

# **Chemie für Studierende der Humanmedizin, Zahnheilkunde und Biologie/Lehramt**

Das folgende Skript ist **kein** Ersatz für eine Vorlesung,  
sondern gibt nur die wesentlichen Inhalte wieder,  
die in der Vorlesung behandelt werden.

von B. Neumüller

2022

# Inhaltsverzeichnis

|   | Seite |
|---|-------|
| <b>I. Allgemeine Chemie</b>   | 3     |
| a) Stoffgemische, Stofftrennung und der Molbegriff                        | 3     |
| b) Atombau  | 9     |
| c) Die Elektronenhülle in Atomen (Welle-Teilchen-Dualismus)               | 20    |
| d) Einfaches Modell der chemischen Bindung                                | 30    |
| e) Die kovalente Bindung  | 32    |
| $\alpha$ . Atomorbitale   | 32    |
| $\beta$ . Molekülorbitale   | 35    |
| $\gamma$ . VB-Methode (Hybridisierung)                                    | 43    |
| f) Das VSEPR-Konzept  | 47    |
| g) Schwache Wechselwirkungen  | 50    |
| <b>II. Säure-Base-Theorien</b>  | 55    |
| a) Brönsted-Theorie   | 55    |
| b) Lewis-Theorie  | 61    |
| <b>III. Komplex-Bildung als Beispiele für Lewis-Säure-Base-Reaktionen</b> | 64    |
| <b>IV. Magnetismus</b>  | 72    |
| <b>V. Heterogene Gleichgewichte</b>                                       | 73    |
| <b>VI. Thermodynamik der Lösung</b>                                       | 77    |
| <b>VII. Redox-Reaktionen</b>  | 81    |
| <b>Anhang Stoffchemie</b>   |       |
| <b>VIII. Sauerstoff</b>   | 89    |
| <b>IX. Stickstoff</b>   | 96    |
| <b>X. Kohlenstoff</b>   | 107   |
| <b>XI. Phosphor</b>   | 116   |
| <b>XII. Arsen</b>   | 119   |
| <b>XIII. Quecksilber</b>  | 121   |
| <b>XIV. Schwefel</b>  | 123   |
| <b>PSE</b>  | 129   |

# I. Allgemeine Chemie

## a) Stoffgemische, Stofftrennung und der Molbegriff

Die Materie setzt sich im makroskopischen Sinne aus heterogenen Stoffen (mehrere Phasen) und homogenen Stoffen (eine Phase) zusammen.

**Phase:** Teilbereich der Materie, der einheitlich (homogen) ist und eine Phasengrenze besitzt.

Bsp.: *Sand/Wasser:* zwei Phasen, eine feste und eine flüssige. Die Phasengrenze ist die Sandkornoberfläche.

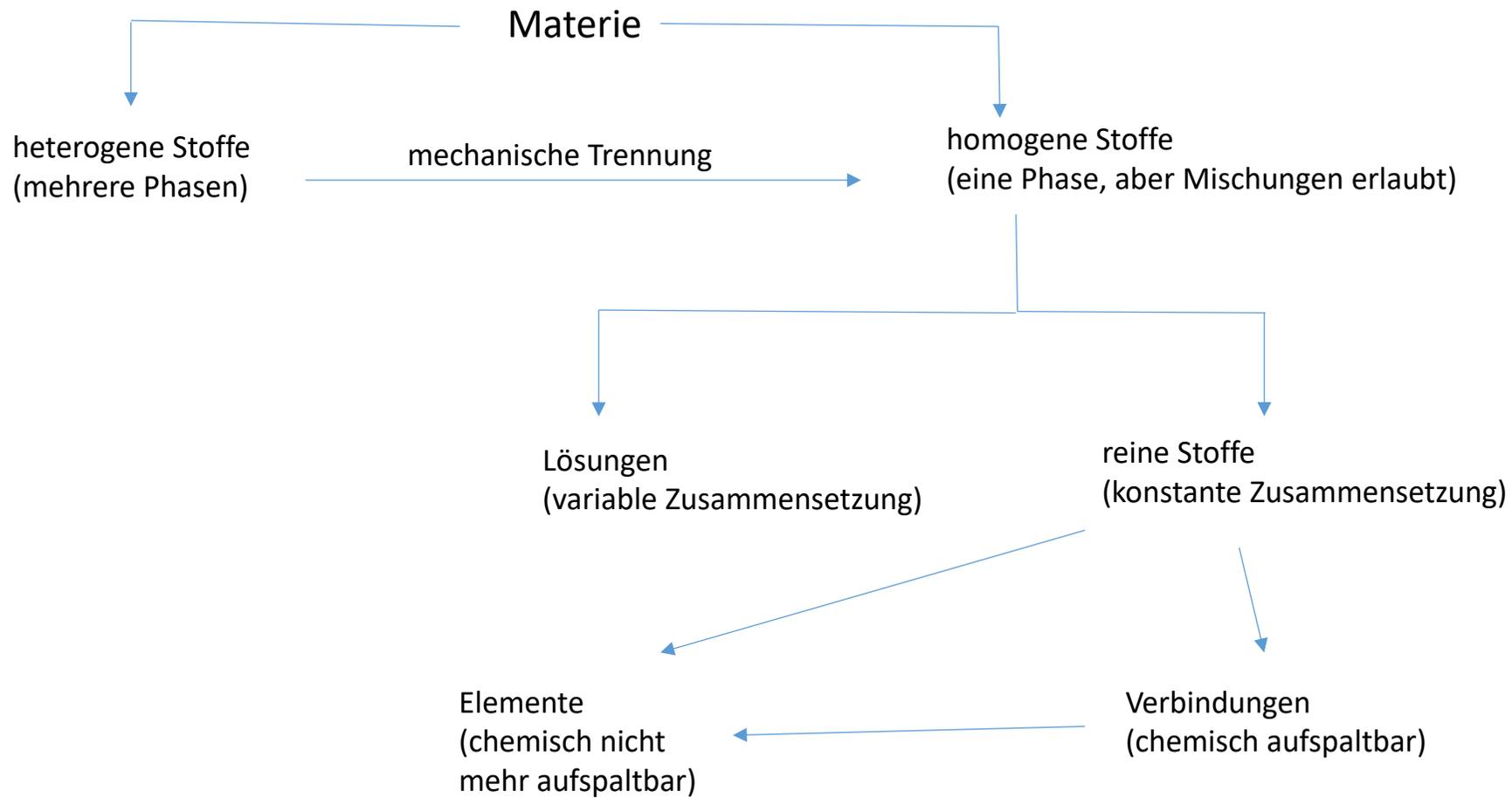
*Wasser/Luft:* zwei Phasen, eine flüssige und eine gasförmige. Die Phasengrenze ist die Wasseroberfläche.

*n-Hexan/Wasser:* zwei Phasen, eine flüssige und eine weitere flüssige. Die Flüssigkeiten bilden eine deutlich sichtbare Phasengrenze aus, die die beiden schlecht mischbaren Flüssigkeiten voneinander trennt.

*Sand/Wasser/Luft:* drei Phasen, eine feste, eine flüssige und eine gasförmige. Die Phasengrenzen sind die Sandkornoberfläche und die Wasseroberfläche.

Auf der nächsten Seite ist ein allgemeines Diagramm der Materie und ihrer Unterteilung dargestellt (Abb. 1).

## Zusammensetzung der Materie



Welche **heterogene Stoffe** (mehrere Phasen) gibt es?

1. fest/fest: Sand (verschiedene Mineralien)
2. fest/flüssig: Schlamm oder Suspension
3. flüssig/flüssig: Emulsion (z.B. Milch, Salatsauce)
4. flüssig/gasförmig: Schaum, Nebel, Aerosol
5. fest/gasförmig: Rauch, Aerosol

Welche **Trennverfahren** für **heterogene Stoffe** gibt es? Das heterogene Stoffgemisch ist angegeben (s.o.).

- *Sieben, Selektieren* (z.B. unter dem Mikroskop): 1
- *Sedimentation* (einfache Erdbeschleunigung) oder *Zentrifugieren* (Mehrfaches der Erdbeschleunigung): 2
- *Filtration*: 2, 5 und im industriellen Maßstab auch 4
- *Phasentrennung im Scheidetrichter*: 3 (eventuell muss die Emulsion erst gebrochen werden)

Welcher **Aggregatzustand** liegt bei **homogenen** Phasen vor?

| Mischung               | Aggregatzustand der homogenen Phase            | Name der Mischung (Beispiel)   |
|------------------------|--|--|
| fest/fest              | fest<br>(flüssig bei manchen Metallegierungen) | <i>Legierung</i>   |
| fest/flüssig/gasförmig | flüssig  | <i>Lösung</i>  |
| gasförmig/gasförmig    | gasförmig                                      | <i>Gas</i><br>(nicht erfasst werden hier Gase, die chemisch miteinander reagieren, z.B. $\text{HCl}_{(g)}$ und $\text{NH}_3_{(g)}$ , die das Salz $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ ergeben.) |

Welche **Trennverfahren** stehen zur Verfügung um Bestandteile von *Lösungen* zu isolieren?

- Destillation
- Sublimation
- Extraktion
- Osmose (Bsp. Dialyse)
- Chromatographie (in VL und PR der Organischen Chemie vorgestellt)
- Kristallisation (Salzgärten am Meer)

Für die Anwendung von Mischungen ist die **Teilchengröße** der Minoritätskomponente sehr oft entscheidend. Auch die **Teilchengröße** kann als Unterscheidungskriterium verwendet werden.

|   |  |   |                  |
|---|--|---|------------------|
| <b>Teilchengröße</b><br>(z.B. fest/flüssig) | > 100 nm<br>Suspension<br>Emulsion<br>Aerosol<br>(Minoritätskomponente ist sichtbar) | 100 ... 10 nm<br>kolloidale Lösung<br>(Lösung erscheint <i>optisch leer</i> .<br>Teilchen können aber mit dem Faraday-Tyndall-Effekt nachgewiesen werden) | < 3 nm<br>Lösung |
|---|--|---|------------------|

## Die chemische Reaktion und der Molbegriff



Welche grundsätzlichen Gesetze gibt es, die bei chemischen Reaktionen zu beachten sind?

### 1. Gesetz der Erhaltung der Masse (1785 Lavoisier)

$$m(\text{A}) + m(\text{B}) = m(\text{C}) \text{ für obige Reaktion}$$

z.B.

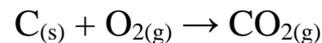


Die entstandene Energie würde nach Einstein die Masse verringern:

$$m = E/c^2 \approx 0$$

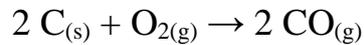
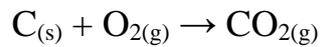
Aber die Massendifferenz ist so gering, dass sie mit den gängigen Mitteln des Chemikers nicht nachzuweisen ist. D.h., für den in einem einfachen chemischen Labor arbeitenden Chemiker gilt das Gesetz der Erhaltung der Masse.

### 2. Gesetz der konstanten Proportionen (1797 Proust)



Unter der Einschränkung, dass wir überall auf der Welt dasselbe Isotopenverhältnis vorliegen haben, wird für diese Reaktion immer dasselbe Massenverhältnis beobachtet.

### 3. Gesetz der multiplen Proportionen (1803 Dalton)



Unter der Einschränkung, dass wir überall auf der Welt dasselbe Isotopenverhältnis vorliegen haben, liegt immer ein ganzzahliges Massenverhältnis vor, auch wenn es für zwei Reaktanten mehrere Möglichkeiten gibt, zu reagieren.

Aus den Gesetzen **2** und **3** ist zu erkennen, dass in chemischen Reaktionen zuerst die **stöchiometrischen Faktoren** (die Zahl vor den Reaktionskomponenten; x, y und z s.u.) wichtig sind, bevor auf Massen umgerechnet werden kann.



Ist x, y oder z gleich 1, so haben wir es mit einem Mol eines Stoffes zu tun. Bei größeren Zahlen natürlich entsprechend mehr.

$$1 \text{ mol} \equiv 6,022 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen}$$

Das Mol wird auch als  $N_L$  oder  $N_A$ , Loschmidt'sche Zahl oder Avogadro-Konstante bezeichnet. Sie ist eine vom Menschen selbst gewählte Zahl und hat eine relative große Unsicherheit von  $10^{-8}$ , was auf die „Unsauberkeit“ selbst der reinsten Elementproben zurückzuführen ist.

Die Zahl ist deswegen so groß, weil die Atome so klein sind. Nur bei einer so hohen Teilchenzahl gelangt man in den Bereich von gut wägbaren Substanzmassen.

Die internationale Bezeichnung ist die Stoffmenge n, z.B.  $n = 1 \text{ mol}$ .

## b) Atombau

Atome bestehen aus

positiv-geladenem **Atomkern** und

negativ-geladener **Atomhülle**,

welche durch elektrostatische Wechselwirkungen (WW) zusammengehalten werden.

**Kerneigenschaften:** 99,95 - 99,98 % der gesamten Materie

Dichte:  $\rho \approx 10^{14} \text{ g/cm}^3$  oder  $10^{17} \text{ kg/m}^3$

Größe:  $\phi \approx 10^{-14}$  bis  $10^{-15} \text{ m}$

Atomdurchmesser:  $\phi \approx 10^{-10} \text{ m}$

D.h., der Kern hat Stecknadelkopfgröße, das Atom aber einen Durchmesser von ca.  $10^{-10} \text{ m}$ .

**Kernzusammensetzung:**

**Nucleonen**

| Name    | Abkürzung | Masse in g              | Ladung in e |
|---------|-----------|-------------------------|-------------|
| Proton  | p         | $1,6726 \cdot 10^{-24}$ | +1          |
| Neutron | n         | $1,6749 \cdot 10^{-24}$ | 0           |

Zahl der Protonen: *Ordnungszahl* oder *Kernladungszahl* Z

$\Sigma$  (Anzahl p + Anzahl n) = *Massenzahl* A

Der Zusammenhalt der Nucleonen wird durch die starke und schwache Kernwechselwirkung gewährleistet.

Ein Element kann Atome verschiedener Massenzahl  $A$  enthalten. Diese werden dann Isotope genannt. Entscheidend für den Charakter des Elements ist aber nur die Ordnungszahl.

Die Neutronen dienen quasi als „Klebstoff“, um die gleichsinnig geladenen Protonen zusammenzuhalten.

Die Isotope werden nach folgendem Formalismus beschrieben (E für Element):



Einige wichtige Isotope von Wasserstoff und Kohlenstoff sollen als Beispiele angeführt werden. Die Isotopen des Wasserstoffs sind so wichtig, dass sie Eigennamen und Eigensymbole führen. \* bedeutet hier radioaktiv.

|              |               |                |
|--------------|---------------|----------------|
| 1<br>H<br>1  | 2<br>H<br>1   | 3 *<br>H<br>1  |
|              | D (Deuterium) | T (Tritium)    |
| 12<br>C<br>6 | 13<br>C<br>6  | 14 *<br>C<br>6 |

Die Isotopen unterscheiden sich nur in der Anzahl der Neutronen.

Besonders interessant sind die *Isobare*, denn bei ihnen kann man deutlich erkennen, dass der Charakter eines Elements, unabhängig von der Anzahl der Neutronen, nur von der Ordnungszahl abhängt.

|                |                |
|----------------|----------------|
| 40<br>Ar<br>18 | 40<br>Ca<br>20 |
|----------------|----------------|

Das Argon-Isotop ist ein farbloses Gas, während das Calcium-Isotop ein silbergraues Metall ist.

Unten ist eine Tabelle mit den ersten 10 Elementen und deren *natürlicher* Isotope abgebildet.

Das **fett** unterlegte Isotop besitzt die höchste natürliche Häufigkeit. Geordnet sind die Isotope eines Elements nach ihrer natürlichen Häufigkeit. \* bedeutet wieder radioaktiv.

| Element     | Symbol | Ordnungszahl<br><b>Z</b> | relative Atom-<br>masse | Isotope<br><b>A</b> |
|-------------|--------|--------------------------|-------------------------|---------------------|
| Wasserstoff | H      | 1                        | 1,00797                 | <b>1</b> , 2, 3*    |
| Helium      | He     | 2                        | 4,0026                  | <b>4</b> , 3        |
| Lithium     | Li     | 3                        | 6,941                   | <b>7</b> , 6        |
| Beryllium   | Be     | 4                        | 9,01218                 | <b>9</b>            |
| Bor         | B      | 5                        | 10,811                  | <b>11</b> , 10      |
| Kohlenstoff | C      | 6                        | 12,0115                 | <b>12</b> , 13, 14* |
| Stickstoff  | N      | 7                        | 14,0067                 | <b>14</b> , 15      |
| Sauerstoff  | O      | 8                        | 15,9994                 | <b>16</b> , 18, 17  |
| Fluor       | F      | 9                        | 18,9984                 | <b>19</b>           |
| Neon        | Ne     | 10                       | 20,179                  | <b>20</b> , 22, 21  |

Bei schweren Elementen kann eine größere Anzahl von Isotopen auftreten. Zinn (Sn) hat z.B. 10 Isotope. Wie vielleicht aufgefallen ist, hat das Element Fluor, obwohl es ein *Reinelement* ist, also nur ein natürliches Isotop besitzt, trotzdem 18,9984 als relative Atommasse und nicht 19. Das entscheidende Wort hier ist **relativ**.

In einem Gedankenexperiment könnte man der Meinung sein, da heute die Massen von Elektronen, Protonen und Neutronen bekannt sind, die exakten Massen der Isotope einfach durch Summieren auszurechnen. Das gelingt nicht, da beim Zusammengehen vor allem der Nucleonen sehr viel Energie freigesetzt wird, die nach Einstein ( $E = mc^2$ ) einem merklichen Massenverlust entspricht, der aber von Isotop zu Isotop verschieden ist. Man muss sich also einen Bezugspunkt definieren, die sogenannte **atomare Masseneinheit u.**

Aus historischer Sicht waren die ersten Bezugspunkte:

Atommasse(H) = 1 von Dalton (1805). Diese Definition wird heute noch gerne von Biochemikern und Molekularbiologen verwendet, entspricht aber weder der IUPAC-Empfehlung noch der DIN-Norm.

Atommasse(O) = 16 von Stas (1865). Empfehlung s.o.

Atommasse( $^{12}_6\text{C}$ ) = 12 der IUPAC (1961).

Die Empfehlung der IUPAC (International Union of Pure and Applyed Chemistry) ist die heute einzig gültige. 1/12 des Kohlenstoff-Isotopes C-12 ist die **atomare Masseneinheit u**.

$$u = 1,66053 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Da sich alles darauf bezieht, können Reinelemente auch eine kleinere relative Atommasse besitzen, als es die Massenzahl A ausweist. Bei Reinelementen ist Z und A immer ungerade (Erklärung kommt aus der Kernphysik). Auch Beryllium (Be) ist keine Ausnahme, denn es gibt Spuren von instabilen Isotopen.

In der nächsten Tabelle sind die Reinelemente bis Bismut aufgeführt.

| Z  | Symbol          | Name      | Z  | Symbol          | Name      |
|----|-----------------|-----------|----|-----------------|-----------|
| 4  | Be <sup>#</sup> | Beryllium | 41 | Nb              | Niob      |
| 9  | F               | Fluor     | 45 | Rh              | Rhodium   |
| 11 | Na              | Natrium   | 53 | I               | Iod       |
| 13 | Al              | Aluminium | 55 | Cs              | Cäsium    |
| 15 | P               | Phosphor  | 59 | Pr              | Praseodym |
| 21 | Sc              | Scandium  | 65 | Tb              | Terbium   |
| 25 | Mn              | Mangan    | 67 | Ho              | Holmium   |
| 27 | Co              | Cobalt    | 69 | Tm              | Thulium   |
| 33 | As              | Arsen     | 79 | Au              | Gold      |
| 39 | Y               | Yttrium   | 83 | Bi <sup>*</sup> | Bismut    |

<sup>#</sup> Spuren instabiler Nuclide vorhanden. \* Radioaktiv.

### Atomhülle:

Elektron, e oder e<sup>-</sup>

Gesamtmasse der Elektronen: 0,02 - 0,05 % der Atommasse.

