist oft nicht bekannt. Aber solange sich Druck und Temperatur nicht ändern und immer ein Bodensatz des Salzes $AB_{(s)}$ zugegen ist, sorgt das Vergleichgewicht für eine unbekannte, aber **konstante** Konzentration an $AB_{(aq)}$. Daher ist folgende Beziehung möglich:

$$K = \frac{c_{A^+} \cdot c_{B^-}}{c_{AB}} \quad c_{AB} \text{ ist konstant}$$

$$K \cdot c_{AB} = c_{A^+} \cdot c_{B^-} = L_{AB} \quad \text{Löslichkeitsprodukt}$$

Das Löslichkeitsprodukt L_{AB} ist ebenfalls wieder abhängig von Druck und Temperatur.

Die folgenden schwerlöslichen Salze haben große Bedeutung (Auswahl).

AgX ($X^- = Cl^-, Br^-, I^-$): AgBr für die klassische Photographie.

$CaCO_3$: Calcit (Kalk, Kreide, Marmor, Außenseite der Muschelschalen)

Aragonit (Perlmutter, Perlen, Innenseite der Muschelschalen)

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$: Gips

$CaOx$: Calciumoxalat, der anorganische Hauptbestandteil der Nierensteine

$Ca_5(PO_4)_3(OH)$: Zähne und Knochen

$BaSO_4$: Röntgenkontrastmittel

Vorsicht! Die in vielen Büchern mit der Formel

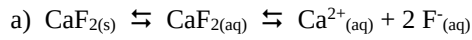
$$M_L = \sqrt[n+m]{\frac{L}{m^m \cdot n^n}}$$

berechnete molare Löslichkeit M_L gibt nur die Anzahl „Moleküle“ $A_n B_m(solv)$ an, die dissoziiert sind, nicht immer aber $c_{A^{x+}}$ oder $c_{B^{y-}}$. Diese Stoffmengenkonzentrationen müssen oft noch ausgerechnet werden.

4) Übungsaufgaben zu den Heterogenen Gleichgewichten

4.1. $CaF_2(s)$, der schwerlösliche Fluorapatit, ist in der Natur weit verbreitet.

- Stellen Sie die Dissoziationsgleichung in Wasser auf.
- Berechnen Sie F^- -Konzentration von einer Aufschlämmung von $CaF_2(s)$ (1 L; $pL = 10,4$).
- Nun werden 5 g KF zugesetzt. Wie hoch ist $c(Ca^{2+})$?



b) $L = 4 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{L}^3$

$$L = c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot c_{\text{F}^{-}}^2 \quad c_{\text{Ca}^{2+}} = 1/2 c_{\text{F}^{-}}$$

$$L = 1/2 c_{\text{F}^{-}} \cdot c_{\text{F}^{-}}^2 \quad \rightarrow \quad c_{\text{F}^{-}}^3 = 2 \cdot L$$

$$\rightarrow \quad c_{\text{F}^{-}} = \sqrt[3]{2 \cdot L} = 4,31 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

c) Hier ist das Verständnis für GG gefragt. Dadurch, dass das gut lösliche KF zugesetzt wurde, ist das GG beeinflusst worden. Die Konzentration an F^{-} -Ionen ist stark erhöht worden. Das zwingt das GG nach Le Chatelier so lange $\text{CaF}_{2(s)}$ auszufällen, bis das Löslichkeitsprodukt wieder hergestellt ist.

$$M(\text{KF}) = 58,1 \text{ g/mol}$$

$$n = m/M = \frac{5}{58,1} \text{ mol} \quad \rightarrow \quad c_{\text{F}^{-}} = 8,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{L}{c_{\text{F}^{-}}^2} = 5,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Das Ergebnis ist deutlich kleiner als es die Ca^{2+} -Konzentration aus der Eigendissoziation gewesen ist. Das wird für technische und medizinische Zwecke ausgenutzt.

Die ungestörte Eigendissoziation von CaF_2 muss hier nicht mehr betrachtet werden, denn die Zugabe von KF hat eine F^{-} -Konzentration in die Lösung eingebracht, die um Größenordnungen höher ist, als die Konzentration an F^{-} -Ionen aus der Eigendissoziation.

- 4.2. a) Welches Gesetz kommt zur Anwendung, wenn das heterogene Gleichgewicht flüssig/gasförmig betrachtet wird (Name, Formel)?
- b) Welches Gesetz kommt zur Anwendung, wenn das heterogene Gleichgewicht flüssig/flüssig betrachtet wird (Name, Formel)?
- c) Warum wird der Kohlenwasserstoff n-Hexan aus der wässrigen Phase verdrängt und scheidet sich ab? Beschreiben Sie kurz den Grund dafür mit chemischen Argumenten (Merkregeln wie „Gleiches löst sich in Gleichem“ können nicht angeführt werden).

Lösungen siehe Text.

- 4.3. Coffein (Cof) soll zwischen den beiden schwer mischbaren Phasen Dichlormethan und Wasser durch Schütteln verteilt werden. Dazu werden jeweils 500 mL der Lösungsmittel in einen 1-L-Standzylinder gegeben [$\rho(\text{Dichlormethan}) = 1,336 \text{ g/cm}^3$; $\rho(\text{Wasser}) = 1 \text{ g/cm}^3$]. Danach werden 0,04 mol Cof zugesetzt und der Inhalt des Standzylinders kräftig durchgeschüttelt.

- a) Welche Phase ist nun unten und warum?
- b) Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentrationen an Cof in den beiden Phasen, wenn der Nernst'sche Verteilungskoeffizient $\alpha (\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{CCl}_2)$ 0,009 betragen soll.

a) Dichlormethan durch Dichte.

b)

$$\alpha = \frac{c^{\text{Cof}}(\text{Wasser})}{c^{\text{Cof}}(\text{H}_2\text{CCl}_2)} \rightarrow \frac{n}{0,04 - n} = 0,009$$

$$\curvearrowright n = 0,00036 - 0,009 \cdot n$$

$$\curvearrowright n(1 + 0,009) = 0,00036$$

$$\curvearrowright n = 0,000357 \text{ mol}$$

$$c^{\text{Cof}}(\text{Wasser}) = \frac{0,000357 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,000714 \text{ mol/L}$$

$$c^{\text{Cof}}(\text{H}_2\text{CCl}_2) = \frac{0,03964 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,07929 \text{ mol/L}$$

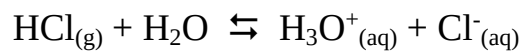
I. Säure-Base-Theorie nach Brönsted

Am Anfang noch einmal die wichtigsten Grundlagen.

Die Brönsted-Theorie bedeutet, dass die Chemie im wässrigen Medium stattfindet. Danach sind **Säuren**

Protonenspender und **Basen Protonenakzeptoren**.

Hier eine Beispielreaktion:



Säure1 **Base1** **Säure2** **Base2**

Die **Base1** Wasser wird durch das Proton des Chlorwasserstoffs (**Säure1**) protoniert (vgl. Abb. 1).