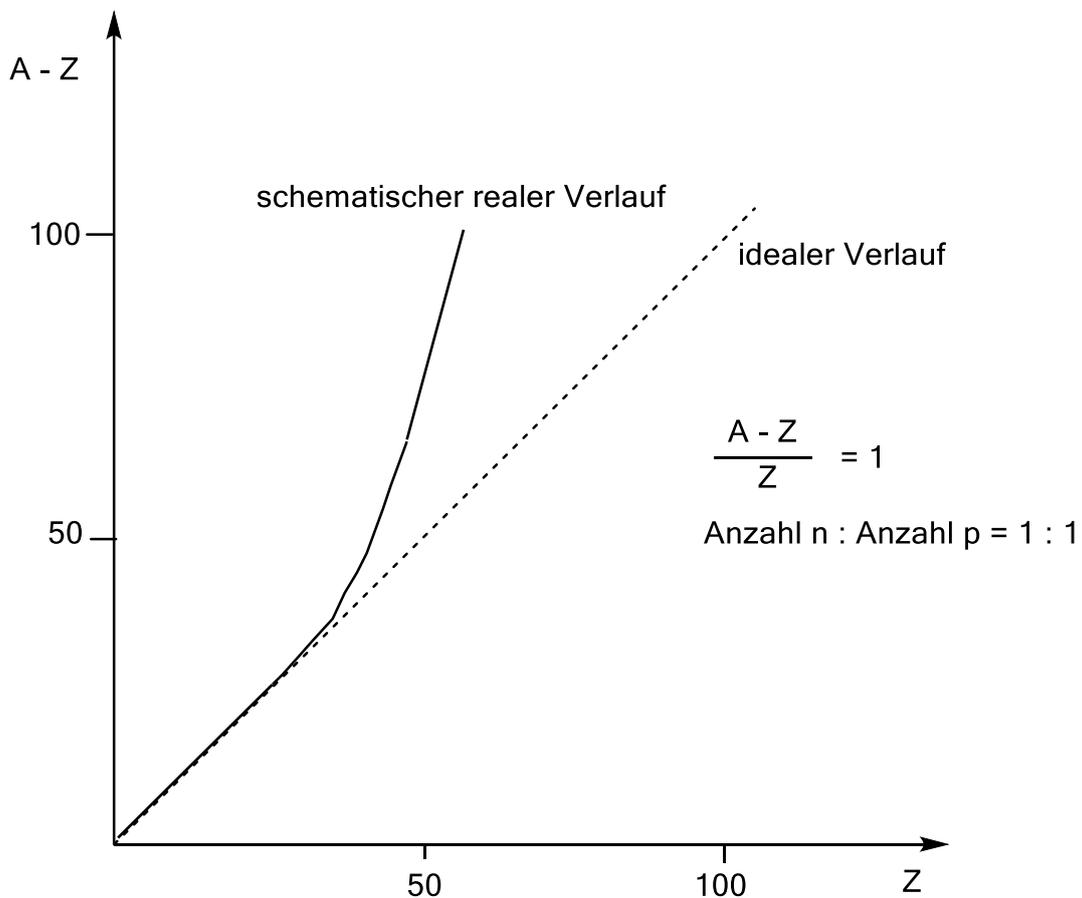
Dichte der Atomhülle:  $2 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ .

Masse des Elektrons:  $0,9 \cdot 10^{-27} \text{ g}$  entspricht 1/1835 m(p).

## Natürliche Radioaktivität

Man könnte meinen, dass die Zugabe eines Neutrons bei der Addition eines Protons zum Kern genügt, um diesen zu stabilisieren. Aus Abb. 2 ist zu entnehmen, dass dies nur bis zu einem gewissen Grad verwirklicht werden kann. Dann müssen immer mehr Neutronen zur Stabilisierung herangezogen werden. Ab einem Punkt genügt dies aber nicht mehr und alle Isotope eines Elementes werden **radioaktiv**.

### Stabilitätsgrenze bei den Elementen



**Abbildung 2:** Idealer Verlauf des Aufbau des Kerns (gestrichelt) und realer Verlauf (ausgezogen; nur schematisch).

Bis vor wenigen Jahren galt als Stabilitätsgrenze das Bismut-Isotop

$^{209}_{83}\text{Bi}$

Bi, das aber als ebenfalls radioaktiv erkannt wurde, allerdings mit einer Halbwertszeit von  $\tau_{1/2} \approx 10^{19}$  a, was es zu einem sehr schwachen  $\alpha$ -Strahler macht.

Das ist insofern interessant, da das  $\text{Bi}(\text{O})\text{NO}_3$ , das Bismutylnitrat, als Reisemedizin gegen „Montezumas Rache“ weiterhin eingesetzt wird. Dazu ist die sogenannte „Wismutmahlzeit“, ein Brei der Bismutylsalze enthält, eine Alternative zum viel häufiger verwendeten  $\text{BaSO}_4$  als Röntgenkontrastmittel. Damit kann der Magen-Darm-Trakt sowie die Speiseröhre röntgenographisch untersucht werden. Bismutylsalze spielen auch als Begleitstoffe bei der Therapie des bakteriell verursachten Magengeschwürs eine Rolle.

Heute gilt das Blei-Isotop  $^{208}_{82}\text{Pb}$  als Stabilitätsgrenze.

Heute gilt das Blei-Isotop

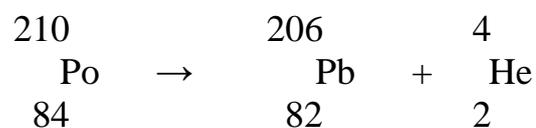
$^{208}_{82}\text{Pb}$  als Stabilitätsgrenze.

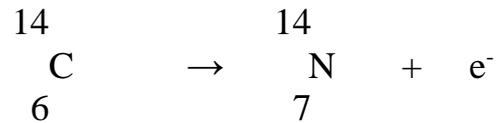
Folgende Arten der natürlichen Radioaktivität können beobachtet werden:

a) Abspaltung eines Heliumkerns:  **$\alpha$ -Strahlung**

$\alpha$ -Teilchen:  $^{4}_{2}\text{He}^{2+}$  oder häufig vereinfacht  $^4_2\text{He}$ .

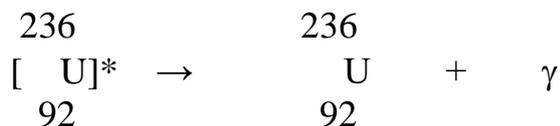
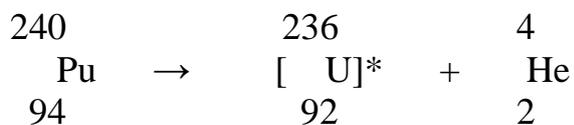
Die vereinfachte Schreibweise ist nicht falsch, denn der zweifach positiv geladene Heliumkern reißt direkt nach dem Austritt aus dem Mutterkern zwei Elektronen aus der unmittelbaren Umgebung an sich, wirkt also **ionisierend**.



b) Abspaltung eines Elektrons  $e^-$ :  **$\beta^-$ -Strahlung**

Um eine Abgrenzung gegenüber dem Positron ( $\beta^+$ ) zu haben wird auch häufig genauer von  $\beta^-$ -Strahlung gesprochen. In der oben gezeigten Zerfallsreaktion wird ein Neutron in ein Proton und ein Elektron verwandelt. Daher bleibt A gleich, während Z um eins zunimmt (in den gezeigten Zerfallsreaktionen wird vereinfacht nicht auf Neutrinos eingegangen).

Es wurde vorgeschlagen, das Elektron „Negatron“ zu nennen, doch hat sich die historische Bezeichnung durchgesetzt.

c) Elektromagnetische Strahlung:  **$\gamma$ -Strahlung**

\* und [] um das Uranisotop sollen andeuten, dass es sich um einen kurzlebigen, stark energiereichen **kernangeregten** Zustand handelt, der unter Aussendung von Gamma-Quanten in den Grundzustand zurückfällt (relaxiert).

Unter den nicht-natürlichen Strahlern sind medizinisch besonders die Positronen-Strahler ( $\beta^+$ ) interessant, da eine Anwendung in der Positronen-Emissions-Tomographie (PET) denkbar ist. Natürliche Positronenstrahler sind auf kleine Isotopenspuren beschränkt, so dass alle zur

Anwendung kommenden Isotope in Beschleunigern hergestellt werden müssen (heute zumeist in einem Zyklotron).

Typische Isotope sind

|    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|
| 11 | 13 | 15 | 18 | 30 |
| C  | N  | O  | F  | P  |
| 6  | 7  | 8  | 9  | 15 |

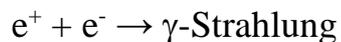
Für das Phosphor-Isotop ist die Reaktion abgebildet:



Das Phosphor-Isotop hat, vereinfacht ausgedrückt, zu viele Protonen. Ein Proton verwandelt sich in ein Neutron unter gleichzeitigem Ausstoß eines Positrons. Daher ändert sich A nicht, aber Z sinkt von 15 auf 14.

Was aber macht den Reiz des Positronen-Ausstoßes aus?

Das Positron (Antimaterie) reagiert sofort mit einem „Negatron“ (Elektron aus Umgebung) in einer sogenannten *Paarvernichtung* unter Aussendung von Gamma-Quanten, die dann detektiert werden können.



Die PET ist aber ausschließlich für diagnostische Zwecke in der Anwendung.

## Anwendung von Radionucliden in der Medizin

- Zumeist in der Diagnostik von Entzündungen und Tumoren.
- Zeitliche Auflösung von Lebensfunktionen (siehe PET).

131

$^{131}_{53}\text{I}$  ( $\tau_{1/2} \approx 8 \text{ d}$ ): für Schilddrüsen-Untersuchungen als Iodid verabreicht ( $\beta^-$ ,  $\gamma$ ).

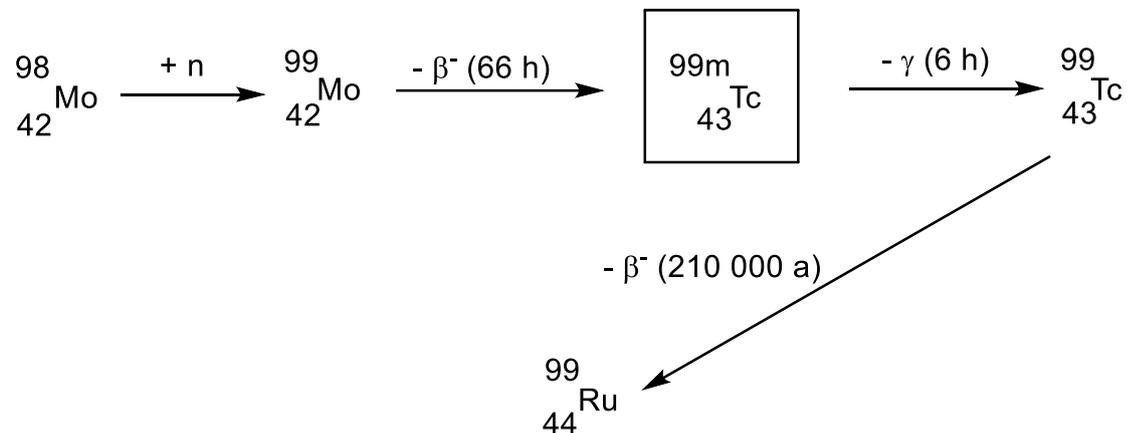
67

$^{67}_{31}\text{Ga}$  ( $\tau_{1/2} \approx 78 \text{ h}$ ): Lokalisierung von Entzündungsherden; als hydrolysierender Citratkomplex ( $\gamma$ ).

99m

$^{99\text{m}}_{43}\text{Tc}$  ( $\tau_{1/2} \approx 6 \text{ h}$ ): Schilddrüsen-Untersuchungen; als  $\text{TcO}_4^-$  verabreicht ( $\gamma$ ).

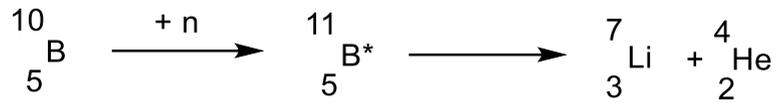
Für das Tc-Isotop wurden schon viele Komplexe synthetisiert, die einen zielgerichteteren Einsatz für bestimmte Organe erlauben würden. Man arbeitet hierbei mit Mo-Komplexen (nicht radioaktiv; relativ ungiftig); im Beschleuniger wird aus Mo das Tc.



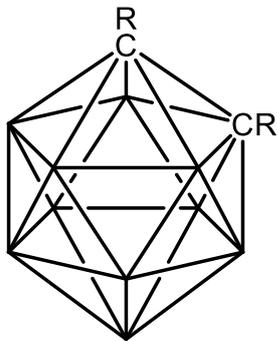
m bei 99m zeigt hier den kernangeregten Zustand an.

Eine der Möglichkeiten, einen Tumor durch Nuclid-Chemie direkt zu zerstören, ist die Boron Neutron Capture Therapy (BNCT). Hier wird eine Verbindung mit vielen Bor-Atomen (größere Wirkung) möglichst im Tumor direkt mit Neutronen beschossen. Dazu müssen die

Verbindungen, oft modifizierte Carborane des Typs  $(RC)_2(BH)_{10}$  (R ist ein organischer Rest), wenn möglich, nur das Bor-10-Isotop enthalten, denn nur dieses Isotop zerfällt nach Neutroneneinfang in der gewünschten Weise.



$(RC)_2(BH)_{10}$  besitzt Ikosaeder-artige Anordnung der zwölf Gerüstatome (10 Ecken werden von B-H-Einheiten besetzt)



Die Wirkung ist auf Grund der Masse der Heliumkerne sehr effektiv. Praktisch jeder Zerfall wirkt so zerstörerisch auf die Tumorzelle.

## **c) Die Elektronenhülle in Atomen**

### **(Welle-Teilchen-Dualismus)**

Ende des 19. Jhr. bis in den Anfang des 20. Jhr. haben Naturwissenschaftler viele Experimente unternommen, um die Natur von mikroskopisch kleinen Teilchen wie Atomen, Bestandteile von Atomen oder dem Licht zu erkunden.

Sehr schnell konnten zwei prinzipiell verschiedene Charakteristika von mikroskopisch kleinen Teilchen oder dem Licht (das ja nach Planck und Einstein ebenfalls Korpuskeleigenschaften besitzt) herausgearbeitet werden:

I) Mikroskopisch kleine Teilchen verhalten sich auch wie Korpuskeln (Teilchen)

(z.B. äußerer photoelektrischer Effekt).

II) Mikroskopisch kleine Teilchen verhalten sich wie Wellen

(z.B. Lichtbeugung am Spalt, Elektronen im Elektronenmikroskop).

Es stellte sich heraus, dass mikroskopisch kleine Teilchen immer beides sind, Welle und Teilchen. Diese „zwei Seiten einer Medaille“ sind mit dem „gesunden Menschenverstand“ nicht zu erfassen, da wir nur Erfahrungen aus der makroskopischen Welt besitzen.

Es hängt nun immer vom Experiment ab, welche Natur, I oder II, zum Vorschein kommt.

Eine herausragende Erkenntnis dieser Experimente war, dass mikroskopisch kleine Teilchen nach de Broglie (1924) als „Materiewellen“ aufgefasst werden können, denen eine Wellenlänge zugewiesen werden kann.

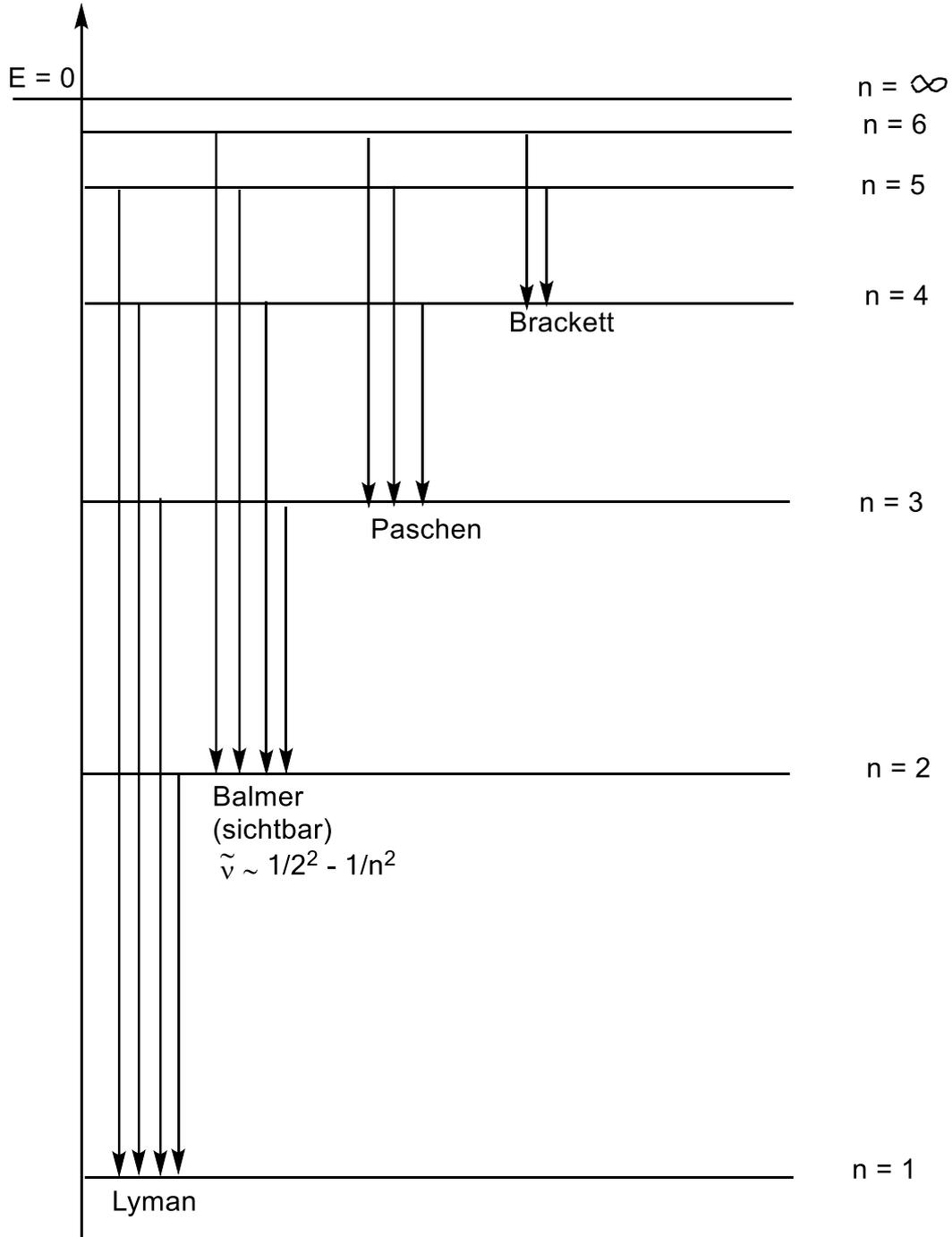
$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

$\lambda$  Wellenlänge  
 $h$  Planck'sches Wirkumsquantum  
 $m$  Masse  
 $v$  Geschwindigkeit (bei Photonen  $c$ )

So besitzt ein Photon **roten** Lichts ( $\lambda = 700 \text{ nm}$ ) eine Masse von  $3,16 \cdot 10^{-33} \text{ g}$  (bei  $v = c$ ; aber keine Ruhemasse;  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit).

Es benötigte viele Experimente, um zu der Einsicht zu gelangen, dass eine korpuskulare Beschreibung des Elektrons im Einflussbereich des Kerns nicht zum Ziel führt. Als Beispiel sei hier das Bohr'sche Atommodell genannt, das in den Bohr'schen Postulaten mündete. Sie konnten nur konstatieren, wie sich das Elektron nach Ansicht von Bohr um den Kern bewegt, aber nicht erklären, warum das so war.

Es war z.B. schon aus dem 19. Jh. bekannt, dass im Emissionsspektrum des Wasserstoffs nur ganz bestimmte Linien auftauchten (siehe Abb. 3).



**Abbildung 3:** Linien des Emissionsspektrums des Wasserstoffs. Die Namen sind die der Entdecker der entsprechenden Serie. Die Balmer-Serie ist im sichtbaren Bereich des Lichts (Erklärung der Gesetzmäßigkeit s.u.).

Das Elektron des Wasserstoffs wird thermisch angeregt. Ist die Anregungsenergie zu hoch, wird das Elektron aus dem Anziehungsbereich des Kerns entfernt ( $n = \infty$ ;  $E = 0$ ). Im Anziehungsbereich des Kerns fallen die Elektronen auf definierte Energiezustände zurück. Die freiwerdende Energie wird als Licht abgegeben. Die Länge eines Pfeils ist direkt proportional zur Energie des ausgesandten Lichts.

$$E = h \cdot \nu \quad \nu = c/\lambda \quad \tilde{\nu} = 1/\lambda$$

$h$  = Plank'sches Wirkungsquantum  
 $\nu$  = Frequenz  
 $\lambda$  = Wellenlänge  
 $c$  = Lichtgeschwindigkeit  
 $\tilde{\nu}$  = Wellenzahl

damit ist  $E \sim \tilde{\nu}$ .

Es war schon bekannt, dass  $\tilde{\nu} \sim (1/2^2 - 1/n^2)$  war, nur konnte  $n$  nicht gedeutet werden.

Bohr hat nun in seinem Ansatz die elektrostatische Anziehung des Kerns auf das Elektron mit der Zentrifugalkraft gleichgesetzt. Er stellte fest, dass der Drehimpuls des Elektrons auf seiner Bahn der folgenden Beziehung entspricht:

$$m_e \cdot v_e \cdot r = n \cdot h/2\pi$$

$m_e$  = Masse des Elektrons  
 $v_e$  = Bahngeschwindigkeit des Elektrons  
 $r$  = Radius der Bahn  
 $n$  = ganze positive Zahl

Der Ansatz hat mehrere Probleme:

- 1) Woher kommt  $n$ ?
- 2) Bewegte elektrische Ladung in einem elektrischen Feld gibt Strahlung ab, verliert also Energie. Das Elektron müsste nach einiger Zeit in den Kern fallen. Das wird nicht beobachtet.
- 3) Der oben gezeigte Ansatz über ein Kräftegleichgewicht müsste nahezu jede Bahn erlauben. Ein Kontinuum an Linien wäre die Folge. Beobachtet werden aber nur einzelne Linien, die wiederum etwas mit  $n$  zu tun haben.

Der Gordische Knoten konnte erst durchschlagen werden, als Schrödinger und Heisenberg das Elektron im Einflussbereich des Kerns als **dreidimensionale stehende Welle** deuteten und entsprechende mathematische Ansätze entwickelten.

Dabei werden die kinetische und potentielle Energie des Elektrons erfasst und es wird versucht, die daraus entwickelten nicht geschlossen lösbaren Differentialgleichungen zu lösen. Die Schrödingergleichung steckt im sogenannten Hamilton-Operator  $\hat{H}$  und es gilt:

$$\hat{H} \cdot \psi = E \cdot \psi$$

$\psi$  sind die Eigenvektoren, sie entsprechen den Lösungsfunktionen und  $E$  sind die Eigenwerte, die wiederum den Energien des Elektrons entsprechen. Eine Lösungsfunktion  $\psi$  kann nur erhalten werden, wenn ganz bestimmte Zahlen, die Quantenzahlen, mit in Betracht gezogen werden. Daher sind die Differentialgleichungen nicht geschlossen lösbar, sondern nur für bestimmte Zahlen, eben die Quantenzahlen. Das war der Sieg der Quantenmechanik, denn durch die Anwendung der Quantenzahlen waren nur bestimmte Lösungen und damit bestimmte Energien möglich, was sich auch in den Linienspektren der Elemente (siehe Abb. 3) offenbart.

Das **Wasserstoffatom-Problem** (ein Proton, ein Elektron) war so **exakt lösbar**. Treten mehrere Protonen und Elektronen auf (schwerere Atome als Wasserstoff), ist das jeweilige Problem nicht mehr exakt lösbar (wichtiger Gesichtspunkt: Korrelationen (Wechselwirkungen) zwischen Elektronen). Es gibt aber heute sehr gute Näherungslösungen.

**Welche Quantenzahlen gibt es und welche Bedeutung haben sie?**

- n**     *Hauptquantenzahl* (ist verknüpft mit dem Radialabstand des Elektrons)  
 Sie charakterisiert die jeweilige „Schale“, 1, 2, 3 ... (früher K, L, M, ...)
- l**     *Nebenquantenzahl* oder *Drehimpulsquantenzahl* (ist verknüpft mit dem Bahndrehimpuls des Elektrons).
- m**     *Magnetische Quantenzahl* (ist verknüpft mit der räumlichen Ausrichtung des Bahndrehimpulses).
- s**     *Spinquantenzahl* (ist verknüpft mit dem Eigendrehimpuls des Elektrons).

Die möglichen Quantenzahlen:

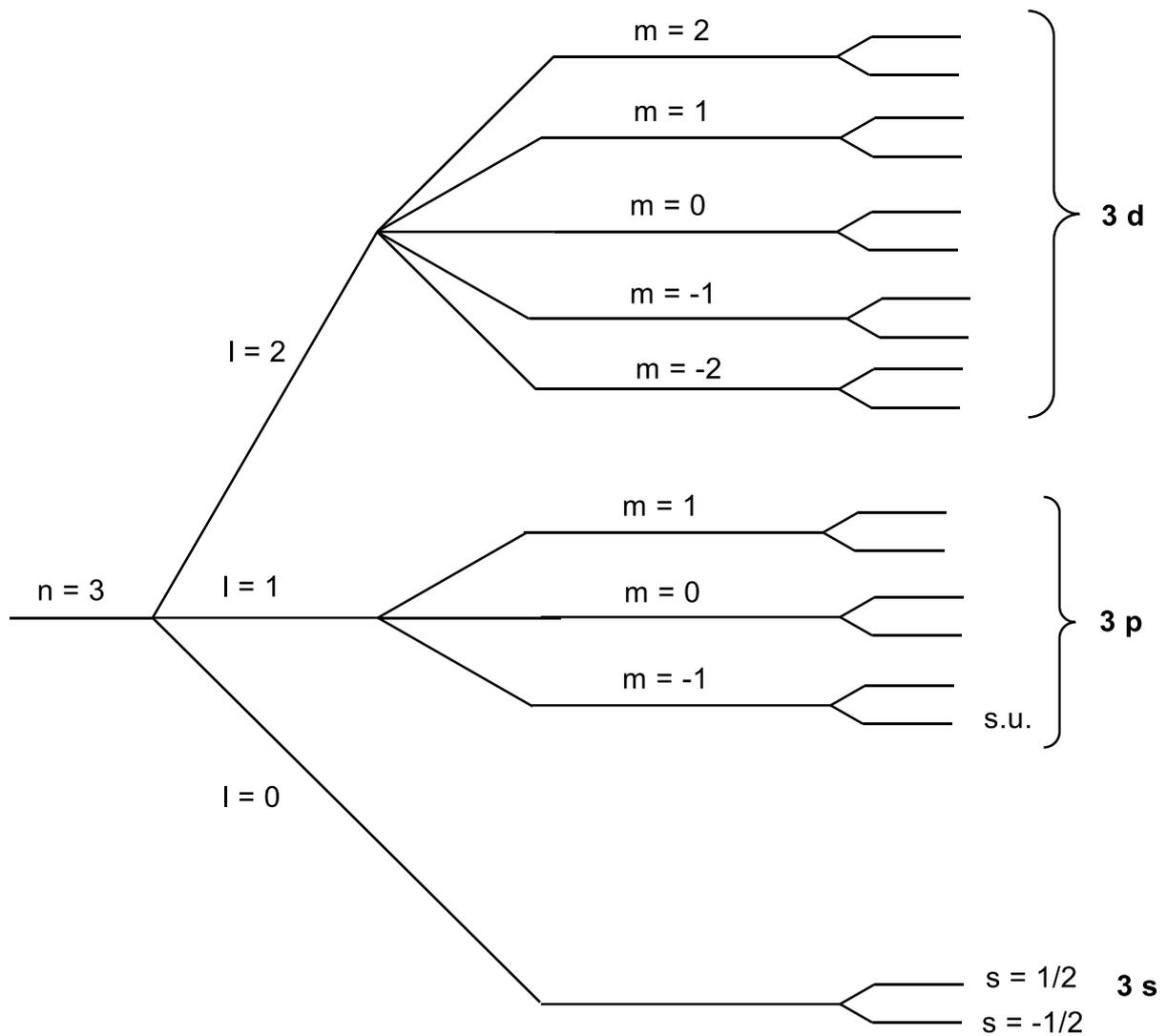
$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$m = -l, \dots, 0, +l$$

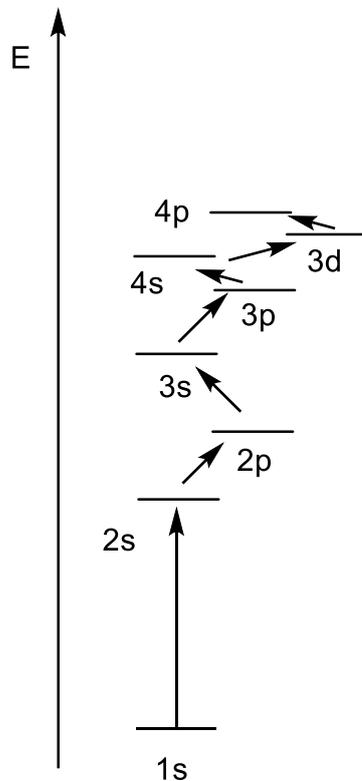
$$s = \pm 1/2$$

In der Abb. 4 ist für das Beispiel  $n = 3$  das Set der Quantenzahlen aufgeführt.



**Abbildung 4:** Anzahl der Quantenzustände für  $n = 3$ . Es gibt **ein** 3s-Orbital, **drei** 3p-Orbitale und **fünf** 3d-Orbitale. Insgesamt können  **$2n^2$**  Elektronen eingebaut werden.

In Abb. 5 sehen Sie nun die Besetzung in ihrer energetischen Abfolge bis zu den 4p-Orbitalen. Sie gilt für neutrale Atome.



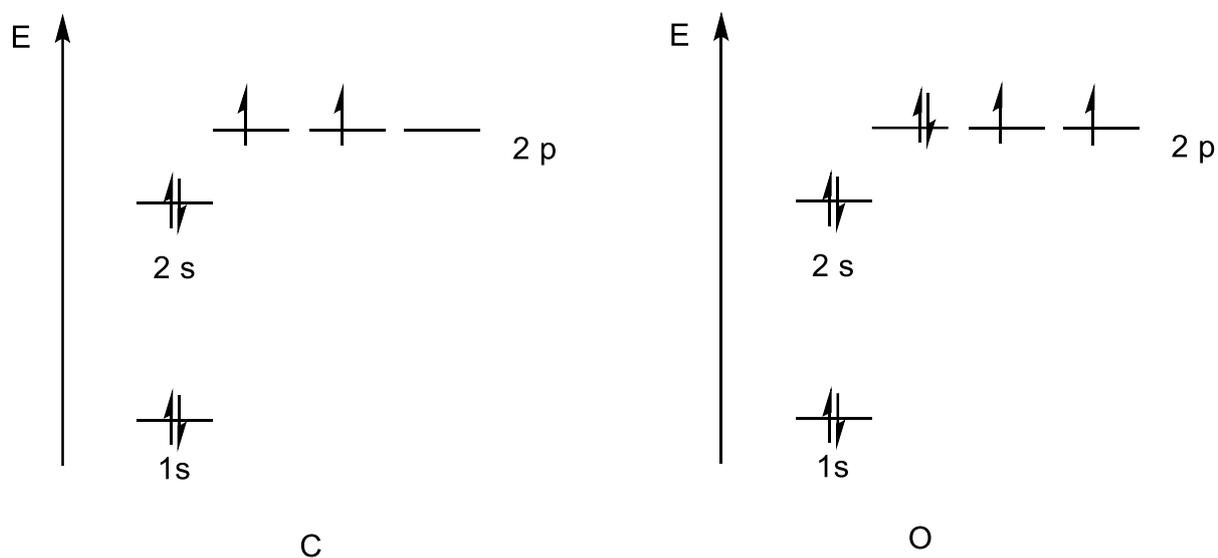
**Abbildung 5:** Energetische Besetzung der Orbitale. Gezeigt ist die Besetzung bis zu den 4p-Orbitalen. Entartete (energiegleiche) Sets von Orbitalen sind zusammengefasst.

Besetzt werden die Orbitale, denn dabei handelt es sich bei den Energieniveaus in Abb. 4 und Abb. 5 nach dem **Pauli-Prinzip** und der **Hund'schen Regel**.

Das **Pauli-Prinzip** bedeutet, dass kein Elektron einem anderen Elektron in allen vier Quantenzahlen gleichen darf. Daher passen nur zwei Elektronen in ein Orbital, da dabei die letzte Unterscheidungsmöglichkeit  $s = +/-1/2$  ausgenutzt wird.

Die Hund'sche Regel besagt, dass man bei der Besetzung energiegleicher Orbitale zuerst jedes Orbital nur einmal besetzt, bevor die Zweitbesetzung der Orbitale erfolgt. Grund dafür

ist zum größten Teil einfach die elektrostatische Abstoßung der Elektronen untereinander. In Abb. 6 sind zwei Beispiele, nämlich C und O wiedergegeben.



**Abbildung 6:** Besetzung der Orbitale von C und O nach dem Pauli-Prinzip und der Hund'schen Regel.

Man erkennt an Abb. 6 auch die Edelgasregel. Erst beim Ne sind die Valenzorbitale mit 8 Elektronen gefüllt. Die Oktett-Regel für ein Element der 2. Periode würde erfüllt.

Bevor eine genauere Betrachtung der Orbitale und den Möglichkeiten der Kombination von Atomorbitalen (AO) zu Molekülorbitalen (MO) erfolgt, soll zuerst eine einfache Beschreibung der chemischen Bindung und deren Folgen erfolgen.

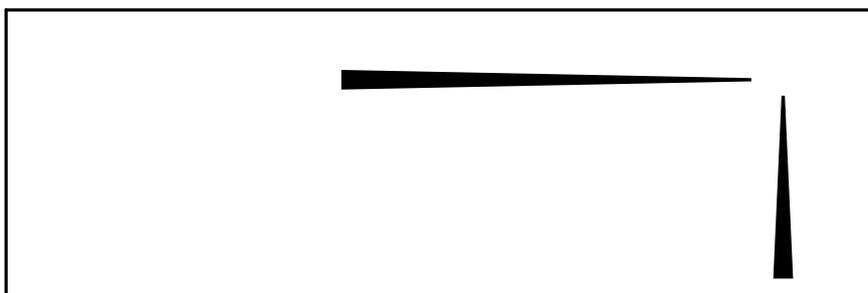
Dazu werden zuerst die groben Tendenzen der **Atomradien** und der **Elektronegativität** im Periodensystem aufgezeigt (Abb. 7). Die **Elektronegativität** ist die Fähigkeit eines Atoms das Bindungselektronenpaar, an dessen Bindung es beteiligt ist, zu sich zu ziehen. Man spricht von der Polarisierung der Bindung. Als Beispiel sei das HCl-Molekül gezeigt.



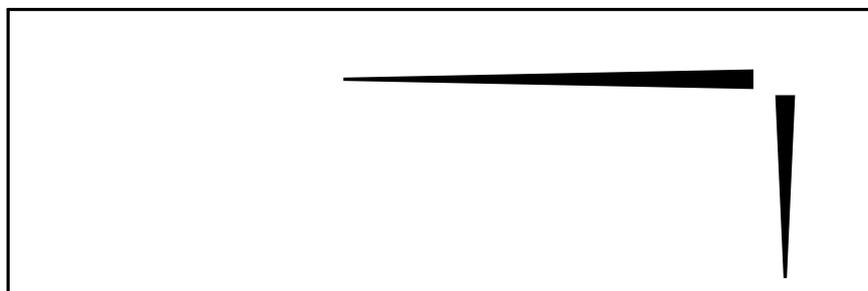
Die Partialladungen  $\delta+$  und  $\delta-$  sollen die Polarisierung der Bindung verdeutlichen.

## Periodensystem

Atomradien



Elektronegativität



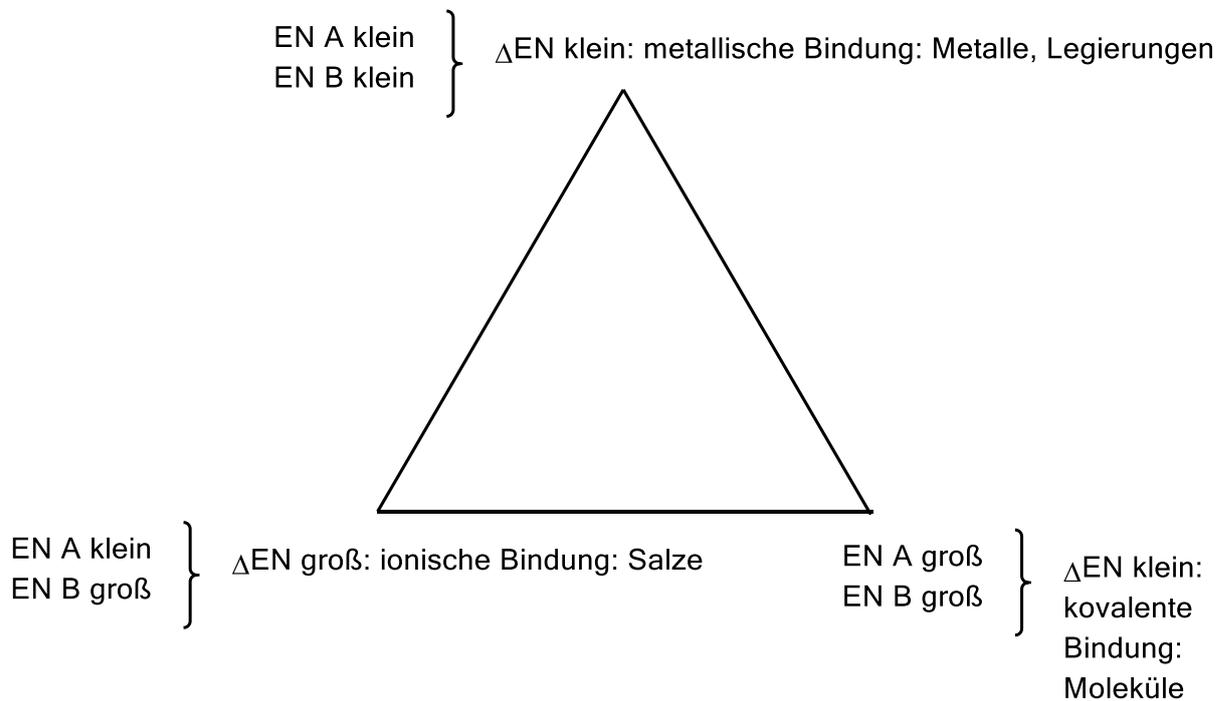
**Abbildung 7:** Grober Verlauf der Atomradien und Elektronegativitäten im Periodensystem.

Die **Atomradien** nehmen mit zunehmender Ordnungszahl innerhalb einer Periode ab, da bei Zufügung eines neuen Protons die neue Kernladung von den vorhandenen Elektronen nicht mehr so effektiv abgeschirmt werden kann. Die sogenannte effektive Kernladung, also die tatsächlich wirksame Kernladung, steigt und die Elektronenhülle wird näher an den Kern herangezogen. Der Atomradius schrumpft. Innerhalb der Gruppe dagegen kommt mit jeder Periode eine komplette neue Schale hinzu. Der Atomradius steigt.

Das **elektronegativste** Element ist laut Abb. 7 das Fluor (rechts oben), während das Cäsium unter den gebräuchlichen Elementen das elektropositivste ist (links unten).

## d) Einfaches Modell der chemischen Bindung

Gegeben sei die fiktive Verbindung AB.



**Abbildung 8:** Einfaches Modell des Charakters der chemischen Bindung definiert durch Elektronegativitätsdifferenzen ( $\Delta EN$ ).

In Abb. 8 wird für ein großes  $\Delta EN$  die ionische Bindung angegeben. Dabei gilt als Faustregel ein  $\Delta EN$ -Wert von ca. 1,7, damit Ionen erwartet werden können.

So sind einfache, auch für die Schule brauchbare Erklärungsansätze, möglich.

**I) Die metallische Bindung**

- a) Elektronengasmodell, wobei die Leitfähigkeit  $L \sim 1/T$  ist (Bilder in der VL).
- b) Genauer Ansatz über MO-Theorie (Fachwissenschaft).

**II) Ionische Bindung**

Ionen verhalten sich wie Punktladungen und bilden kugelförmiges, elektrostatisches Feld aus. Es werden durch Anlagerung der gegensätzlich geladenen Ionen die Salzstrukturen („Salzgitter“) ausgebildet. In der Schule wird das rein phänomenologische Modell einer 3-d-Kugel-Stab-Anordnung („Gitter“) vorgestellt (z.B. NaCl).

**III) Die kovalente Bindung**

Anwendung der MO-Theorie.

## e) Die kovalente Bindung

### $\alpha$ . Atomorbitale

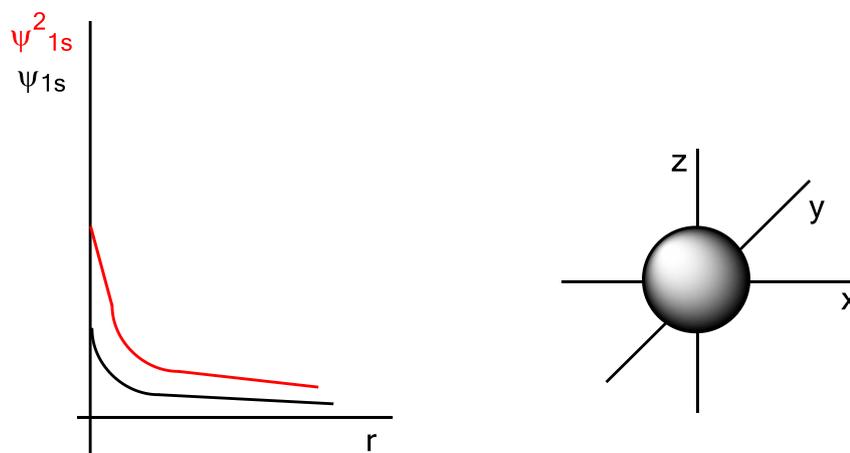
Um die kovalente Bindung zu verstehen, muss man sich zuerst eine Vorstellung der Atomorbitale (AO) machen. Diese werden dann im sogenannten MO-Ansatz zu Molekülorbitalen (MO) kombiniert.