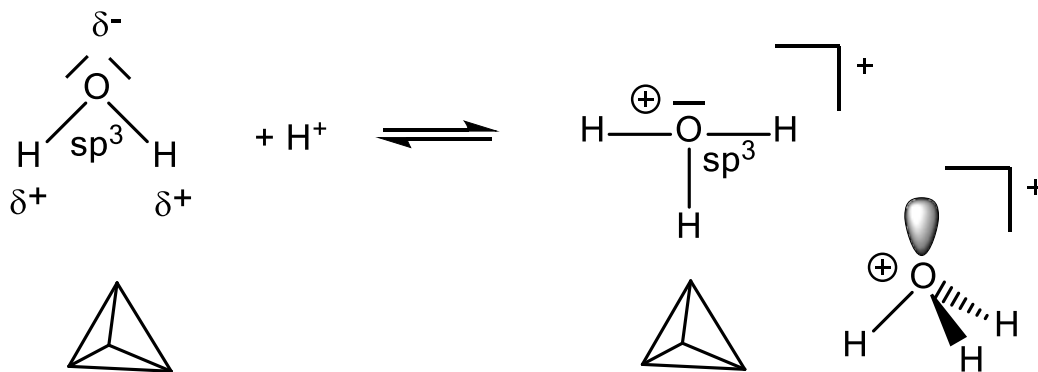
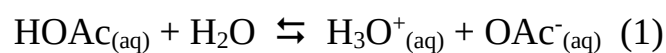


Abbildung 1: Protonierung des Wassermoleküls zum H_3O^+ -Ion (mit räumlicher Darstellung).

Die Lage des Gleichgewichts (GG) bei starken Säuren ist weit rechts, d.h. praktisch alle Protonen liegen als Hydronium-Ionen vor. Starke Säuren sind die wässrigen Lösungen der Halogenwasserstoffe HCl, HBr und HI, Schwefelsäure H_2SO_4 , Salpetersäure HNO_3 oder die Perchlorsäure HClO_4 .

Bei schwachen Säuren liegt das GG deutlich auf der linken Seite, so z.B. bei der Essigsäure.



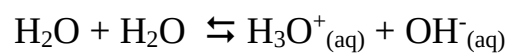
Bei normalen Konzentrationsverhältnissen liegen nur ca. 1 % der Essigsäure in Gl. (1) als Ionen vor. Die Stärke einer Säure ist am K_S -Wert abzulesen. Wie kommt dieser zustande?

$$K = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OAc}^-}}{c_{\text{HOAc}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} \longrightarrow K \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = K_s = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OAc}^-}}{c_{\text{HOAc}}}$$

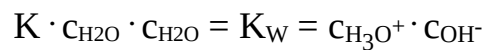
Konzentration des Wassers
nahezu konstant

Man sieht, dass K_s die Konzentration des Wassers enthält. Daher sind Begriffe wie Säurestärke und Basenstärke nur im Wässrigen verwendbar. Der K_s -Wert von Essigsäure beträgt bei 25 °C und 1 atm $1,78 \cdot 10^{-5}$ mol/L und ist abhängig von Druck und Temperatur. K_s ist eine Stoffeigenschaft und muss bei einer neuen unbekannten Säure gemessen werden.

Dipolmoleküle wie das Wasser können mit sich selbst reagieren.



Auch das Wasser ist eine schwache Säure.



Der Wasserwert K_W beträgt 10^{-14} mol²/L². Damit ist $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{OH}^-}$ bei 25 °C und 1 atm 10^{-7} mol/L.

In der Praxis werden gerne die Beziehungen $-\lg K_s$, $-\lg K_W$ oder $-\lg c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ verwendet, der $\text{p}K_s$ -, der $\text{p}K_W$ - oder der pH-Wert. Dabei wird nur der Zahlenwert logarithmiert.

Der pH-Wert einer **starken** Säure ist einfach aus der Stoffmengenkonzentration der entsprechenden Säure, $c^\circ_{\text{Säure}}$, auszurechnen $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c^\circ_{\text{Säure}}$, da ja vollständige Dissoziation vorliegen soll (Vorsicht! An zweiprotonige starke Säuren denken).

Wie aber wird der pH-Wert einer **schwachen** Säure bestimmt? Hier macht man sich zu Nutze, dass durch die geringe Dissoziation die aktuelle Stoffmengenkonzentration der Säure $c_{\text{Säure}} \approx c^\circ_{\text{Säure}}$ ist.

$$K_s = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OAc}^-}}{c_{\text{HOAc}}} \xrightarrow{\text{Näherung}} K_s = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OAc}^-}}{c^\circ_{\text{HOAc}}}$$

$$\longrightarrow K_s \cdot c^\circ_{\text{HOAc}} = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OAc}^-} \quad \text{mit } c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{OAc}^-}$$

$$\longrightarrow c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_s \cdot c^\circ_{\text{HOAc}}}$$

Daraus lässt sich dann der pH-Wert errechnen.

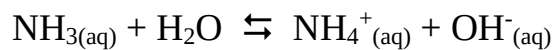
Die Formel zu Errechnung von **mittelstarken** Säuren ist gemischtquadratisch und wird in unserem Kontext nicht besprochen.

Die stärkste Base im wässrigen System ist das OH^- -Ion, weswegen die gesamte Stoffmengenkonzentrationen von starken Basen wie Natronlauge oder Kalilauge direkt den pOH-Wert ergeben. Der pH-Wert lässt sich leicht über die Beziehung

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

errechnen.

Schwache Basen wie Ammoniak kann man im Prinzip so behandeln wie schwache Säuren.



$$c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_B \cdot c_{\text{NH}_3}}$$

In der Praxis ist man bei schwachen Elektrolyten, also schwachen Säuren oder schwerlöslichen Salzen, daran interessiert, den Dissoziationsgrad α zu ermitteln.

$$\alpha = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c^\circ_{\text{HOAc}}} = \frac{\sqrt{K_s \cdot c^\circ_{\text{HOAc}}}}{c^\circ_{\text{HOAc}}}$$

Interessant ist, dass der Dissoziationsgrad umso größer wird, je mehr die Lösung verdünnt wird. Wer Gl. (1) betrachtet, kann das leicht mit dem Prinzip von Le Chatelier erklären. Wasser kommt hinzu, das System weicht in Richtung Dissoziation aus. Es gilt:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \alpha = 1$$

Schwache Säuren und Basen sind ideal, um Puffersysteme aufzubauen. Das Blut z.B. enthält eine ganze Reihe von pufferfähigen Substanzen, wie Proteine, Aminosäuren oder HCO_3^- -Ionen.

Was muss ein Puffer können?

Er muss in einem bestimmten pH-Wert-Bereich den pH-Wert bei Zugabe von Säure oder Base relativ konstant halten. Dazu muss der Puffer sowohl H_3O^+ -Ionen als auch OH^- -Ionen abfangen können. Die oben erwähnten Kombinationen von Puffersubstanzen in unserem Blut führen z.B. bei Zugabe von Lauge zu einem sehr langsamen Anstieg des pH-Wertes über einen großen Bereich. Das ist physiologisch sinnvoll, für die Laboruntersuchung über den Charakter eines Puffers aber unbrauchbar.

Deshalb nimmt man im Labor nur immer eine Kombination einer schwachen Säure mit ihrer korrespondierenden Base oder eine schwache Base mit ihrer korrespondierenden Säure. Typische Beispiele sind HOAc/OAc^- oder $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Um mehr über die Wirkungsweise eines Puffers zu erfahren, titriert man z.B. die schwache Säure Essigsäure mit Natronlauge und nimmt die Titrationskurve auf (vgl. Abb. 2).