Die aus der Schrödingergleichung entwickelten Wellenfunktionen  $\psi$  sind nicht direkt sichtbar, wohl aber die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\psi^2$ . In den nachfolgenden Abbildungen soll versucht werden, in schematischen Graphen der Zusammenhang zwischen der Funktion  $\psi$ , der Wahrscheinlichkeitsdichte  $\psi^2$  und einer dreidimensionalen Darstellung des Atomorbitals zu verdeutlichen.

Zuerst soll das 1s-Orbital gezeigt werden. Eine vereinfachte Wellenfunktion wäre

$$\psi_{1s}(r) = c \cdot e^{-ar^2}$$

wobei in  $c$  und  $a$  Naturkonstanten und feste Zahlen erfasst sind. In Abb. 9 sehen Sie  $\psi$ ,  $\psi^2$  und die räumliche Darstellung des 1s-Orbitals. Da  $\psi^2$  sich der  $r$ -Achse nur asymptotisch nähert, ist die räumliche Darstellung in Lehrbüchern meist bei 90 % von  $\psi^2$  geschnitten.

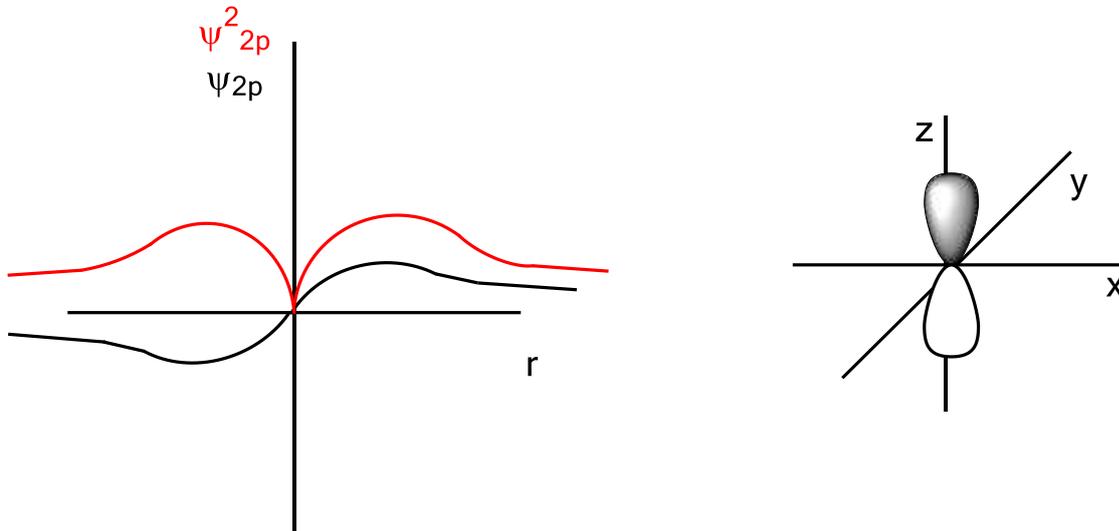


**Abbildung 9:** Das 1s-Orbital.

Als nächstes Orbital wird das  $2p_z$ -Orbital eingeführt. Die vereinfachte Wellenfunktion ist:

$$\psi_{2p_z}(r) = r \cdot c \cdot e^{-ar^2}$$

In Abb. 10 ist wieder  $\psi$ ,  $\psi^2$  und die räumliche Darstellung des  $2p_z$ -Orbitals dargestellt.

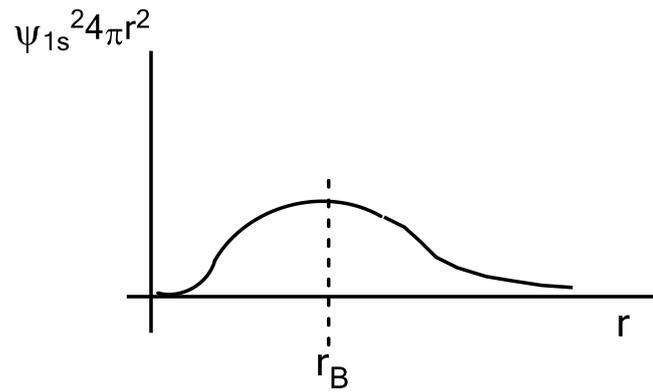


**Abbildung 10:** Das  $2p_z$ -Orbital.

Man erkennt in Abb. 10, dass p-Orbitale am Ursprung keine Elektronendichte besitzen. Die Kombination aus  $2p_x$ ,  $2p_y$  und  $2p_z$  (alle drei Raumrichtungen) ergibt wieder eine kugelförmige Ladungsverteilung. In der VL werden noch das  $2s$ -Orbital und die  $3d$ -Orbitale vorgestellt.

Des Weiteren ist in Abb. 10 zu erkennen, dass es nur dann ein Orbital ist, wenn das Vorzeichen der Wellenfunktion mit angegeben wird (Schraffierung hell/dunkel oder -/+)

Man kann nun untersuchen, in welchem Gebiet eines Orbitals sich das Elektron besonders häufig aufhält. Dazu unterteilt man den Raum in Kugelschalen von  $4\pi r^2$ . Das Ergebnis sehen Sie in Abb. 11.



**Abbildung 11:** Die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat ein Maximum bei  $r_B$ . Dieser Wert entspricht dem Bohr'schen Radius des Bohr'schen Atommodells.

Aus Abb. 11 ist ersichtlich, dass das Bohr'sche Atommodell zwar nicht richtig ist, aber unter gewissen Randbedingungen - keine räumliche Verteilung der Wahrscheinlichkeit sondern eine fixe Bahn - ein interessantes Ergebnis liefert, nämlich den Bohr'schen Radius  $r_B$ . Hier hält sich das Elektron besonders häufig auf.

## β. Molekülorbitale

Um aus Atomorbitalen Molekülorbitale zu formen, bedarf es dreier Faktoren, die zu berücksichtigen sind.

**1) Anzahl AO = Anzahl MO.**

**2) Kombiniere möglichst energieähnliche AO.**

**3) Beachte die Symmetrie!**

Zuerst werden die Kombinationsmöglichkeiten der AO zu den MO anhand des H<sub>2</sub>-Moleküls vorgestellt.

Die erste mathematische Möglichkeit besteht in der Kombination von  $\psi_1$  und  $\psi_2$  der beiden H-Atome H<sub>1</sub> und H<sub>2</sub> zum H-H-Molekül, wenn beide Wellenfunktionen gleiches Vorzeichen haben:

$$\psi_1 + \psi_2$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist dann:

$$(\psi_1 + \psi_2)^2 = \psi_1^2 + \psi_2^2 + 2\psi_1\psi_2$$

Man erkennt, dass es einen „Mehrwert“  $2\psi_1\psi_2$  gegenüber der Summe der Einzelwahrscheinlichkeitsdichten gibt. Er ist direkt mit der gewonnenen **Bindungsenergie** zwischen den beiden Wasserstoffatomen in Beziehung zu setzen.

**Das Ergebnis ist ein bindendes Molekülorbital.**

Das Gegenteil wird erreicht wenn die Wellenfunktionen verschiedene Vorzeichen besitzen:

$$\psi_1 - \psi_2$$

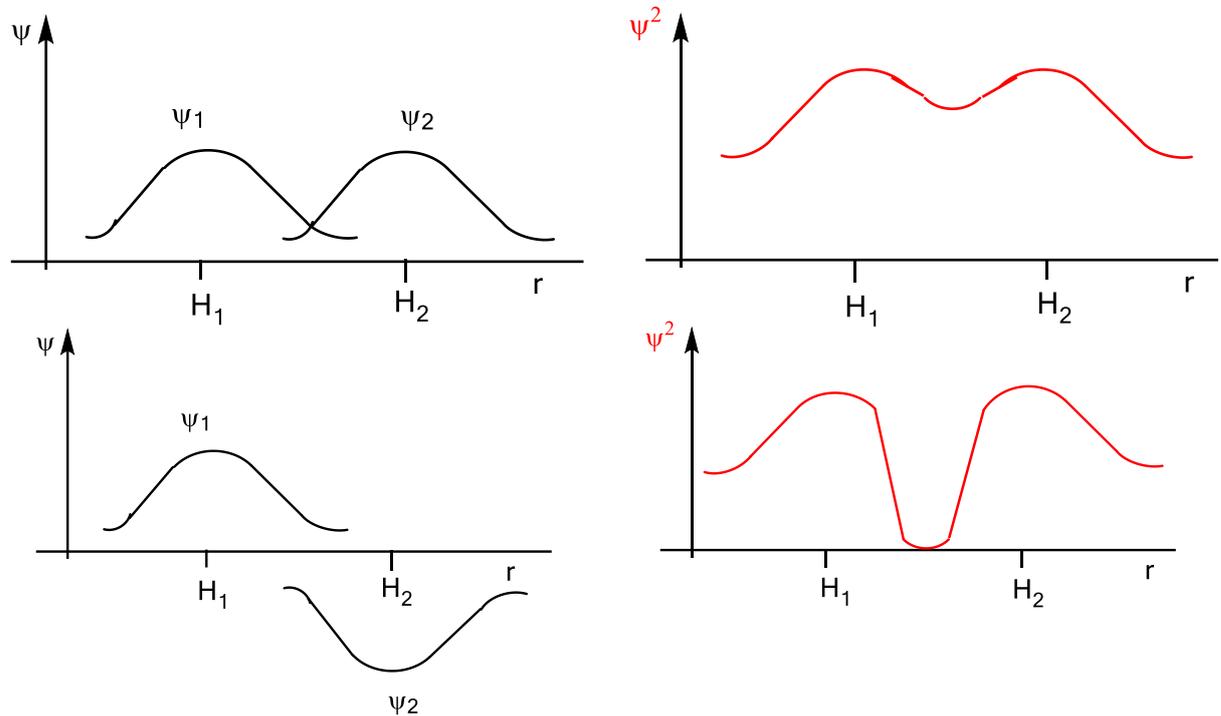
Die entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichte ist dann:

$$(\psi_1 - \psi_2)^2 = \psi_1^2 + \psi_2^2 - 2\psi_1\psi_2$$

Nun erkennt man einen Verlust gegenüber den Einzelwahrscheinlichkeitsdichten.

**Das Ergebnis ist ein antibindendes Molekülorbital.**

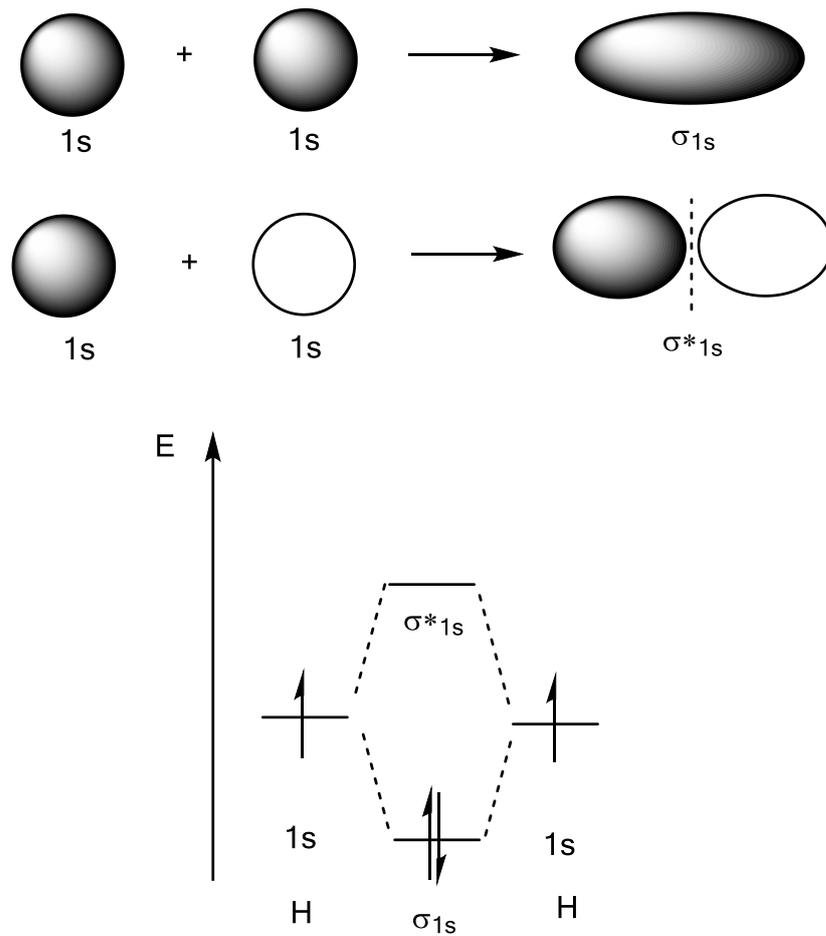
Abb. 12 zeigt das Ergebnis der Kombination der Atomorbitale 1s der beiden Wasserstoffatome zu den Molekülorbitalen.



**Abbildung 12:** Die konstruktive und die destruktive Wechselwirkung (WW) zweier 1s-Orbitale des Wasserstoffs. Bei der destruktiven WW geht die Elektronendichte zwischen den beiden H-Atomen sogar auf null.

In Abb. 13 sehen Sie die Kombination der 1s-Orbitale zum bindenden Orbital und zum antibindenden Orbital. Darunter ist das Ganze bezüglich der Energien abgebildet. Da nun MOs geformt werden, müssen die neuen MOs bezüglich Ihrer Symmetrie neue Bezeichnungen bekommen.

Das bindende MO hat  $\sigma$ -Symmetrie, d.h. es ist rotationssymmetrisch zur Kernverbindungsachse. Aber auch das antibindende MO hat  $\sigma$ -Symmetrie; damit es vom bindenden MO unterschieden werden kann, heißt das antibindende MO  $\sigma^*$ .



**Abbildung 13:** Kombinationsmöglichkeiten der beiden 1s-Orbitale des  $\text{H}_2$ -Moleküls zu den entsprechenden Molekülorbitalen. Die schon in Abb. 12 für die antibindende WW gezeigte Abwesenheit von Elektronendichte an einem Punkt zwischen den Atomen ist dreidimensional gesehen eine Knotenfläche im  $\sigma^*_{1s}$ -Orbital.

Aus Abb. 13 ist zu entnehmen, dass zwischen den beiden H-Atomen eine Einfachbindung vorliegt. Daher ist die Lewis-Schreibweise

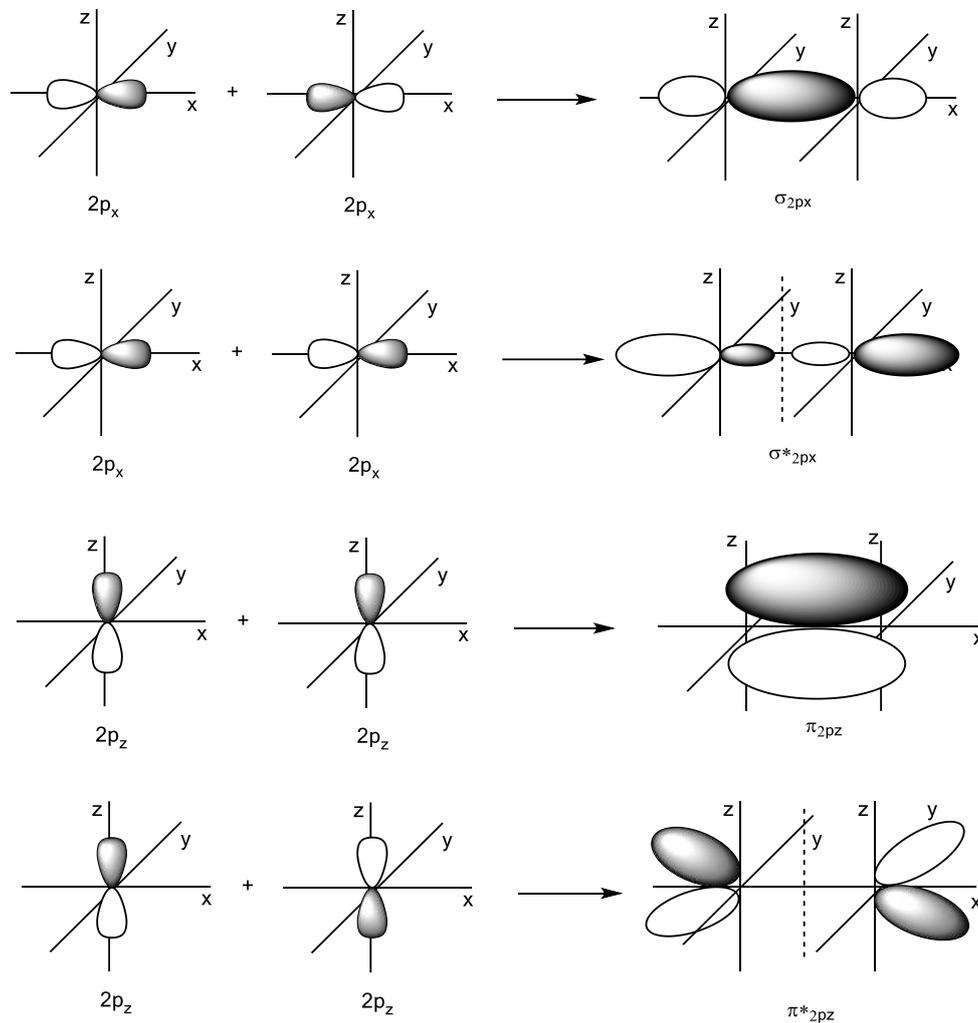


hier direkt nachvollziehbar. Der Strich zwischen beiden H-Atomen sind die beiden Elektronen, die das Molekül zusammenhalten. Auch die Besetzung der MOs erfolgt mittels Pauliprinzip und Hund'scher Regel (vgl. Abb. 6).

In der VL werden weitere Beispiele wie das  $\text{H}_2^+$ , das  $\text{H}_2^-$  und das potentielle  $\text{He}_2$  vorgestellt, um die Vorgehensweise einzuüben.

### Was aber muss man tun, um 2p-Orbitale zu kombinieren?

In Abb. 14 sind die Möglichkeiten vorgestellt.



**Abbildung 14:** Möglichkeiten der Kombination von 2p-Orbitalen. Die Kombination zweier

$2p_y$ -Orbitalen führt ebenfalls zu um  $90^\circ$  verdrehten  $\pi_{2py}$ - und  $\pi^*_{2py}$ -

Orbitalen.

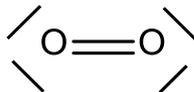
Bei der  $\pi$ -Symmetrie liegt keine Rotationssymmetrie bezüglich der Kernverbindungsachse vor. Im Gegenteil, wird z.B. ein  $p_z$ -Orbital in der  $xz$ -Ebene in Richtung  $y$ -Achse verdreht, wird die  $\pi$ -Bindung aufgebrochen.

Beide,  $s$ - und  $p$ -MO werden benötigt, und die einfachen zweiatomigen Moleküle wie  $N_2$ ,  $O_2$  oder  $NO$  zu bilden. Hier soll das  $O_2$ -Molekül vorgestellt werden (Abb.15); in der VL werden weitere Beispiele behandelt.

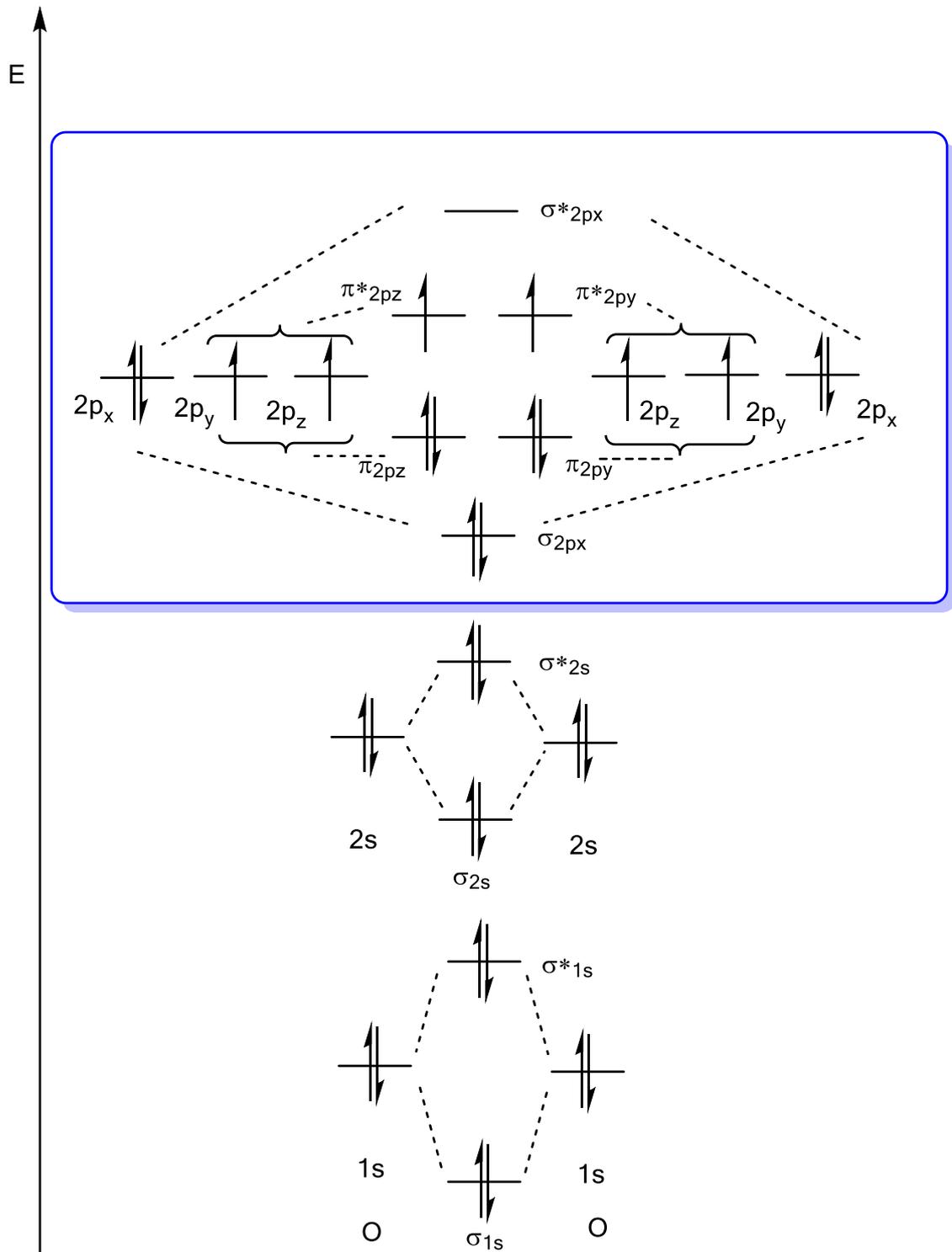
Für die Bestimmung der Bindungsordnung (BO) in **zweiatomigen** Molekülen kann die folgende einfache Formel verwendet werden:

$$\frac{(\text{Anzahl bindender Elektronen}) - (\text{Anzahl antibindender Elektronen})}{2} = \text{BO}$$

Auf den Disauerstoff angewendet, erhält man die  $BO = 2$ . Daher wird die Lewis-Formel des  $O_2$ -Moleküls meist mit



angegeben. Diese Formel ist **falsch**, denn sie gibt nicht den Diradikal-Charakter des Moleküls wieder. Das  $O_2$ -Molekül kann nicht ohne Informationsverlust in der Lewis-Schreibweise wiedergegeben werden. Die gezeigte Lewis-Formel ist also didaktisch reduziert und rekonstruiert. Für den Schulbetrieb existiert keine Alternative. Wenn Sie Abb. 15 betrachten, fällt auf, dass das **Grenzorbitalschema**, also die MO, die von den  $2p$ -Orbitalen aufgebaut werden, genügt, um das Molekül zu verstehen.  $1s$ - und  $2s$ -Orbitale bilden bindende und antibindende MO, die sich gegenseitig in ihrer Wirkung aufheben.



**Abbildung 15:** MO-Schema des  $O_2$ -Moleküls (nicht maßstäblich; Zuordnung der 2p-Orbitale ist willkürlich). Der blau markierte Bereich ist der Grenzorbitalbereich.

Aus Abb. 15 ist zu erkennen, dass die Formel für die Bindungsordnung (BO) zu

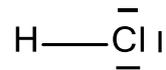
$$(10 - 6)/2 = \text{BO} = 2$$

führt. Es genügt aber das Grenzorbitalschema  $(6 - 2)/2 = \text{BO} = 2$ , um das zu berechnen.

Der Disauerstoff ist ein **Diradikal**, da zwei Elektronen in antibindenden  $\pi$ -Orbitalen nicht gepaart sind. Atome und Verbindungen der Hauptgruppenelemente, die ungepaarte Elektronen enthalten, nennt man Radikale aufgrund ihrer großen Reaktivität.

Da ungepaarte Elektronen vorliegen, ist das Molekül **paramagnetisch** (Magnetismus siehe Seite 71).

Treibende Kraft hinter der Ausbildung von kovalenten Bindungen in Molekülen ist die Möglichkeit, einer Edelgaskonfiguration möglichst nahe zu kommen.



Schon beim einfachen Molekül Chlorwasserstoff ist das zu erkennen. Durch die kovalente Bindung bekommt das Wasserstoffatom Edelgaskonfiguration (He, 2 Elektronen), ebenso wie das Chloratom (Ar, 8 Elektronen).

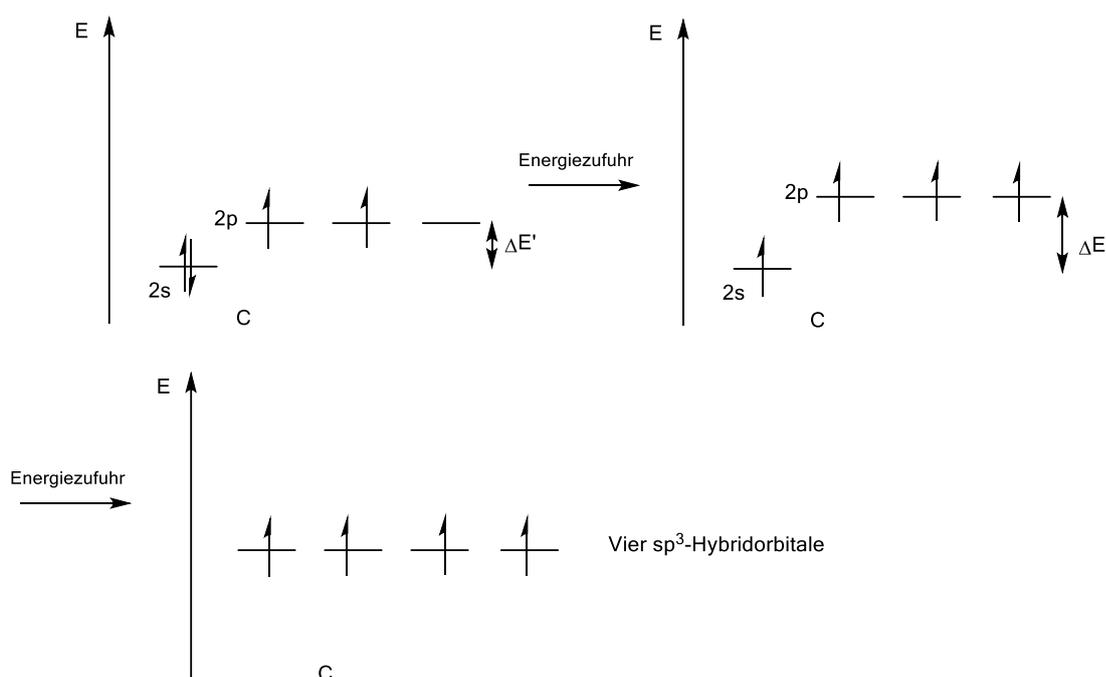
## γ. VB-Methode (Hybridisierung)

Für zweiatomige Moleküle ist der **globale** MO-Ansatz, d.h. alle AO-Orbitale werden unverändert eingesetzt um die MO zu formen, noch ohne größeren Aufwand durchführbar.

Werden die Moleküle aber größer, kann der globale Ansatz, alle AO mit einzubeziehen, sehr aufwändig werden. Daher möchte man einen **lokalen** Ansatz, der nur Orbitale der betrachteten Bindungen beinhaltet, benutzen, der gleichzeitig die korrekte Struktur des betrachteten Moleküls liefert. Man baut dann praktisch das Molekül wie mit dem Molekülbaukasten auf und steckt das Molekül Bindung für Bindung zusammen.

Das kann die **Valence-Bond-Methode** (VB) liefern, die auch unter dem Namen **Hybridisierung** bekannt ist.

Im VB-Ansatz werden s- und p-Orbitale miteinander gemischt und Hybridorbitale gebildet. Das erfordert Energie. Die aufgewandte Energie bekommt man zurück, da die Hybridorbitale nun in Richtung der Bindungen ein deutlich größeres Überlappungsintegral mit den Orbitalen des zu bindenden Atoms ausbilden können (vgl. Abb. 16 und Abb. 17).

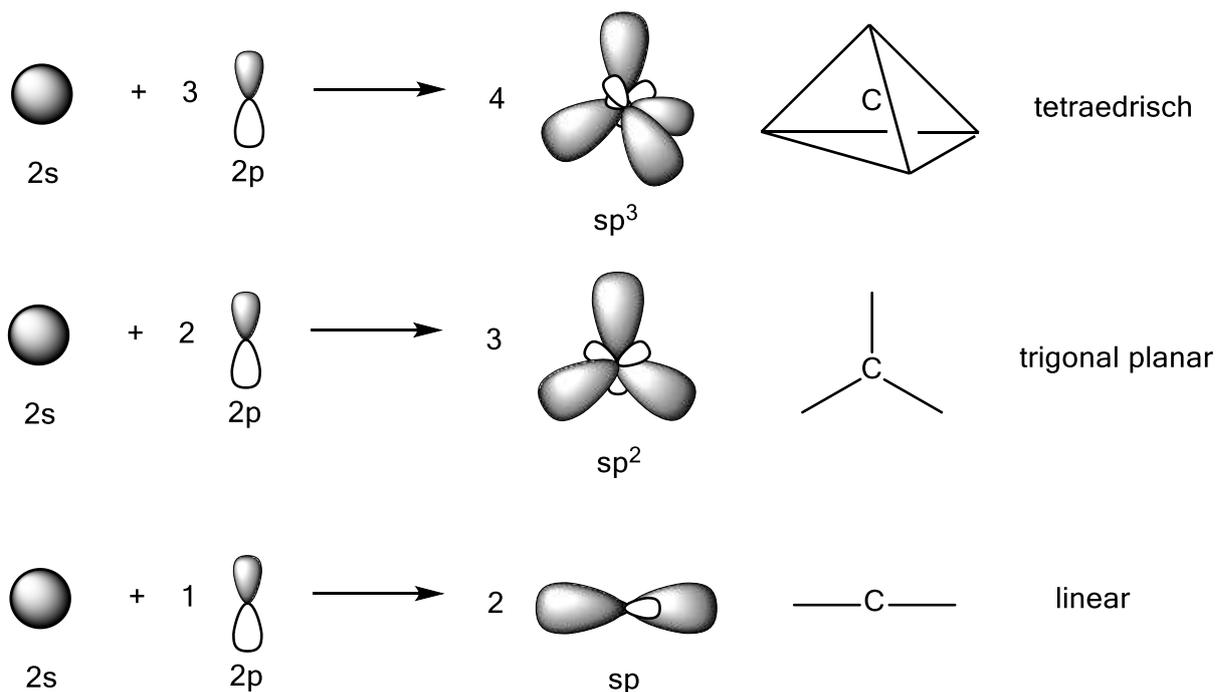


**Abbildung 16:** Verlauf der Hybridisierung für einen  $sp^3$ -Hybrid am Kohlenstoffatom.

In Abb. 16 wird in einem ersten Schritt die Spinpaarungsenergie und die s-p-Anregung aufgebracht, so dass alle AO einfach besetzt sind. Danach erfolgt die energetische Angleichung der Orbitale nach dem „energetischen Schwerpunktsatz“:

$$\frac{E(2s) + 3 (E(2s) + \Delta E)}{4} = E(2s) + \frac{3}{4} \Delta E$$

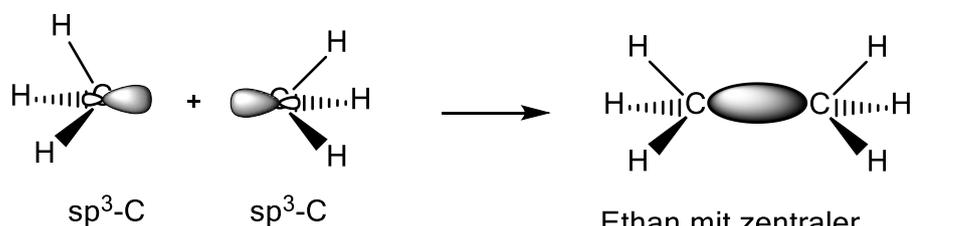
Nun liegen vier energiegleiche  $sp^3$ -Hybridorbitale vor, die in die Ecken eines Tetraeders zeigen, womit gleichzeitig die koordinative Umgebung eines  $sp^3$ -hybridisierten C-Atoms vorgegeben ist, nämlich tetraedrisch (1. Fall in Abb. 17).



**Abbildung 17:** Standardhybridisierungen beim Kohlenstoffatom.

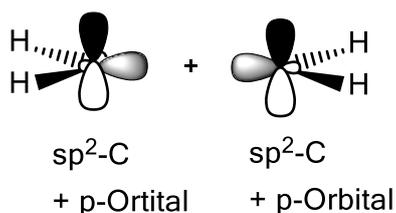
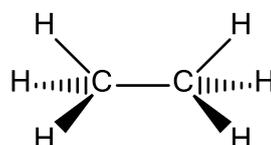
In Abb. 17 sind die für die  $sp^2$ - und die  $sp$ -Hybridierung nicht verwendeten p-Orbitale weggelassen. Sie spielen aber für eventuelle  $\pi$ -Bindungen eine wichtige Rolle. Die

Verbindungsklassen der Alkane, Alkene und Alkine werden in Abb. 18 mit  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen an den Beispielen Ethan, Ethen (Ethylen) und Ethin (Acetylen) vorgestellt.



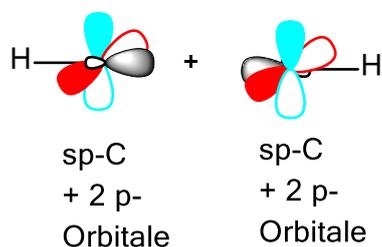
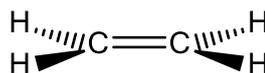
Ethan mit zentraler  $\sigma$ -Bindung. Das  $\sigma^*$ -Orbital wurde nicht gezeichnet.

Lewis-Schreibweise



Ethen mit zentraler  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung. Das  $\sigma$ -Orbital ist nur als Strich repräsentiert.  $\sigma^*$ - und  $\pi^*$ -Orbitale wurden nicht gezeichnet.

Lewis-Schreibweise



Ethin mit zentraler  $\sigma$ - und 2  $\pi$ -Bindungen. Das  $\sigma$ -Orbital ist nur als Strich repräsentiert.  $\sigma^*$ - und  $\pi^*$ -Orbitale wurden nicht gezeichnet.

Lewis-Schreibweise

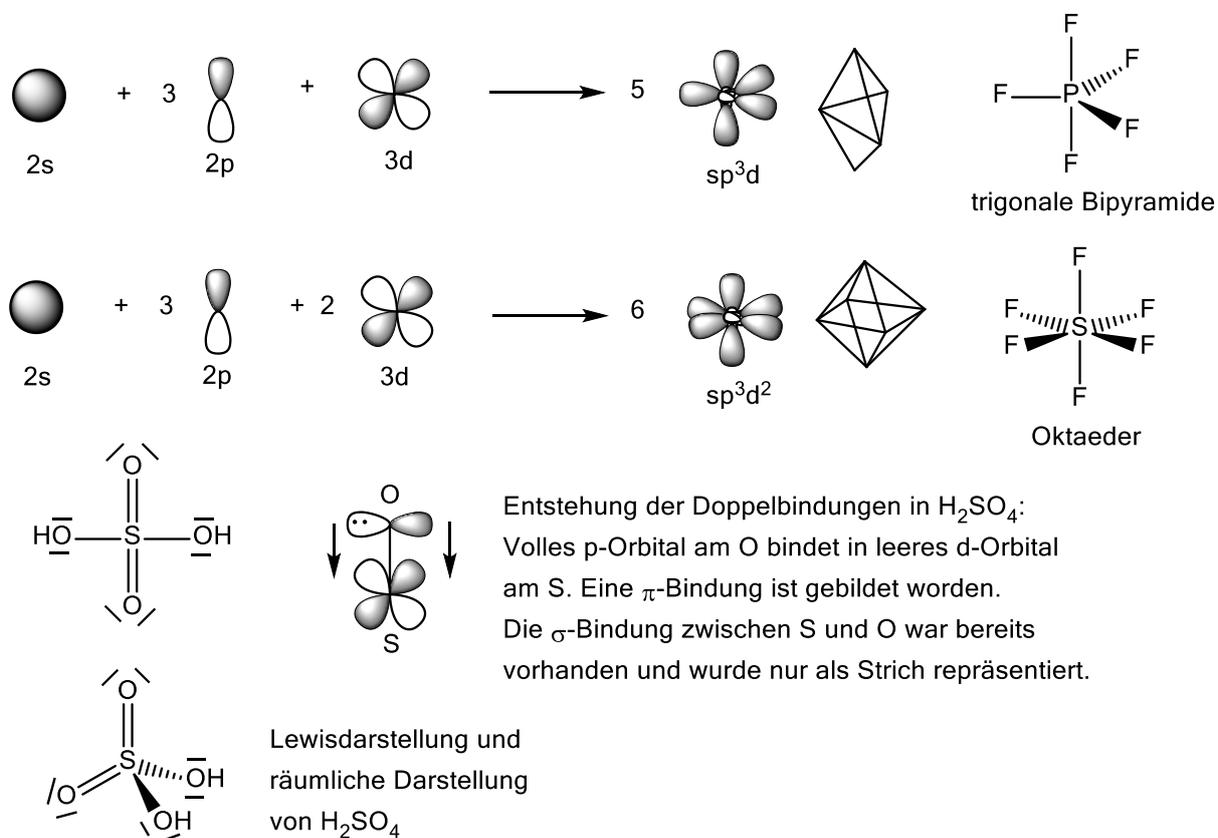


**Abbildung 18:** Ethan, Ethen und Ethin mit  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen.

Moleküle mit mehr Bindungen als vier sind ab der 3. Periode nicht ungewöhnlich wie  $\text{PF}_5$  oder  $\text{SF}_6$ . Gleiches gilt für Moleküle wie  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Fachwissenschaft behandelt diese Probleme heute mit Gruppenorbitalen und Bindungen in  $\sigma^*$ -Orbitale.

In unserem Kontext ist es aber einfacher, auch hier das VB-Modell zu verwenden.

Dazu werden einfach zusätzliche d-Orbitale eingesetzt, so dass für  $\text{PF}_5$  ein  $\text{sp}^3\text{d}$ -Hybrid verwendet wird, der zu einer trigonalen Bipyramide führt. Beim  $\text{SF}_6$ -Molekül kann ein  $\text{sp}^3\text{d}^2$ -Hybrid verwendet werden, der ein Oktaeder ergibt (vgl. Abb. 19).



**Abbildung 19:** Möglichkeiten des VB-Modells für mehr als vier Bindungen.

## f) Das VSEPR-Konzept

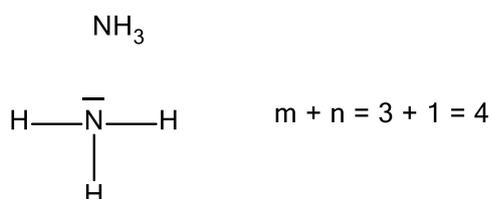
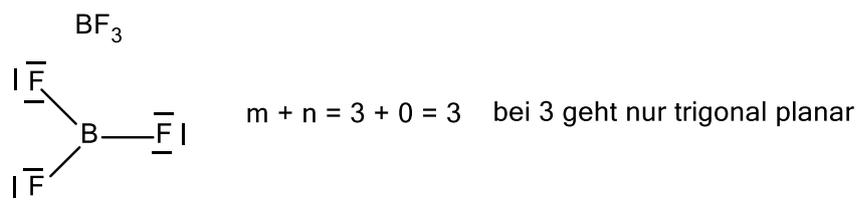
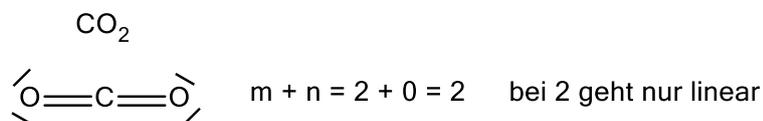
Das VSEPR-Konzept (Valence Shell Electron Pair Repulsion) ist eine einfache Möglichkeit, die **räumliche Struktur von Molekülen** aus der Hauptgruppenchemie vorauszusagen. Dazu müssen nur einige Regeln beachtet werden.