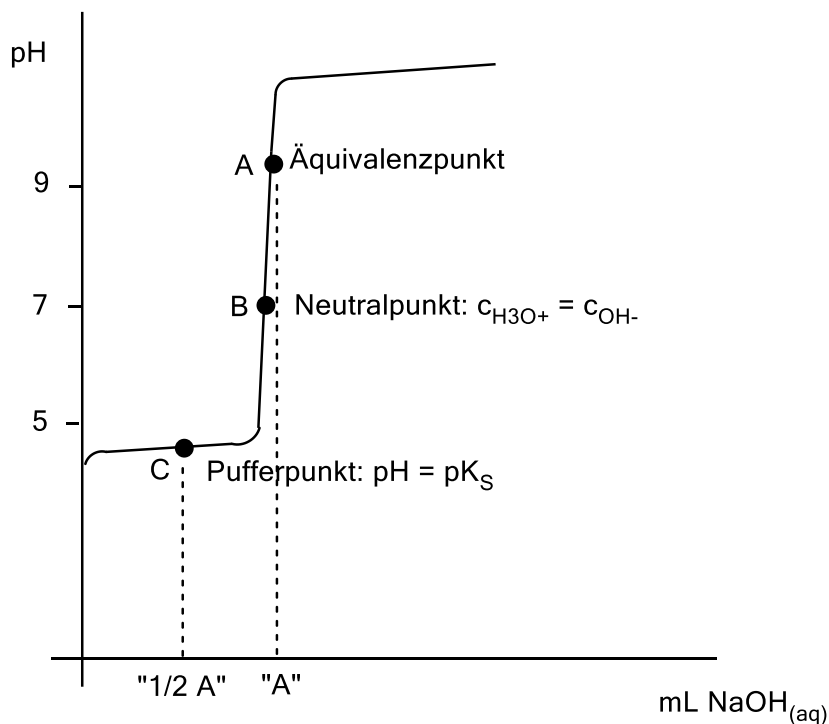
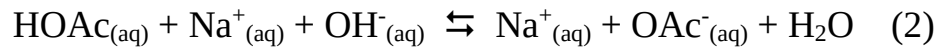


Abbildung 2: Schematische Titrationskurve von Essigsäure mit Natronlauge.

Aus Abb. 2 ist zu entnehmen, dass der Äquivalenzpunkt (A; es ist die identische Stoffmenge an OH^- -Ionen zugesetzt worden, wie am Anfang HOAc vorhanden war) im basischen Bereich liegt. Das ist die Folge der relativ starken Basizität des Acetat-Ions, das mit dem Hydroxid-Ion in Konkurrenz steht [Gl. (2)]. Das GG liegt nicht vollständig auf der rechten Seite.



Obwohl die äquimolare Menge Natronlauge zugegeben wurde, sind noch Essigsäure-Moleküle und Hydroxid-Ionen übrig. Die Hydroxid-Ionen sorgen für den basischen pH-Wert.

Punkt B ist der Neutralpunkt, der nur bei 25 °C und 1 atm den Wert 7 hat. Verändert sich z.B.

die Temperatur, verändert sich auch der Neutralpunkt bezüglich des pH-Wertes. Daher ist die korrekte

Definition des Neutralpunktes $\text{c}_{\text{H}_3\text{O}^+} = \text{c}_{\text{OH}^-}$.

Der Halbäquivalenzpunkt ist der Pufferpunkt. Bei einem definierten Säure/Base-Paar gibt es nur einen

Pufferpunkt. In Abb. 2 liegt er bei $\text{pH} = 4,75$, da der pK_S -Wert der Essigsäure 4,75 beträgt. Die entsprechende

Beziehung lässt sich leicht aus der Henderson-Hasselbalch-Gleichung ersehen.

$$\text{pH} = \text{pK}_\text{S} + \lg \frac{\text{c}_{\text{OAc}^-}}{\text{c}_{\text{HOAc}}} \quad \begin{array}{l} \text{bei } 1/2 \text{ A gilt: } \text{c}_{\text{HOAc}} = \text{c}_{\text{OAc}^-} \\ \text{und damit } \text{pH} = \text{pK}_\text{S} \end{array}$$

Die Titrationskurve in Abb. 2 erfüllt so mehrere Aufgaben.

- 1) Der Äquivalenzpunkt einer schwachen Säure wurde bestimmt.
- 2) Der Pufferbereich wurde identifiziert.
- 3) Der pK_S -Wert wurde bestimmt. Wichtig für neue, unbekannte Säuren.

1) Übungsaufgaben

1.1. Definieren Sie den Dissoziationsgrad von Essigsäure.

$$\alpha = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{HOAc}}^0} = \frac{\sqrt{K_S \cdot c_{\text{HOAc}}^0}}{c_{\text{HOAc}}^0}$$

1.2. Was passiert, wenn konzentrierte Essigsäure mit Wasser verdünnt wird?

Er wird größer (Erklärung s. Text).

1.3. Berechnen Sie die pH-Werte der folgenden Lösungen (bei starken Säuren und Basen liegt vollständige Dissoziation vor).

a) $c(\text{NaOH}) = 0,042 \text{ mol/L}$

$$\text{pOH} = 1,4 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12,6$$

b) $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,042 \text{ mol/L}$

Schwefelsäure ist so stark, dass in unserem Kontext beide Protonen dissoziieren.

$$\text{pH} = 1,08$$

c) $c(\text{MgCl}_2) = 0,042 \text{ mol/L}$

Dieses Salz wirkt sich nicht auf pH-Wert aus.

$$\text{pH} = 7$$

d) $c(\text{HOAc}) = 0,042 \text{ mol/L}$ ($K_S = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$)

$$\text{pH} = 3,06 \text{ (Formel dafür siehe Text)}$$

e) $c(\text{HNO}_3) = 0,042 \text{ mol/L}$

$$\text{pH} = 1,38$$

1.4. Die Ameisensäure hat einen pK_S -Wert von 3,75.

a) Welchen Dissoziationsgrad hat die Säure bei $c = 0,1 \text{ mol/L}$, wenn sie als schwache Säure behandelt wird?

b) 1 Liter der Ameisensäure ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) wird nun mit $0,06 \text{ mol KOH}_{(s)}$ versetzt.

Berechnen Sie nun den pH-Wert.

a) Siehe 1.1.

$$K_S = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\alpha = (K_S \cdot c^{\circ}_S)^{1/2} / c^{\circ}_S = 0,042 \text{ (4,2 \%)}$$

b)

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \lg \frac{c_{\text{Formiat}}}{c_{\text{Ameisensäure}}}$$

$$\curvearrowright \quad \text{pH} = 3,75 + \lg \frac{0,06}{0,1 - 0,06} = 3,93$$

Wie kommt das Ergebnis zustande?

Das KOH nimmt von der Ameisensäure Protonen auf (daher $0,06 \text{ mol/L}$ Formiat). Dafür

muss die Ameisensäure Protonen abgeben (daher $0,1 - 0,06 \text{ mol/L}$). Man ist also im

Pufferbereich um 3,75!

1.5. a) Ein Liter einer wässrigen Ammoniaklösung ($c = 0,13 \text{ mol/L}$; $pK_B = 4,75$) liegt vor.

Jetzt werden $0,07 \text{ mol HBr}_{(g)}$ eingeleitet. Welcher pH-Wert wird gemessen?

b) Um die Wirkung des Puffers zu testen setzen Sie $0,02 \text{ mol NaOH}_{(s)}$ zu. Welchen pH-Wert messen Sie jetzt?

a) $pK_S = 14 - pK_B = 9,25$

$$pH = pK_S + \lg \frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4^+}}$$

$$\curvearrowright \quad pH = 9,25 + \lg \frac{0,13 - 0,07}{0,07} = 9,18$$

Hier kommt das Ergebnis dadurch zustande, dass durch den Bromwasserstoff ein Teil der Ammoniakmoleküle protoniert werden ($0,13 - 0,07 \text{ mol/L NH}_{3(aq)}$). Dafür entstehen $0,07 \text{ mol/L NH}_4^+$ -Ionen.

b)

$$pH = pK_S + \lg \frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4^+}}$$

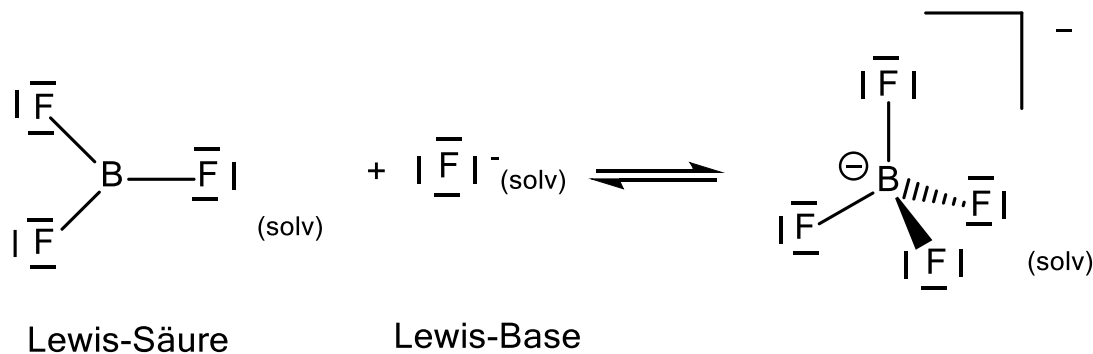
$$\curvearrowright \quad pH = 9,25 + \lg \left(\frac{0,06 + 0,02}{0,07 - 0,02} \right) = 9,45$$

Das Natriumhydroxid nimmt von den Ammonium-Ionen einen Teil weg ($0,07 - 0,02 \text{ mol/L}$). Dafür kommen neue Ammoniak-Moleküle dazu ($0,06 + 0,02 \text{ mol/L}$). Der Puffer funktioniert! Der Bereich $pK_S \pm 1$ um den Pufferpunkt wird nicht verlassen.

II. Säure-Base-Theorie nach Lewis

Lewis-Theorie

Die Lewis-Säure-Base-Theorie ist die „Übertheorie“, die alle anderen Säure-Base-Theorien einbindet. Nach Lewis ist eine **Säure** ein **Elektronenpaarakzeptor**, während eine **Base** ein **Elektronenpaardonator** ist. Dabei ist das Lösungsmittel Wasser nicht von Nöten, es kann durch andere Lösungsmittel ersetzt werden.



Das B-Atom der Lewis-Säure BF_3 ist sp^2 -hybridisiert und besitzt noch ein leeres p_z -Orbital. Dieses wird von einem vollen p-Orbital (freies Elektronenpaar) der Lewis-Base F^- gefüllt. Damit ist eine **neue** kovalente Bindung entstanden. Das B-Atom des Tetrafluoridoborat(III)-Ions ist nun sp^3 -hybridisiert.

Auch die Reaktion in Abb. 1 ist eine Lewis-Säure-Base-Reaktion. Das Proton ist die Lewis-Säure, das Wasser die Lewis-Base. Das bedeutet, dass die Lewis-Säure-Base-Theorie **alle** Säure-Base-Theorien mit einschließt.

Da die Lewis-Säure-Base-Theorie unabhängig vom Medium ist, sind nun neue Begrifflichkeiten erforderlich.

Die neuen Begrifflichkeiten lauten **hart** und **weich**.

Sie sind im **HSAB-Konzept** zusammengefasst (Hard and Soft Acids and Bases).

Harte Lewis-Säuren:

Klein, hochgeladen, stark polarisierend (nicht immer kommen alle Eigenschaften zusammen): H^+ , Li^+ , Be^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , ...

Weiche Lewis-Säuren:

Groß, wenig geladen, wenig polarisierend:

Cs^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^{2+} , ...

Harte Lewis-Basen:

Klein, wenig negativ geladen, wenig polarisierbar:

F⁻, OH⁻, H₂O, NH₃, ...

Weiche Lewis-Basen:

Groß, stark negativ geladen, gut polarisierbar:

Br⁻, I⁻, S²⁻, P³⁻, ...

Was passt gut zusammen? Es gilt das **Pearson-Prinzip**:

Gut sind **hart-hart-WW** und **weich-weich-WW**.

Dieses von Pearson zuerst als Faustregel aufgestellte Prinzip ist durch die moderne MO-Theorie bestätigt worden.

In Abb. 3 sehen Sie ein klassisches Beispiel aus der Komplexchemie. Das Thiosulfat-Ion könnte mit jedem seiner freien Elektronenpaare eine Bindung mit dem Ag⁺-Ion eingehen. Aber nur das endständige, weiche S-Atom bindet an das weiche Metall-Ion.

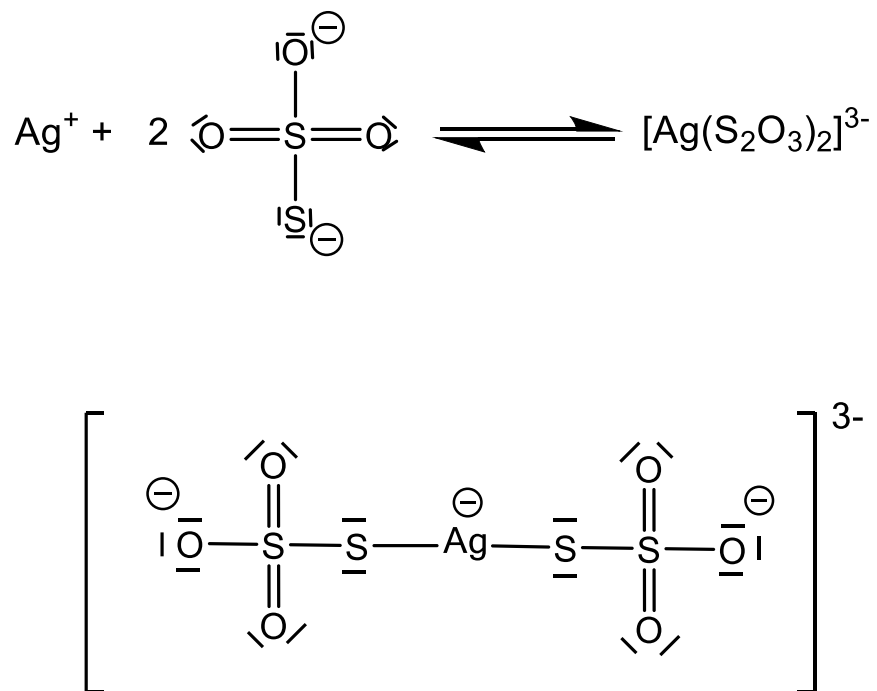
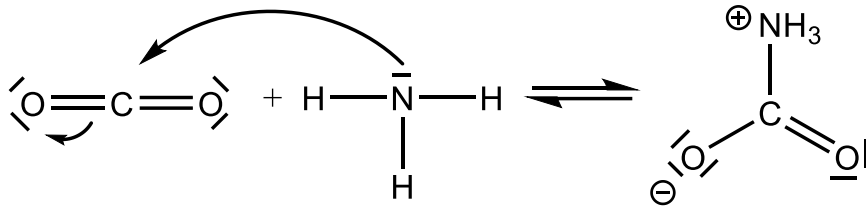
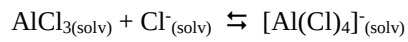


Abbildung 3: Komplexbildung unter Berücksichtigung des HSAB-Konzeptes.