- 1) Vollständige Hybridisierung der AO des Zentralatoms.
- 2) Es werden Atome und Pseudoatome (freie Elektronenpaare) des Zentralatoms addiert.
- 3) Der Summe wird ein Polyeder zugeteilt.
- 4) Freie Elektronenpaare sind am voluminösesten und stoßen sich untereinander maximal ab.  
Freie Elektronenpaare und Bindungselektronenpaare stoßen sich stark ab.  
Bindungselektronenpaare untereinander stoßen sich nur schwach ab.
- 5) Für die Abstoßung sind nur Wechselwirkungswinkel ab  $\leq 90^\circ$  interessant.

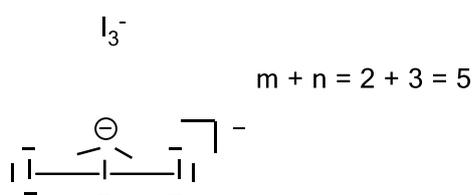
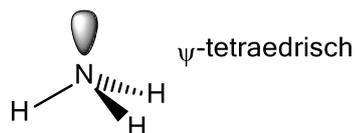
In Abb. 20. sehen Sie einige Beispiele. In der VL werden weitere Beispiele vorgestellt.

m: Anzahl Atome um Zentralatom

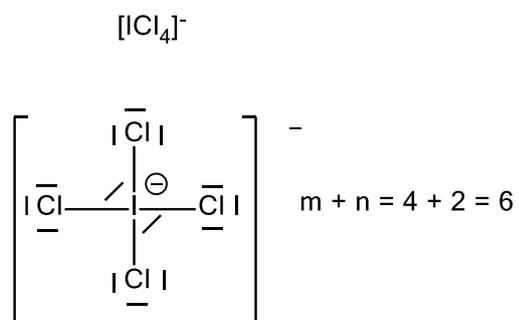
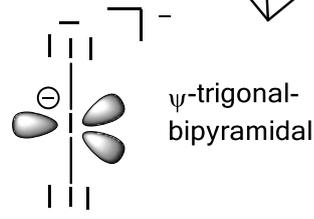
n: Anzahl freie Elektronenpaare am Zentralatom



Tetraeder 



trigonale Bipyramide 



Oktaeder 

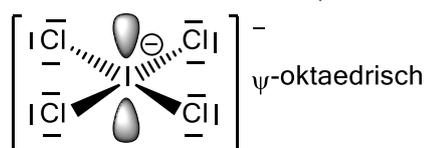


Abbildung 20: Beispiele zur Anwendung des VSEPR-Konzeptes.

In Abb. 20 erkennen Sie, dass das entsprechende Polyeder als  $\psi$ -Polyeder beschrieben wird.

Damit will man darauf hinweisen, dass ein Teil der „Atome“, die für den Aufbau des Polyeders benötigt werden, freie Elektronenpaare sind.

Das Beispiel  $I_3^-$  zeigt, dass die voluminösen freien Elektronenpaare am zentralen Iod-Atom nur in der trigonalen Ebene zu liegen kommen können. Nur dann bekommt man einen Wechselwirkungswinkel weit entfernt von  $90^\circ$ , nämlich  $120^\circ$ .

Ähnlich verhält es sich für  $[I(Cl)_4]^-$ . Nur die beiden apikalen Positionen oberhalb und unterhalb der quadratischen Ebene eignen sich für die freien Elektronenpaare (Wechselwirkungswinkel  $180^\circ$ ). Liegt nur ein freies Elektronenpaar in der quadratischen Ebene, würde ein Wechselwirkungswinkel von  $90^\circ$  zustande kommen, was zu einer starken Abstoßung führt.

## g) Schwache Wechselwirkungen

Neben den drei Arten der Bindung, ionische, metallische und kovalente, muss es noch weitere Wechselwirkungen geben. Denn sonst könnte ein Edelgas wie Argon niemals flüssig oder fest werden. Das sind die van-der-Waals-Wechselwirkungen, die im Prinzip schwachen elektrostatischen Anziehungskräften entsprechen.

Die Wasserstoffbrückenbindung ist hier die stärkste Wechselwirkung. Sie wird zumeist extra abgehandelt, da eine Wasserstoffbrücke so stark werden kann, dass eine Behandlung als schwache kovalente Bindung durchaus in Betracht zu ziehen ist.

Dass die van-der-Waals-WW nur schwach sind, kann man den Schmelzpunkten und Siedepunkten von ungeladenen, unpolaren Teilchen entnehmen.

$$\text{Schmp}(\text{Ar}) = -189,2 \text{ °C}$$

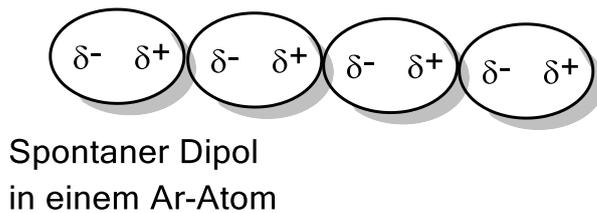
$$\text{Sdp}(\text{Ar}) = -185,7 \text{ °C}$$

$$\text{Sdp}(\text{N}_2) = -195,8 \text{ °C}$$

Wie aber kommt es bei Atomen wie Ar überhaupt zu schwachen elektrostatischen WW?

### 1) Spontaner Dipol

Bei tiefer Temperatur wird die geringe Schwingung der Elektronenhülle relevant. Durch die Schwingung entsteht immer wieder kurzzeitig ein schwacher Dipol. Der induziert beim Nachbaratom ebenfalls ein schwaches Dipolmoment. Durch die niedrige Temperatur genügt die schwache elektrostatische Anziehung und das Gas wird flüssig (vgl. Abb. 21).

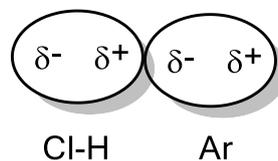


Der spontane Dipol hat bei den Nachbaratomen ebenfalls einen Dipol induziert. Die Atome lagern sich zusammen.

**Abbildung 21:** Zusammenlagerung von Ar-Atomen, ausgelöst durch einen spontanen Dipol.

## 2) Permanenter Dipol mit induziertem Dipol

Etwas stärker wird die elektrostatische WW, wenn ein permanenter Dipol vorliegt, der in einem Nichtdipol-Atom oder -Molekül ein Dipolmoment induziert (vgl. Abb 22). Das Beispiel ist HCl und Ar. Dass die WW noch immer schwach ist, sieht man am Dissoziationsdruck des Addukts von 105 atm bei 0 °C.

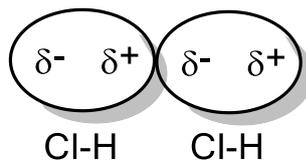


Permanenter Dipol und induzierter Dipol

**Abbildung 22:** WW zwischen Chlorwasserstoff und Ar.

## 3) Dipol und Dipol

Noch stärker werden die WW, wenn zwei Dipole miteinander interagieren. Beim Beispiel HCl kann man sogar schon von schwachen Wasserstoffbrückenbindungen sprechen. Das drückt sich auch im Schmelzpunkt (-114,8 °C) und Siedepunkt aus (-84,9 °C) (vgl., Abb. 23).

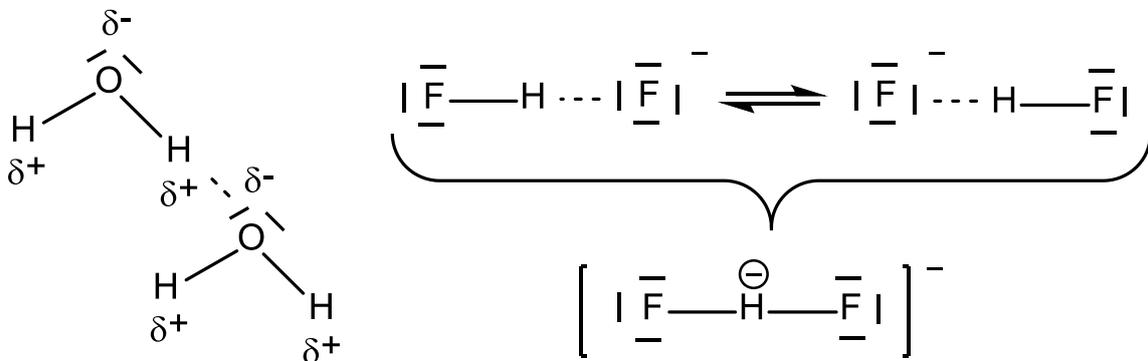


Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen

**Abbildung 23:** WW zwischen HCl-Molekülen.

#### 4) Wasserstoffbrückenbindungen

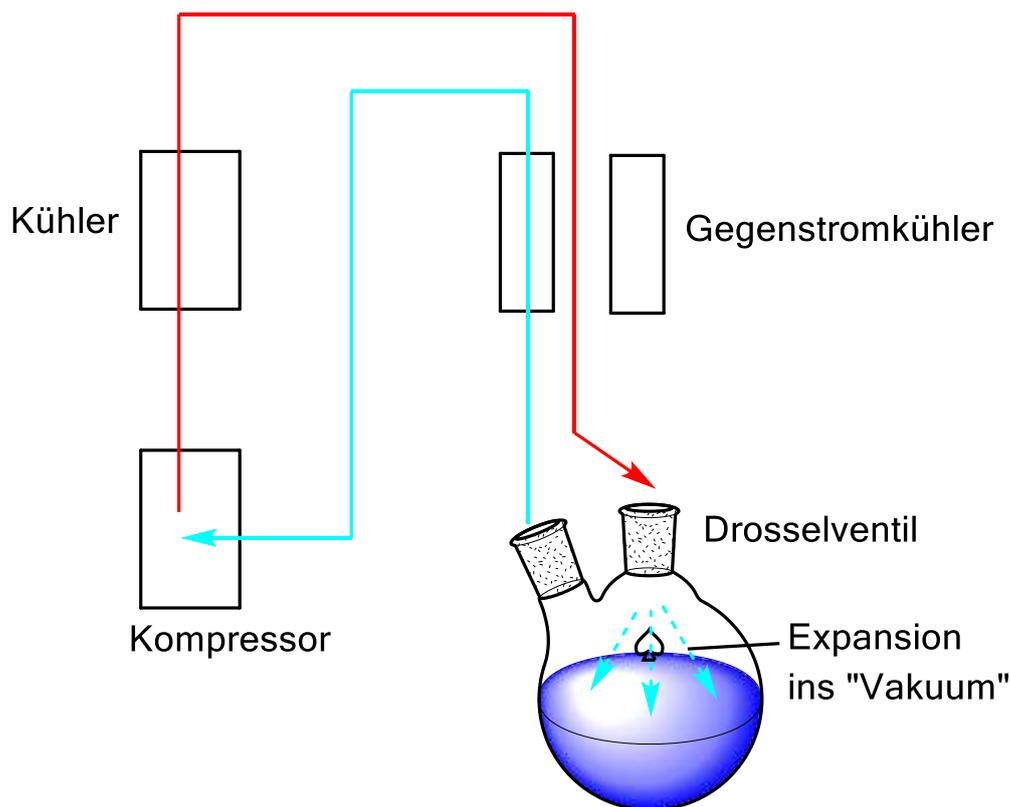
Starke Wasserstoffbrückenbindungen bewegen sich bezüglich ihrer Stärke im Bereich von ca. 10 % einer entsprechenden kovalenten Bindung (vgl. Abb. 24). Die stärksten Wasserstoffbrücken werden im  $[\text{HF}_2]^-$ -Ion gefunden. Sie sind so stark, dass eine kovalente Beschreibung durchaus adäquat ist.



**Abbildung 24:** H-Brücken beim Wasser und im  $[\text{HF}_2]^-$ -Ion.

Die schwachen WW sind Grundlage der Luftverflüssigung nach dem Linde-Verfahren (siehe Abb. 25). Das Linde-Verfahren nutzt den **Joule-Thomson-Effekt** aus, eine adiabatische Expansion eines **realen** Gases. Dabei wird abgekühltes und komprimiertes Gas durch ein Drosselventil in ein „Vakuum“ expandiert. Da das Behältnis thermisch von der Umgebung abgeschirmt ist, handelt es sich um einen adiabatischen Prozess. Die Gasmoleküle streben

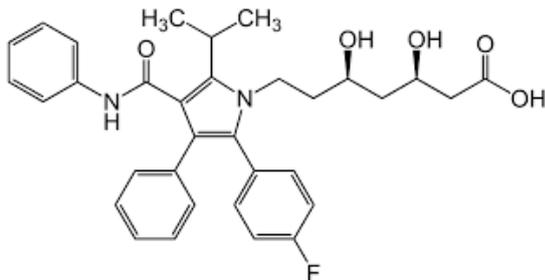
gegen die van-der-Waals-WW auseinander. Die Energie zum Bruch der van-der-Waals-WW müssen die Gasmoleküle aus ihrer eigenen inneren Energie entnehmen. Das bedeutet, dass ein Teil der kinetischen Energie verloren geht und das wiederum bedeutet gemäß der kinetischen Gastheorie, dass die Temperatur der Gasmoleküle sinkt; sie werden langsamer. Wird der Prozess mehrmals im Kreis durchlaufen, sinkt die Temperatur so weit, dass das Gas verflüssigt wird. Die Gasmischung, Luft, kann nun fraktioniert destilliert werden. So werden heute  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar,  $CO_2$  und andere Spurengase gewonnen. Nur He muss aus Erdgaslagerstätten isoliert werden, in die es „ingesickert“ ist. Es entsteht beim radioaktiven Zerfall durch  $\alpha$ -Strahlung. Gelangt es in die Atmosphäre, kann es nicht vom Schwerefeld der Erde zurückgehalten werden und entweicht in das Weltall.



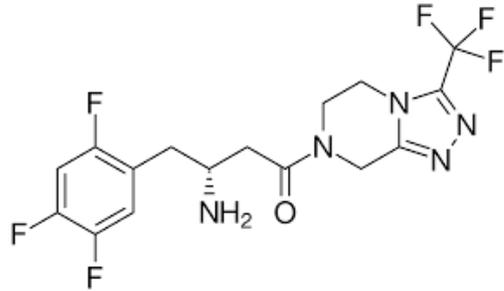
**Abbildung 25:** Luftverflüssigung nach dem Linde-Verfahren.

### Bedeutung der schwachen Wechselwirkungen für die Synthese von Medikamenten:

Es fällt auf, dass bei der Entwicklung neuer Medikamente immer häufiger auf Verbindungen mit C-F-Bindungen zurückgegriffen wird (vgl. unten stehende Beispiele).



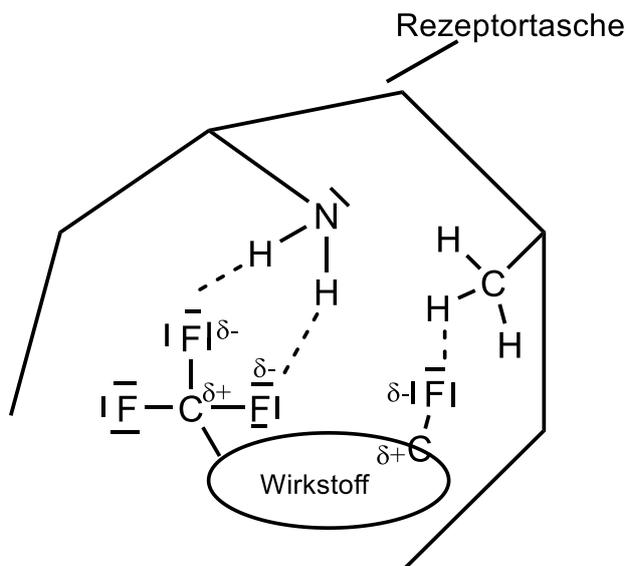
Atorvastatin  
(Cholesterinspiegel)



Sitagliptin  
(Diabetes 2)

Die Gründe dafür sind vielschichtig, haben aber fast immer etwas mit van-der-Waals-WW oder H-Brücken zu tun.

1. Modellierung der Struktur („Schlüssel-Schloss-Prinzip“).
2. C-F-Bindung hat unter den C-X-Bindungen höchste Polarisierung  $\delta^+ - \delta^-$ .
3. Durch die v.-d.-W.-WW und H-Brücken verbleibt der Wirkstoff länger in der Rezeptortasche. Schwache H-Brücken sind besser als keine.
4. Folge: geringere Dosis, weniger Nebenwirkungen.

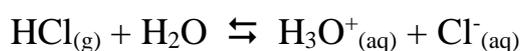


## II. Säure-Base-Theorien

### a) Brönsted-Theorie

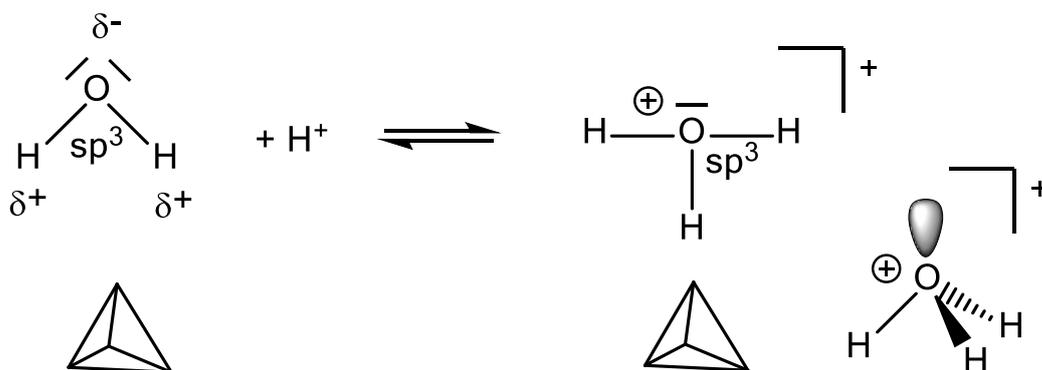
Die Brönsted-Theorie bedeutet, dass die Chemie im wässrigen Medium stattfindet. Danach sind **Säuren Protonenspender** und **Basen Protonenakzeptoren**.

Hier eine Beispielreaktion:



Säure1   Base1   Säure2   Base2

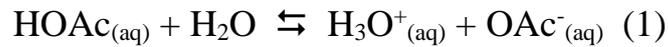
Die **Base1** Wasser wird durch das Proton des Chlorwasserstoffs (**Säure1**) protoniert (vgl. Abb. 26).



**Abbildung 26:** Protonierung des Wassermoleküls zum  $\text{H}_3\text{O}^+$ -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  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  oder die Perchlorsäure  $\text{HClO}_4$ .

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.

$$K \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = K_W = c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}$$

Der Wasserwert  $K_W$  beträgt  $10^{-14}$  mol<sup>2</sup>/L<sup>2</sup>. 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  $-\lg c_{H_3O^+}$  verwendet, der  $pK_S$ , der  $pK_W$ - 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  $c_{H_3O^+} = c^{\circ}_{\text{Säure}}$ , da ja vollständige Dissoziation vorliegen soll.

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

$$K_S = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{OAc^-}}{c_{HOAc}} \xrightarrow{\text{Näherung}} K_S = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{OAc^-}}{c^{\circ}_{HOAc}}$$

$$\longrightarrow K_S \cdot c^{\circ}_{HOAc} = c_{H_3O^+} \cdot c_{OAc^-} \quad \text{mit } c_{H_3O^+} = c_{OAc^-}$$

$$\longrightarrow c_{H_3O^+} = \sqrt{K_S \cdot c^{\circ}_{HOAc}}$$

Daraus lässt sich dann der  $pH$ -Wert errechnen.

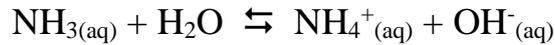
Die Formel zu Errechnung von **mittelstarken** Säuren ist gemischtquadratisch und wird in unserem Kontext nicht besprochen.

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

$$pH = 14 - pOH$$

errechnen.

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



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

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

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

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  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen.