2) Übungsaufgaben

2.1. a) Die folgenden Reaktionen haben alle eine Gemeinsamkeit. Welche?



b) Welche Funktionen haben die Reaktionspartner unter den Edukten nach 2.1. a)?

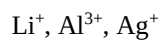
Geben Sie die korrekten Begriffe für alle vier Reaktionspartner an.

a) Alles Lewis-Säure-Base-Reaktionen.

b) AlCl_3 : Lewis-Säure; Cl^- : Lewis-Base

CO_2 : Lewis-Säure; NH_3 : Lewis-Base

2.2. Die folgenden Ionen können für eine Reaktion mit Thiosulfat ausgesucht werden:



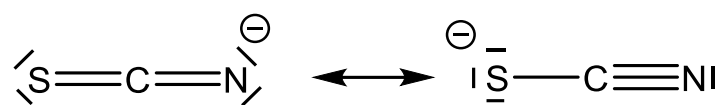
a) Mit welchem Ion reagiert das Thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) zu einem sehr stabilen Komplex?

b) Begründen Sie Ihre Wahl aus a).

a) Nur mit Ag^+

b) HSAB-Konzept: weich-weich-Wechselwirkung.

2.3. Das Thiocyanat-Ion ist ein ambidenten Nukleophil, d.h. es kann mit beiden endständigen Atomen reagieren.



a) Es werden $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ und $\text{Hg}^{2+}_{(\text{aq})}$ angeboten. Welche Seite reagiert mit welchem Ion zu einem Komplex? Begründen Sie Ihre Ansicht.

b) Um welchen grundsätzlichen Reaktionstyp handelt es sich bei a)?

a) S mit Hg^{2+} und N mit Fe^{3+} . HSAB-Konzept: weich-weich und hart-hart.

b) Lewis-Säure-Base-Reaktion.

Redox-Reaktionen

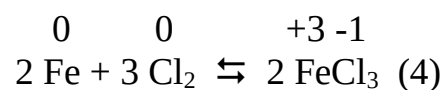
Wie die Überschrift zeigt, ist der Begriff der Redox-Reaktion ein Kunstwort, zusammengesetzt aus **Reduktion** und **Oxidation**.

Ursprünglich war die Oxidation eine Reaktion, an der der Disauerstoff, O₂, beteiligt war. Diese starke Beschränkung wurde zu einem allgemeinen Begriff erweitert.

Oxidation: Ein Teilchen wird oxidiert, wenn es Elektronen abgibt.

Reduktion: Ein Teilchen wird reduziert, wenn es Elektronen aufnimmt.

Ob ein Redoxprozess vorliegt, ist einfach an der Veränderung der Oxidationsstufen (Oxidationszahlen) erkennbar. Gl. (4) zeigt ein typisches Beispiel.



Die Oxidationsstufe von Elementen ist immer 0. Die Elektronen sind vom elektropositiven Eisen auf das elektronegative Chlor übergegangen. Daher ist das Chlor hier das **Oxidationsmittel**, das Eisen das **Reduktionsmittel**.

Das **Oxidationsmittel** wird **reduziert**, das **Reduktionsmittel** **oxidiert**.

*Die Triebkraft ist zumeist die Ausbildung von **Edelgaskonfigurationen**, z.B. das Cl-Atom wird zum Cl⁻-Ion.*

Will man Redoxreaktionen elektrochemisch nutzen, müssen die Reaktionspartner räumlich voneinander getrennt werden. Nur so kann man die ausgetauschten Elektronen für die eigenen Zwecke einsetzen.

Für die Herleitung entsprechender Gleichungen müssen zwei weitere Definitionen der freien Reaktionsenthalpie miteinander verknüpft werden. Denn ΔG ist ein Maß für die Nutzbarkeit einer chemischen Reaktion im elektrochemischen Sinne.

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

n = Anzahl der ausgetauschten Elektronen

F = Faradaykonstante (96.485 C/mol; entspricht der Ladung von einem Mol Elektronen)

ΔE = Spannungsdifferenz in V

ΔG° = freie Standardenthalpie; reaktionsspezifisch

R = allgemeine Gaskonstante (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹)

T = Temperatur in K

Q = Reaktionsquotient (wenn $\Delta G = 0$ ist, ist die Reaktion im GG, d.h. eine

Batterie wäre entladen und Q wird zu K , der GG-Konstanten; dann gilt $\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K$)

$$-n \cdot F \cdot \Delta E = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln Q$$

und

$$\Delta E = -\Delta G^\circ / n \cdot F - (R \cdot T / n \cdot F) \ln Q$$

und

$$\Delta E = \Delta E^\circ - (R \cdot T / n \cdot F) \ln Q \quad (5)$$

Aus Gl. (5) werden nun in die beiden Redoxpaare aufgeteilt und umgeformt, so dass die Nernst'sche Gleichung angewendet werden kann:

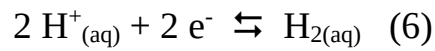
$$\Delta E = \text{EMK} = E_1 - E_2$$

EMK = elektromotorische Kraft

$$\text{EMK} = E_1^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{\text{ox1}}}{c_{\text{red1}}} - \left(E_2^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{\text{ox2}}}{c_{\text{red2}}} \right)$$

E_1 bzw. E_2 sind die sogenannten **Reduktionspotentiale**, weil für die Spannungsreihe (s.u.) immer der Reduktionsschritt angegeben wird, damit das Vorzeichen richtig ist.

E_1° und E_2° sind Relativwerte, die von einem Startpunkt aus gemessen werden. Der Startpunkt ist in Gl. (6) wiedergegeben:



$E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ ist per Definition 0 V. Die Reaktion (6) findet in der Norm-Wasserstoffelektrode Anwendung (Abb. 4).

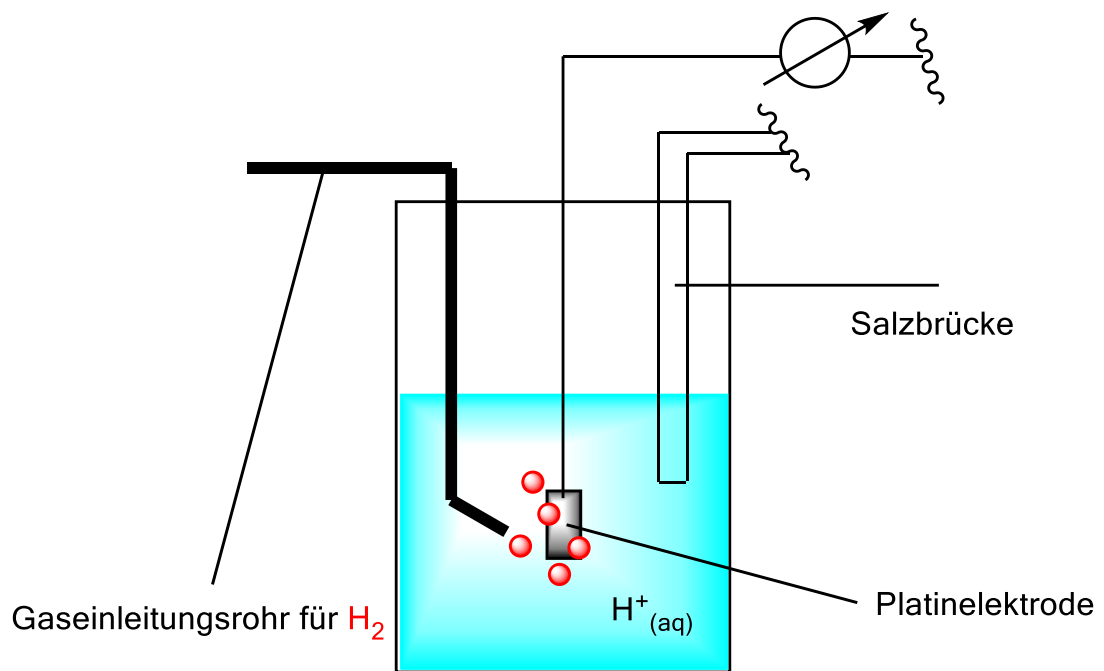


Abbildung 4: Schematischer Aufbau der Norm-Wasserstoffelektrode.

(6) findet an der Oberfläche der Platinelektrode statt. Das Pt bietet nicht nur eine Möglichkeit, Gasen zu einer leitenden Elektrode zu verhelfen, sondern ist in diesem Fall auch ein Katalysator, damit (6) bei Zimmertemperatur ablaufen kann.

Gegen die Norm-Wasserstoffelektrode können nun alle anderen Redoxpaare gemessen werden, um deren E° -Werte zu bestimmen. Im einfachen Fall „Metall-Ion/Metall“ erhält man die Spannungsreihe der Metalle (Abb. 5). Positive Werte bedeuten Edelmetalle, negative Werte unedle Metalle.

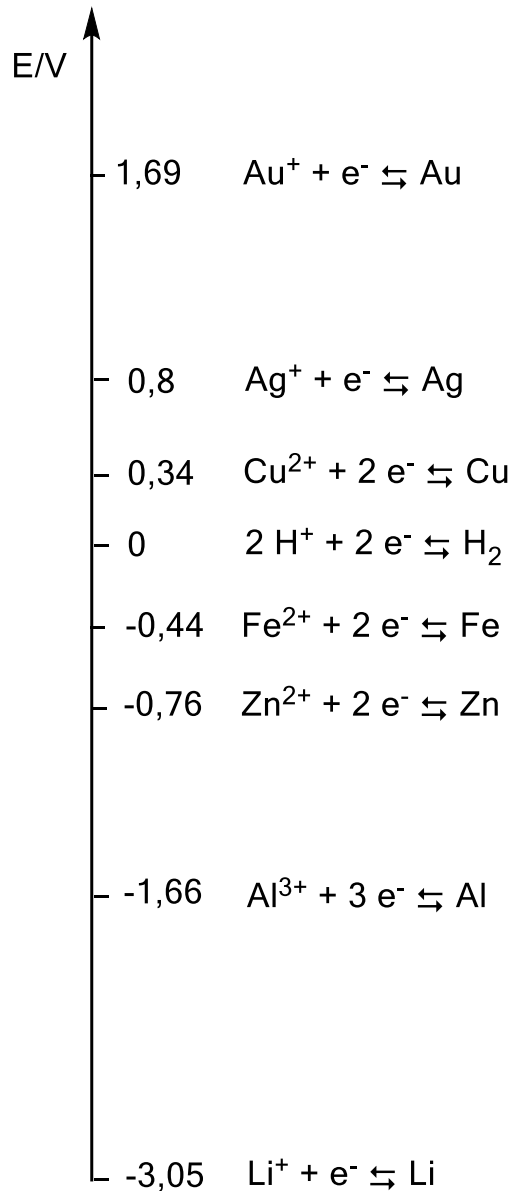
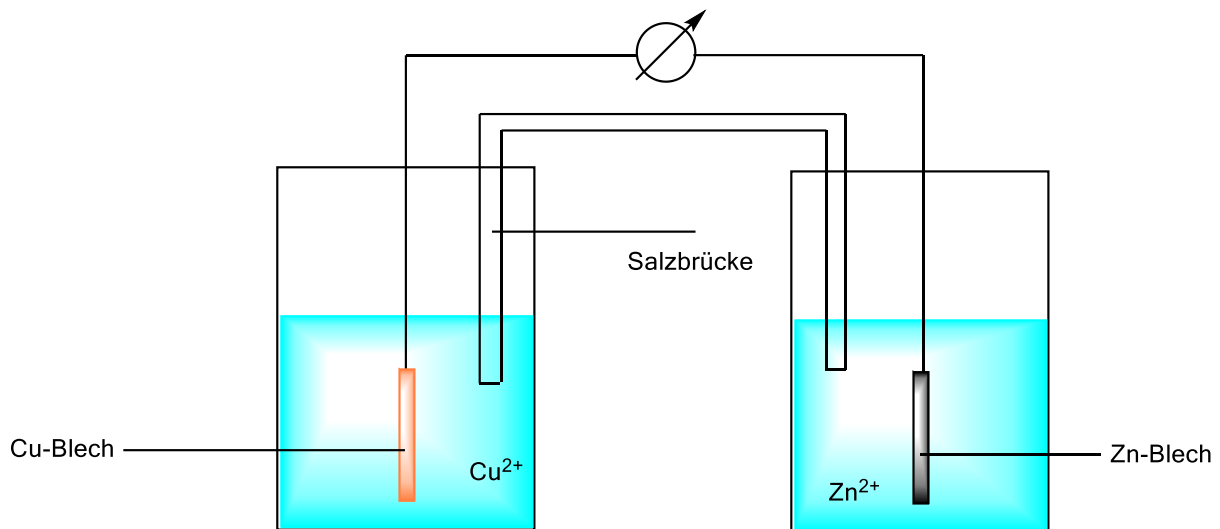


Abbildung 5: Spannungsreihe der Metalle mit ausgewählten Beispielen (nicht maßstäblich).

Die Konzentration der Protonen in Abb. 4 beträgt 1 mol/L und der Partialdruck des Diwasserstoffs 1 atm.

Die Konzentrationen $c_{\text{red}1}$ und $c_{\text{red}2}$ im Falle von Metallelektroden wird nach IUPAC-Regeln per Definition zu 1 mol/L festgelegt.

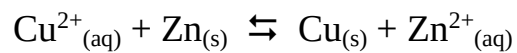
Als Beispiel für eine Batterie sei hier das bekannte Daniell-Element gezeigt (Abb. 6).



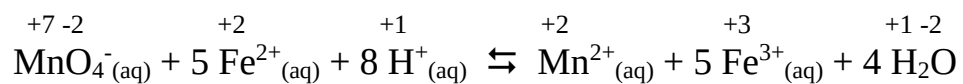
$$\text{EMK} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg c_{\text{Cu}^{2+}} - \left(E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \lg c_{\text{Zn}^{2+}} \right)$$

Abbildung 6: Daniell-Element als Beispiel für eine galvanische Zelle.