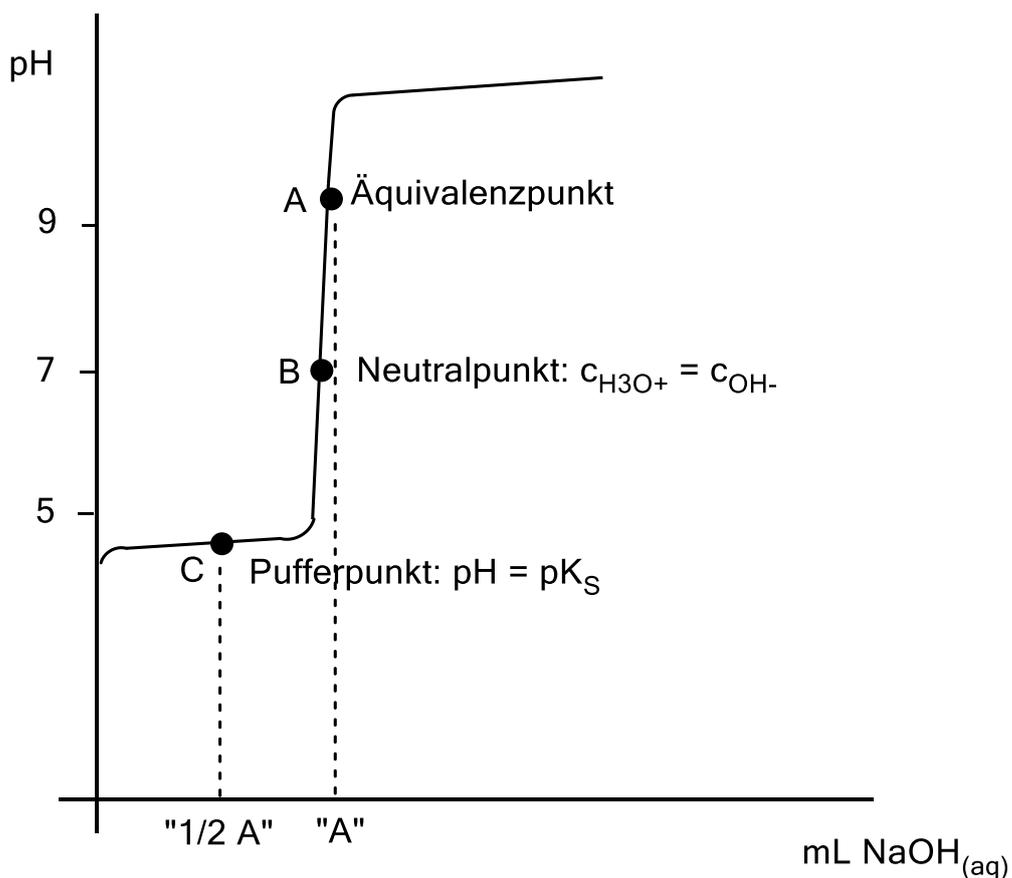
### Was muss ein Puffer können?

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  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen als auch  $\text{OH}^-$ -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.

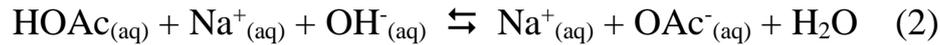
Deshalb nimmt man im Labor nur immer eine Kombination einer schwachen Säure mit ihrer korrespondierenden Base oder eine schwache Base mit ihrer korrespondierenden Säure.

Typische Beispiele sind  $\text{HOAc}/\text{OAc}^-$  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. 27).



**Abbildung 27:** Schematische Titrationskurve von Essigsäure mit Natronlauge.

Aus Abb. 27 ist zu entnehmen, dass der Äquivalenzpunkt (A; es ist die identische Stoffmenge an OH<sup>-</sup>-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. 27 liegt er bei pH = 4,75, da der pK<sub>S</sub>-Wert der Essigsäure 4,75 beträgt. Die entsprechende Beziehung lässt sich leicht aus der Henderson-Hasselbalch-Gleichung ersehen.

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \lg \frac{\text{c}_{\text{OAc}^-}}{\text{c}_{\text{HOAc}}} \quad \text{bei } 1/2 \text{ A gilt: } \text{c}_{\text{HOAc}} = \text{c}_{\text{OAc}^-}$$

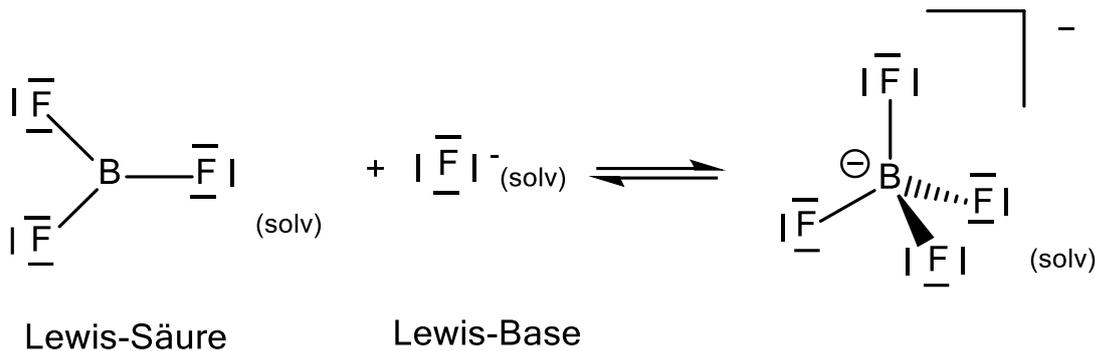
und damit pH = pK<sub>S</sub>

Die Titrationskurve in Abb. 27 erfüllt so mehrere Aufgaben.

- 1) Der Äquivalenzpunkt einer schwachen Säure wurde bestimmt.
- 2) Der Pufferbereich wurde identifiziert.
- 3) Der pK<sub>S</sub>-Wert wurde bestimmt. Wichtig für neue, unbekannte Säuren.

## b) 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  $\text{BF}_3$  ist  $\text{sp}^2$ -hybridisiert und besitzt noch ein leeres  $\text{p}_z$ -Orbital.

Dieses wird von einem vollen p-Orbital (freies Elektronenpaar) der Lewis-Base  $\text{F}^-$  gefüllt.

Damit ist eine **neue** kovalente Bindung entstanden. Das B-Atom des Tetrafluoridoborat(III)-Ions ist nun  $\text{sp}^3$ -hybridisiert.

Auch die Reaktion in Abb. 26 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:

$F^-$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ , ...

**Weiche Lewis-Basen:**

Groß, stark negativ geladen, gut polarisierbar:

$Br^-$ ,  $I^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $P^{3-}$ , ...

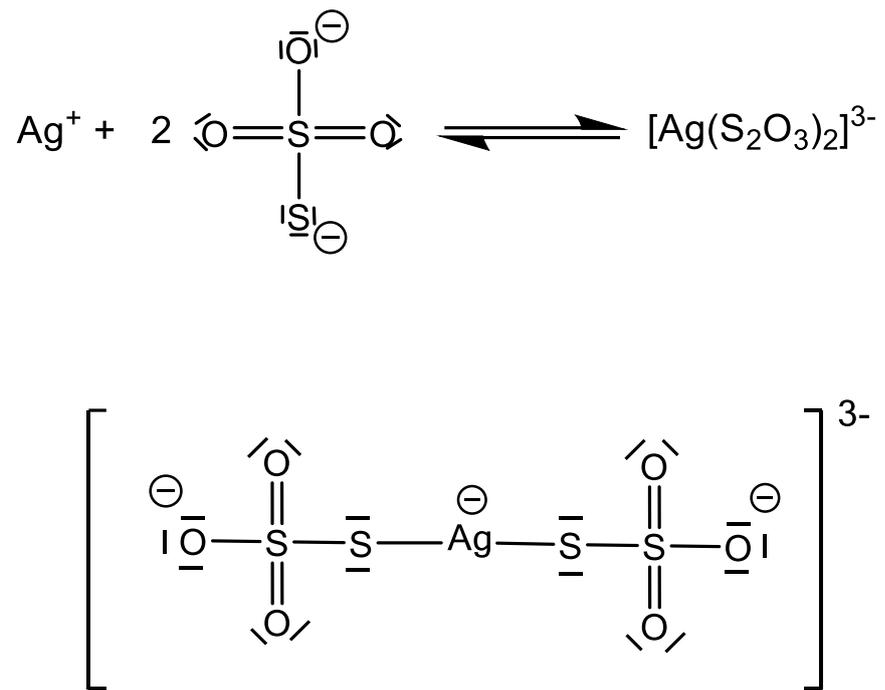
Was passt gut zusammen? Es gilt das **Pearson-Prinzip**:

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. 28 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 28:** Komplexbildung unter Berücksichtigung des HSAB-Konzeptes.

### III. Komplex-Bildung als Beispiele für Lewis-Säure-Base-Reaktionen

Komplexe sind Produkte klassischer Lewis-Säure-Base-Reaktionen. Die Lewis-Säure, meist ein Metall-Kation  $M^{n+}$  (**Zentralteilchen**), reagiert mit der Lewis-Base, einem **Liganden** mit einem freien Elektronenpaar (vgl. Abb. 28).

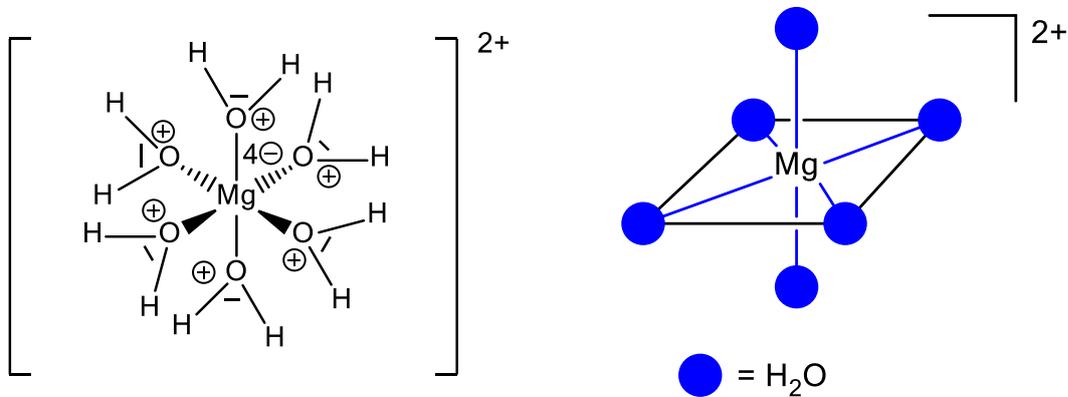
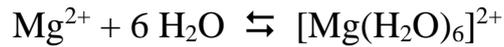
Die Eigenschaft des **Zentralteilchens** ist die **Koordinationszahl**. In Abb. 28 hat das  $Ag^+$ -Kation die Koordinationszahl (KZ oder  $cn$  für coordination number) zwei.

Die Eigenschaft des **Liganden** ist die **Zähnigkeit**, d.h. die Anzahl an freien Elektronenpaaren, die der Ligand zur Bindung zur Verfügung stellt. In Abb. 28 hat der Thiosulfat-Ligand die Zähigkeit eins. Berücksichtigt werden nur die tatsächlich zur Verfügung gestellten Elektronenpaare, nicht die potentiell möglichen.

Die meisten gut löslichen Salze dissoziieren in Wasser in die Ionen. Dabei wird das Metallkation von Wassermolekülen eingehüllt und komplex gebunden (vgl. Abb. 29).

Wieviele Wassermoleküle werden an  $M^{n+}$  gebunden? Das hängt von drei Faktoren ab.

- 1) Größe von  $M^{n+}$  und Ligand.
- 2) Ladung von  $M^{n+}$  und Ligand.
- 3) Valenzelektronenkonfiguration von  $M^{n+}$ . Zumeist ist das die d-Elektronenkonfiguration.



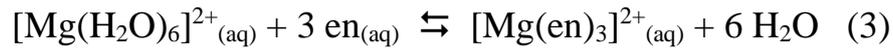
**Abbildung 29:** Möglichkeiten der Darstellung eines Magnesium(II)hexaqua-Komplexes.

In Abb. 29 sehen Sie in der linken Darstellung die korrekte Angabe der Formalladungen. Die Summe der Formalladungen ist die elektrostatische Ladung des Komplexes. Die KZ des  $\text{Mg}^{2+}$  ist sechs, die Zähnnigkeit des Liganden eins. Typisch ist KZ 6 für Kationen wie  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und viele mehr. Das zugehörige Koordinationspolyeder ist das Oktaeder. Nur sehr kleine Kationen wie  $\text{Li}^+$  oder  $\text{Be}^{2+}$  bevorzugen KZ 4 wie im  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ , wobei das zugehörige Koordinationspolyeder das Tetraeder ist. Bei sehr großen Kationen wie  $\text{Ba}^{2+}$  oder den Lanthanid-Kationen  $\text{Ln}^{3+}$  können auch KZ von 8 und mehr beobachtet werden.

In den ÜB und der VL werden verschiedene die Möglichkeiten der KZ vorgestellt.

Die Anionen der gelösten Salze sind von Wasser mittels meist schwacher H-Brücken solvatisiert.

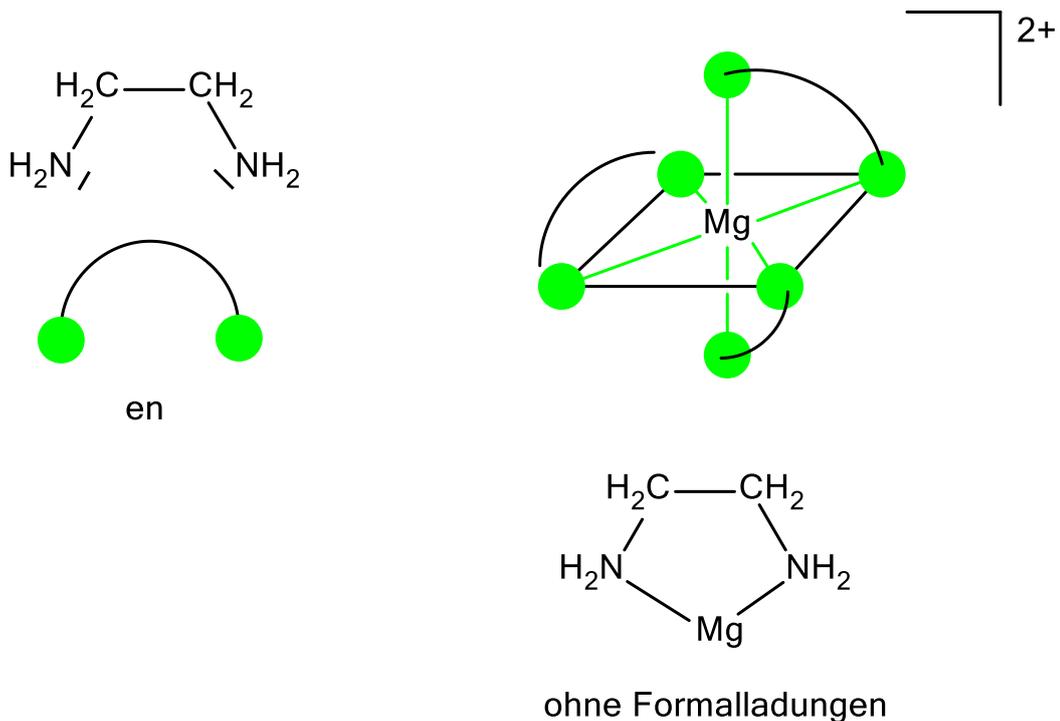
**Mehrzähnige** Liganden haben bei der Komplexbindung gegenüber einzähnigen Liganden Vorteile, die sowohl thermodynamischer als auch kinetischer Natur sind. Das  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Kation lässt sich sehr gut mit dem zweizähnigen Liganden Ethylendiamin (en) nach Gl. (3) umsetzen.



4 Teilchen

7 Teilchen

In Abb. 30 sind das Ethylendiamin und der Produktkomplex  $[\text{Mg}(\text{en})_3]^{2+}$  wiedergegeben.



**Abbildung 30:** Einfache Wiedergabe des Komplexes  $[\text{Mg}(\text{en})_3]^{2+}$ . Das  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion besitzt KZ 6 (oktaedrische Koordination), der Ligand en ist zweizählig. Man erkennt, dass der Chelatligand das  $\text{Mg}(\text{II})$ -Ion wie eine Kresschere packt (daher die Namensherkunft) und ein relativ spannungsfreier Fünfring ausgebildet wird.

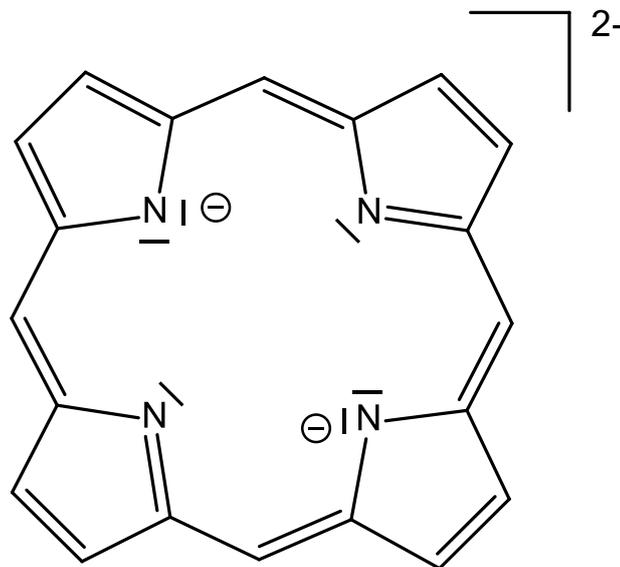
Bei Reaktion (3) ist die Reaktionsenthalpie  $\Delta H \approx 0$ , d.h. die Lösung wird weder warm noch kühlt sie sich ab. Die Reaktion ist entropiegetrieben aufgrund der Erhöhung der Teilchenzahl, also der Unordnung.

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

Durch Erhöhung der Entropie wird die Reaktion stark exergonisch, d.h. sie läuft freiwillig in die gewünschte Richtung ab. Der Produktkomplex  $[\text{Mg}(\text{en})_3]^{2+}$  ist also **stabiler** als der Eduktkomplex  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

Gleichzeitig sind Chelatkomplexe **inert** als Komplexe mit einzähnigen Liganden, da man eine höhere Aktivierungsenthalpie benötigt, um den Chelatliganden wieder durch Wasser zu verdrängen, als bei der Verdrängung des einzähnigen Liganden Wasser.

Auch die Natur bevorzugt Chelatliganden in Naturstoffen. Typisch sind Porphyrin- oder Porphyrin-ähnliche Liganden (vgl. Abb. 31) wie z.B. im Chlorophyll, im Hämoglobin oder im VitB<sub>12</sub>. In den ÜB werden verschiedene Naturstoffe mit ihren Zentralionen vorgestellt.



**Abbildung 31:** Porphyrin-Gerüst zur Aufnahme von Metallkationen. Der Ligand ist vierzählig und planar. Die für die verschiedenen Naturstoffe typischen Seitenketten und Substituenten sind weggelassen.

Wie aber kann man das Bindungsgeschehen zwischen Zentralteilchen und Liganden beschreiben? Die Fachwissenschaft benutzt drei Ansätze, die kurz bezüglich Bedeutung und Aufwand genannt werden. Nur Ansatz 1) ist in unserem Kontext sinnvoll verwendbar.

### 1) VB-Methode (Hybridisierung)

Vorteile: echte Bindungstheorie; einfach; liefert Struktur und Magnetismus.

Nachteile: kann Farben der Komplexe nicht erklären; verlangt Zusatzinformationen.

### 2) Ligandenfeld-Theorie

Vorteile: Verhalten der d-Orbitale wird gut wiedergegeben; erklärt Struktur, Farben und Magnetismus der Komplexe.

Nachteile: keine Bindungstheorie. Erfordert mehr theoretischen Grundlagen als 1).

### 3) MO-Theorie

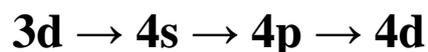
Vorteile: erklärt alles.

Nachteile: aufwändig; verlangt viel an theoretischen Grundlagen.

**Ansatz 1)** verlangt nur einige neue Aspekte.

a) Dadurch, dass als Zentralteilchen fast immer Kationen vorliegen, muss auf die nun veränderte energetische Abfolge der Orbitale hingewiesen werden:

Beispiel 3d-Metallkationen ( $\text{Sc}^{3+}$  bis  $\text{Zn}^{2+}$ )

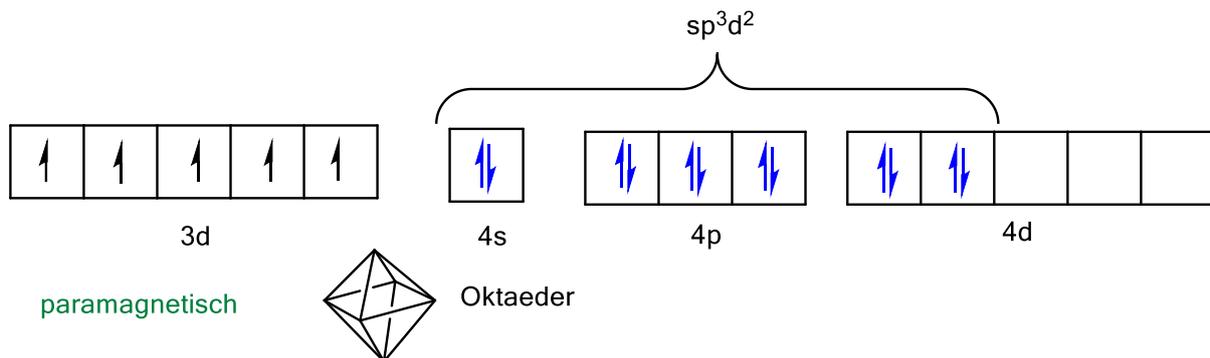


Kurz gefasst hat sich durch die kationische Ladung (beeinflusst effektive Kernladung) die Lösung der Schrödinger-Gleichung verändert und zur neuen energetischen Abfolge der Orbitale geführt.