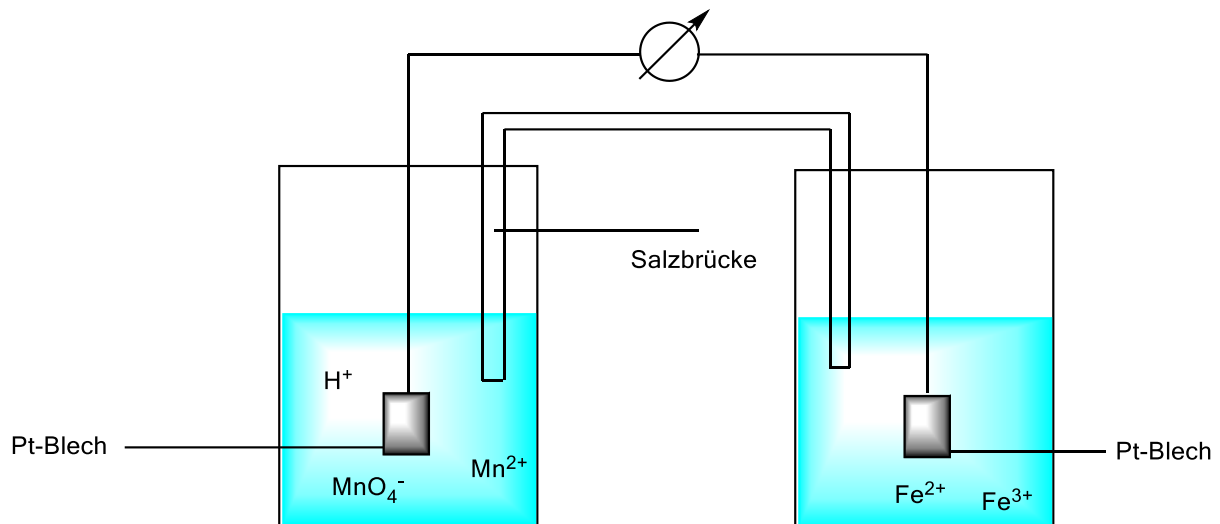
Die entsprechende Reaktionsgleichung für Abb. 6 ist in der richtigen Richtung (exergonisch) aufgestellt:



Redoxreaktionen, in denen alle Beteiligten Reaktionspartner Ionen sind, können ebenfalls in einer galvanischen Zelle zu einer Batterie zusammengestellt werden. Im folgenden Beispiel soll MnO_4^- das Oxidationsmittel sein.



In Abb. 7 ist der Aufbau der Batterie gezeigt. Man erkennt, dass es nur Pt-Elektroden gibt. An deren Oberflächen laufen die Redoxprozesse ab.

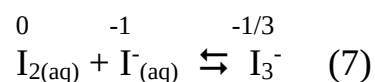


$$EMK = E^{\circ}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c_{MnO_4^-} \cdot c_{H^+}^8}{c_{Mn^{2+}}} - \left(E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c_{Fe^{3+}}^5}{c_{Fe^{2+}}} \right)$$

Abbildung 7: Aufbau eines galvanischen Elementes mit kombinierter Redox-Säure-Base-Reaktion.

Die in Abb. 7 behandelte Reaktion ist eine kombinierte Redox-Säure-Base-Reaktion. Die Protonen werden benötigt um die O^{2-} -Ionen der Permanganat-Ionen als Wasser abzufangen. Dadurch wird die EMK pH-abhängig. Je niedriger der pH-Wert, desto stärker wird die Oxidationskraft des MnO_4^- -Ions, da sich dann das Reduktionspotential der Halbzelle MnO_4^-/Mn^{2+} erhöht. **Und: nur das MnO_4^- benötigt Protonen! Daher nur in dieser Halbzelle.**

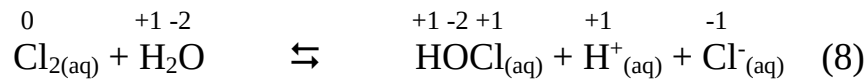
Kombinierte Redox-Säure-Base-Reaktionen sind recht häufig. Schon die einfache Reaktion zwischen I_2 und I^- ist eine, wie aus Gl. (7) ersichtlich wird.



(7) ist sowohl eine Lewis-Säure-Base-Reaktion, als auch eine Redox-Reaktion, denn die Oxidationsstufen haben sich verändert.

Eine spezielle Form sind die **Kom-** oder **Synproportionierungen** bzw. **Disproportionierungen**.

Hier soll das Beispiel von Chlor-Wasser genannt werden, das für die Hygiene des Trinkwassers und von Schwimmbädern eine große Rolle spielt. Wird Dichlor, Cl_2 , in Wasser gelöst, so löst sich die Hauptmenge physikalisch in Form von hydratisierten $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ -Molekülen. Ein geringer Teil reagiert mit dem Wasser nach Gl. (8).



Elementares Chlor ist ein starkes Gift für Bakterien und Viren, aber die geringe Menge an HOCl, der hypochlorigen Säure, wirkt sich ebenfalls aus. Das Hypochlorit, OCl^- , ist stark desinfizierend und z.B. in sogenannten Chlor-Haushaltsreinigern enthalten.

Gl. (8) ist von links nach rechts betrachtet eine Disproportionierung, die Rückreaktion ist eine Komproportionierung.

1) Übungsaufgaben

1.1. Bestimmen Sie die **mittleren** Oxidationsstufen der Atome in den folgenden

Verbindungen:

H_2O , H_2O_2 , Na_2O_2 , SeCl_4 , OsO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , KH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, KI_3 ,

NaN_3 , N_2O , S_8 , P_4 , S_6 , N_2 , NO , NO_2 , OF_2 , FeCl_3 , KMnO_4 , KBrO_3

(In den meisten Fällen benötigt man zur Bestimmung der **mittleren** Oxidationsstufe nur das Periodensystem und die Kenntnis über die Elektronegativität der Elemente)

Hier sind immer nur die Lösungen angegeben.

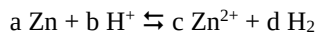
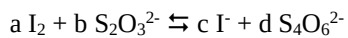
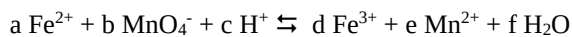
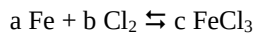
Denken Sie daran, dass die Oxidationsstufe (auch Oxidationszahl genannt) per se immer formal ist und immer **einem** Atom zugeschrieben wird.

Die rechnerische Herangehensweise deckt den größten Teil der Verbindungen ab (nur solche werden als Klausuraufgaben gestellt). Bei genauer Stoffkenntnis erkennt man, dass man damit hereinfallen kann.

Ob arabische Zahlen oder römische Ziffern verwendet werden sollten, wird im Seminar zum AC-PR-I besprochen.

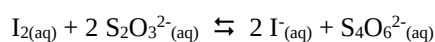
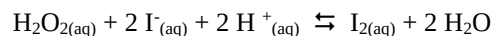
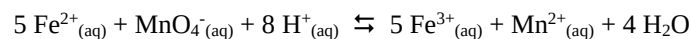
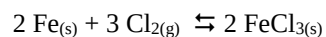
+1 -2 H ₂ O	+1 -1 H ₂ O ₂	+1 -1 Na ₂ O ₂	+4 -1 SeCl ₄	+8 -2 OsO ₄	+1 +6 -2 H ₂ SO ₄	+1 +5 -2 HNO ₃	+1 +1 +5 -2 KH ₂ PO ₄		
+1 +2 -2 Na ₂ S ₂ O ₃	+1 +2,5 -2 Na ₂ S ₄ O ₆	+1 -1/3 KI ₃	+1 -1/3 NaN ₃	+1 -2 N ₂ O	0 S ₈	0 P ₄	0 S ₆	0 N ₂	+2 -2 NO
+4 -2 NO ₂	+2 -1 OF ₂	+3 -1 FeCl ₃	+1 +7 -2 KMnO ₄	+1 +5 -2 KBrO ₃					

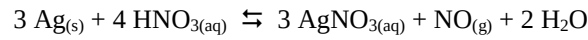
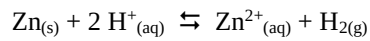
1.2. Versuchen Sie die folgenden Redoxgleichungen auszugleichen:



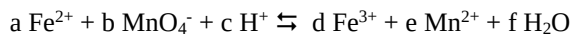
Die Vorgehensweise, „stelle zuerst die Elektronenbilanz auf, mache dann die Massenbilanz“ ist universell und funktioniert immer.

Die in den Büchern angebotenen Bilanzen mit Pfeilen und Elektronen funktionieren leider nur dann gut, wenn die Redoxgleichung einfach ist.



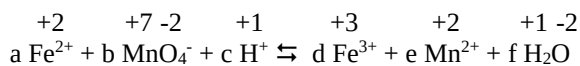


Ein Beispiel

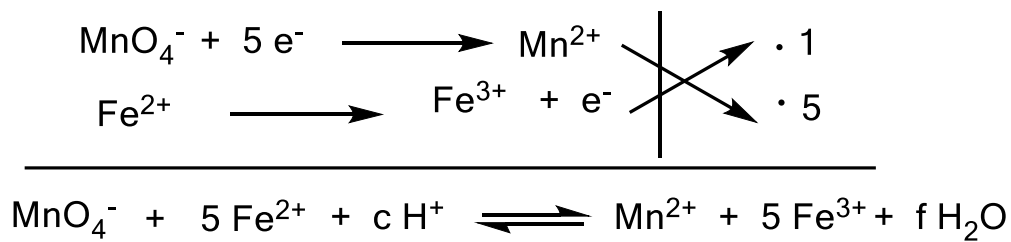


soll ausführlich erklärt werden.

Zuerst muss man die Oxidationsstufen der Edukte und Produkt bestimmen:



Man erkennt, dass nur Mn und Fe an der Redoxreaktion beteiligt sind. Dazu gibt es, wie so oft, noch eine Säure-Base-Reaktion.



Man muss sich keine Gedanken darüber machen, wo denn die O-Atome des Permanganats geblieben sind. Es geht nur um die Elektronenbilanz. Es wird über Kreuz multipliziert mit der Anzahl der ausgetauschten Elektronen.

Erst jetzt wird in einer Massenbilanz darüber entschieden, wie viele Protonen man benötigt, um das Wasser zu formen.



1.3. Welche der genannten Metalle können in Salzsäure oxidiert werden?

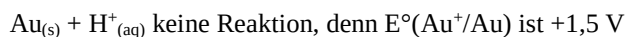
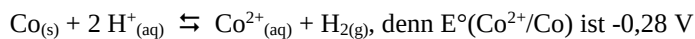
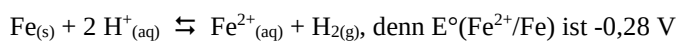
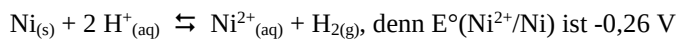
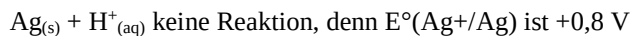
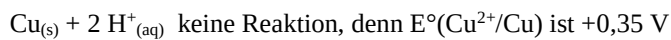
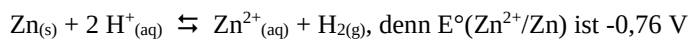
Zn, Cu, Ag, Ni, Fe, Co, Au (Reaktionsgleichungen?)

Metalle mit positivem Reduktionspotential nennt man **Edelmetalle**, solche mit negativem Reduktionspotential **unedle Metalle**.

Edelmetalle reagieren nicht mit Protonen. Die Protonen sind nicht in der Lage, solchen Metallen die Elektronen zu „entreißen“. E° ist > 0

Unedle Metalle reagieren mit Protonen. Diese „entreißen“ den Metallen die Elektronen. Dabei werden die Metalle zu ihren Kationen hochoxidiert, die Protonen zu Diwasserstoff reduziert. E° ist < 0

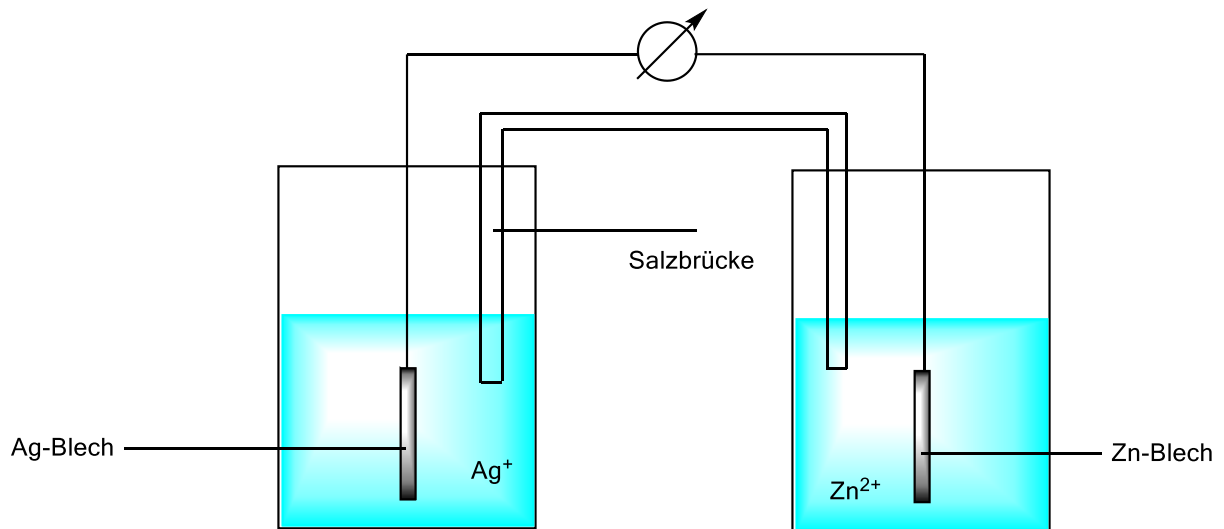
Wenn man also wissen will, ob eine Edelmetall oder ein unedles Metall vorliegt, muss man nur das Reduktionspotential anschauen.



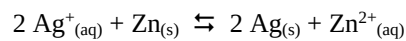
1.4. Sie wollen die Reaktion zwischen Silber(I)-Ionen und Zink in einer Batterie nutzen.

- Zeichnen Sie schematisch eine entsprechende Anordnung mit Halbzellen
- Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf
- Berechnen Sie die EMK, die Sie für Ihren Verbraucher (z.B. Glühlampen) abgreifen können, wenn Ihnen eine 0,15 molare Ag^+ -Lösung und eine 0,2 molare Zn^{2+} -Lösung zur Verfügung steht. Dazu bekommen Sie ein Zink- und ein Silberblech ($E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,799 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$).

a)



- b) Die Reaktionsgleichung wird exergonisch aufgestellt, d.h. die Reduktionspotentiale (s.o.) sind entscheidend für die Richtung der Reaktion.



c)

$$\begin{aligned} \text{EMK} = & E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{0,059}{2} \lg c^2_{\text{Ag}^+} \\ & - \left(E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \lg c_{\text{Zn}^{2+}} \right) \end{aligned}$$

Wer die Zahlen einsetzt, bekommt **1,534 V** heraus.