- b) Die Zusammensetzung des Komplexes muss bekannt sein.
- c) Als zusätzliche Information muss fast immer angegeben werden, ob es sich um einen „**high-spin**“-Komplex oder einen „**low-spin**“-Komplex handelt, d.h. wie die 3d-Elektronen zu behandeln sind. Entweder werden die 3d-Orbitale mit ihrer derzeitigen Elektronenkonfiguration nicht angetastet (high-spin) oder es wird maximale Spinpaarung der 3d-Elektronen durchgeführt (low-spin). Erst dann werden die freien Elektronenpaare des Liganden in die freien Orbitale eingebaut.

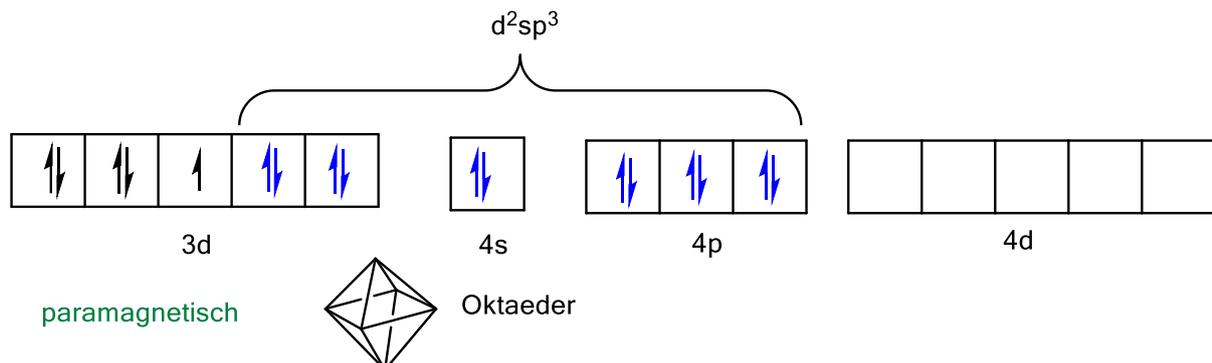
Im Folgenden werden einige Beispiele vorgestellt.

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ :  $\text{Fe}^{3+}$ , Elektronenkonfiguration  $d^5$ , high-spin.



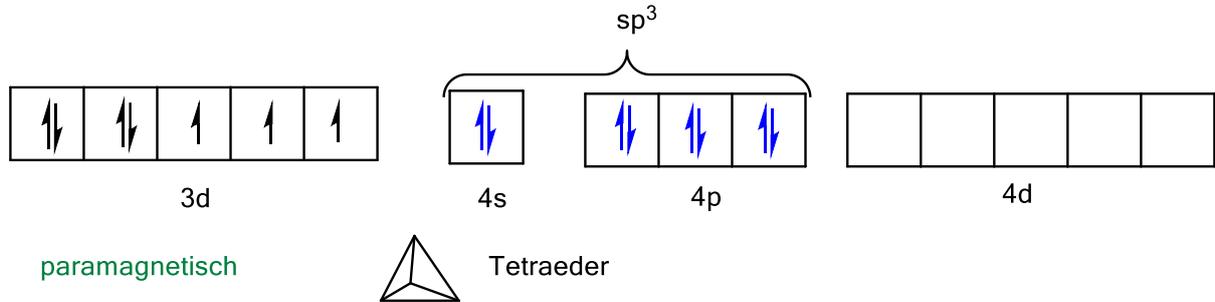
Die fünf ungepaarten Elektronen führen zu **Paramagnetismus**. Die „blauen“ freien Elektronenpaare ergeben nach  $sp^3d^2$ -Hybridisierung einen oktaedrischen Komplex.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ :  $\text{Fe}^{3+}$ , Elektronenkonfiguration  $d^5$ , low-spin.

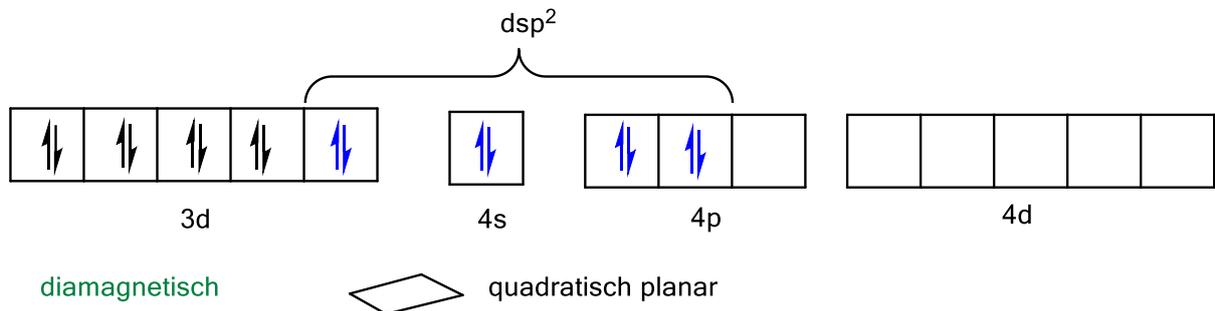


Der Ligand  $\text{CN}^-$  erzwingt die Spinpaarung zum low-spin-Komplex. Der Komplex ist paramagnetisch aufgrund des ungepaarten Elektrons.

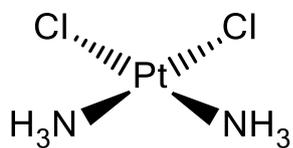
$[\text{Co}(\text{Cl})_4]^{2-}$ :  $\text{Co}^{2+}$ , Elektronenkonfiguration  $d^7$ , high-spin.



$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ :  $\text{Ni}^{2+}$ , Elektronenkonfiguration  $d^8$ , low-spin.



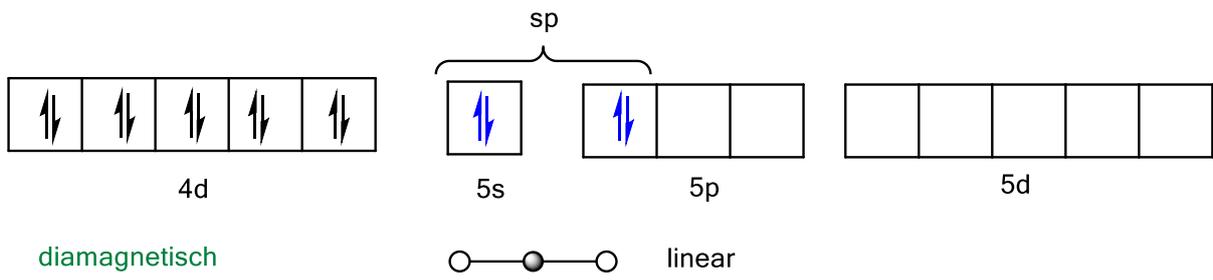
Die  $dsp^2$ -Konfiguration ist für quadratisch-planare Komplexe wichtig, wie z.B. für das bekannte „*cis*-Platin“, das zu den ältesten und am häufigsten benutzten Cancerostatica gehört.



*cis*-Platin

Das „*trans*-Platin“ (Transstellung von Cl- bzw.  $\text{NH}_3$ -Liganden) ist unwirksam (Wirkmechanismus in VL und ÜB).

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ :  $\text{Ag}^+$ , Elektronenkonfiguration  $d^{10}$ .



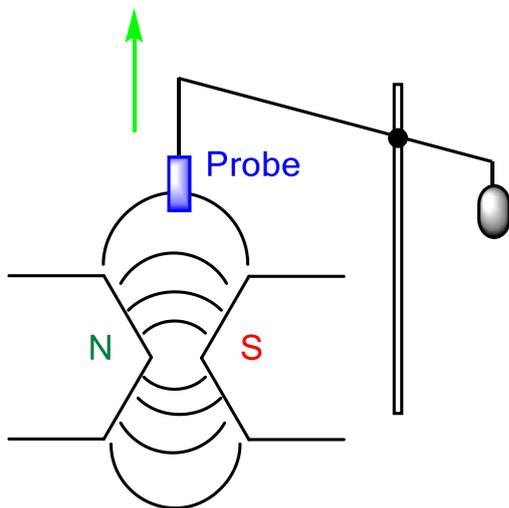
Keine Angaben zum Spinzustand nötig, da  $d^{10}$ -Konfiguration vorliegt.

---

## IV. Magnetismus

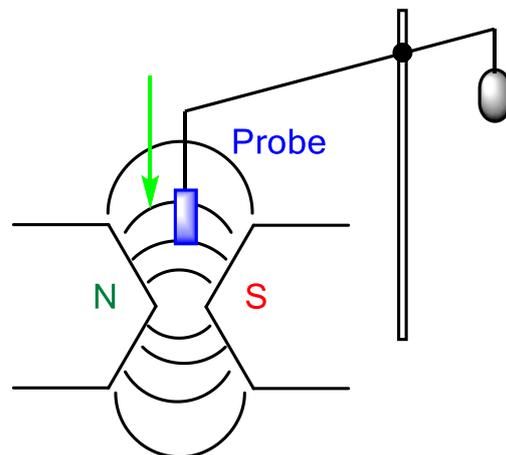
### Diamagnetismus

Eigenschaft der gesamten Materie.  
Hervorgerufen durch Lenz'sche Regel. Elektronen sind bewegliche elektrische Ladungen, die Magnetfelder induzieren, die der Wirkung entgegengerichtet sind.  
Die Probe wird aus dem Feld gedrängt.



### Paramagnetismus

Ungepaarte Elektronen sind "Elementarmagnete", die durch das Feld ausgerichtet werden.  
Kann bis zu  $10^3$ -mal stärker sein als der Diamagnetismus.



|                      |   |
|----------------------|---|
| Antiferromagnetismus | } Ordnungsphänomene<br>des Paramagnetismus. |
| Ferrimagnetismus     |   |
| Ferromagnetismus     |   |

### Dauermagnete

Werkstoffe die ferromagnetisch sein können wie  $\alpha$ -Eisen oder ferrimagnetisch wie der Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Vögel oder Bakterien können sich am Magnetfeld der Erde orientieren, zumeist über Magnetit-Kriställchen.

Sehr starke Dauermagnete sind die sogenannten "Supermagnete", die viele ungepaarte Elektronen enthalten, wie das  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

## V. Heterogene Gleichgewichte

Bisher fand die Chemie in **einer** Phase statt, die es erlaubte, das Massenwirkungsgesetz anzuwenden. Welche Gesetzmäßigkeiten finden Anwendung, wenn die Komponenten in **verschiedenen** Phasen vorliegen? Hier sollen die wichtigsten Beispiele behandelt werden.

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

Das Henry-Dalton'sche Gesetz wird immer dann benötigt, wenn ein Gas im Gasraum mit der Konzentration des Gases in der Lösung in Beziehung gesetzt werden muss. Drücke im Gasraum sind über Manometer einfach zu messen, die Konzentration des Gases in der Flüssigkeit ist dagegen nicht einfach zu bestimmen. Hier hilft die einfache Beziehung.

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

flüssige Phase      Gasphase

Mit der Proportionalitätskonstanten  $k$  lautet das Gesetz:

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

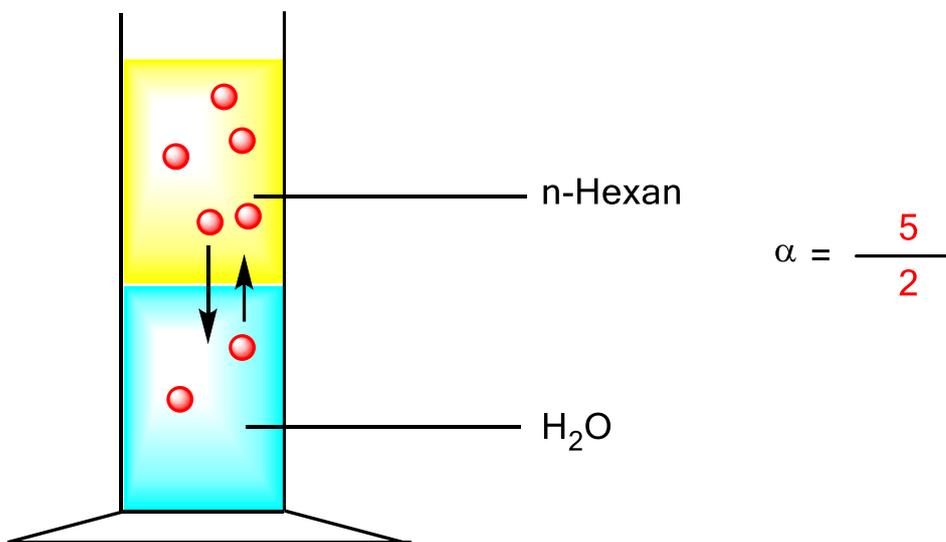
$k$  ist abhängig von Druck und Temperatur.

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

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

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

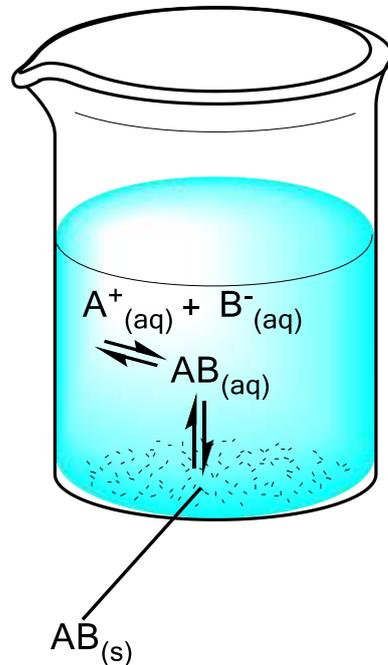
$$\alpha = \frac{c^A(\text{Farbstoff})}{c^B(\text{Farbstoff})} \quad \text{A, B: Phasen}$$



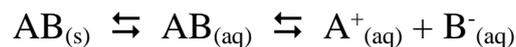
Ein fiktiver **roter** Farbstoff wird zwischen den beiden schwermischbaren Phasen n-Hexan und Wasser verteilt, wobei ein dynamisches GG vorliegt. Ständig wechseln Farbstoffmoleküle von der organischen Phase in die wässrige Phase und umgekehrt.  $\alpha$  ist hier  $5/2$ . n-Hexan ist aufgrund seiner 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 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 Vorgleichgewicht 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 Vorgleichgewicht für eine unbekannt, 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<sub>3</sub>: Calcit (Kalk, Kreide, Marmor, Außenseite der Muschelschalen)

Aragonit (Perlmutter, Perlen, Innenseite der Muschelschalen)

CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O: Gips

CaOx: Calciumoxalat, der anorganische Hauptbestandteil der Nierensteine

Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH): Zähne und Knochen

BaSO<sub>4</sub>: 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“  $A_n B_m(\text{solv})$  an, die dissoziiert sind, nicht immer aber  $c_{A^{x+}}$  oder  $c_{B^{y-}}$ . Diese Stoffmengenkonzentrationen müssen oft noch ausgerechnet werden.

## VI. Thermodynamik der Lösung

### Wann aber geht ein Stoff in Lösung?

Dazu muss die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  für diesen Prozess  $< 0$  sein, d.h. die Reaktion muss exergonisch sein und damit freiwillig in diese Richtung verlaufen.

Das bedeutet, dass im günstigsten Fall der Löseprozess exotherm verläuft ( $\Delta H < 0$ ) und gleichzeitig möglichst viel Unordnung produziert wird ( $\Delta S > 0$ ). Dann ist sichergestellt, dass

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

auf jeden Fall  $< 0$  wird.

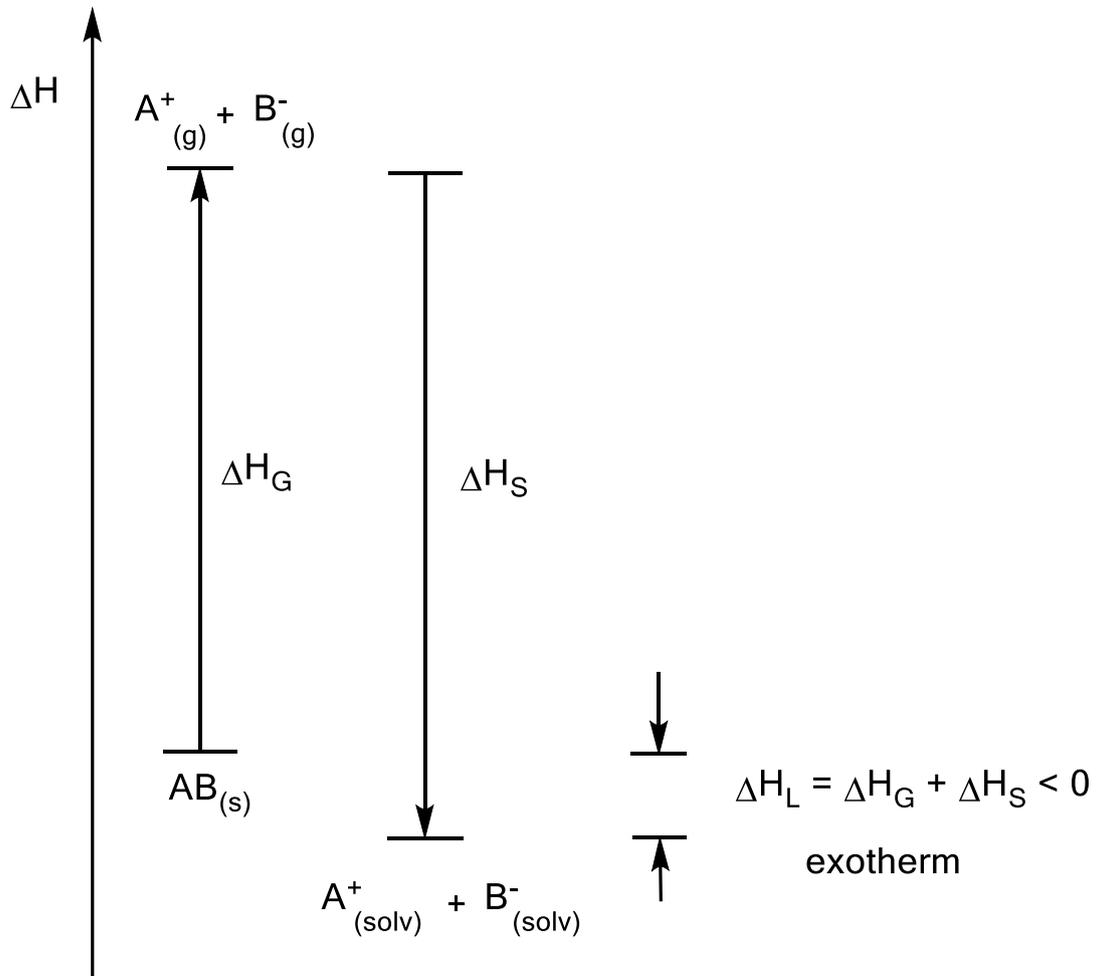
### Wann tritt dieser Fall ein?

Chemisch gesehen unterteilt man den Fall gerne in die „Enthalpie-Frage“ und die „Entropie-Frage“.

Enthalpisch gesehen muss die Gitterenthalpie  $\Delta H_G$  aufgebracht werden, damit die Ladungstrennung ablaufen kann. Gleichzeitig werden Kationen und Anionen mit Lösungsmittelmolekülen umhüllt, in unserem Kontext meist Wasser. Dabei werden die Aquakomplex-Ionen  $[M(H_2O)_m]^{n+}$  gebildet und die Anionen mit schwachen H-Brücken in Lösung gehalten.

$$\Delta H_L = \Delta H_G + \Delta H_S$$

In Abb. 32 ist der exotherme Fall gezeigt.  $\Delta H_S$  ist die Solvatationsenthalpie, im Falle Wasser die Hydratationsenthalpie. Die Entropie ist faktisch immer positiv, so dass  $\Delta G_L < 0$  ist, d.h. der Löseprozess findet statt.

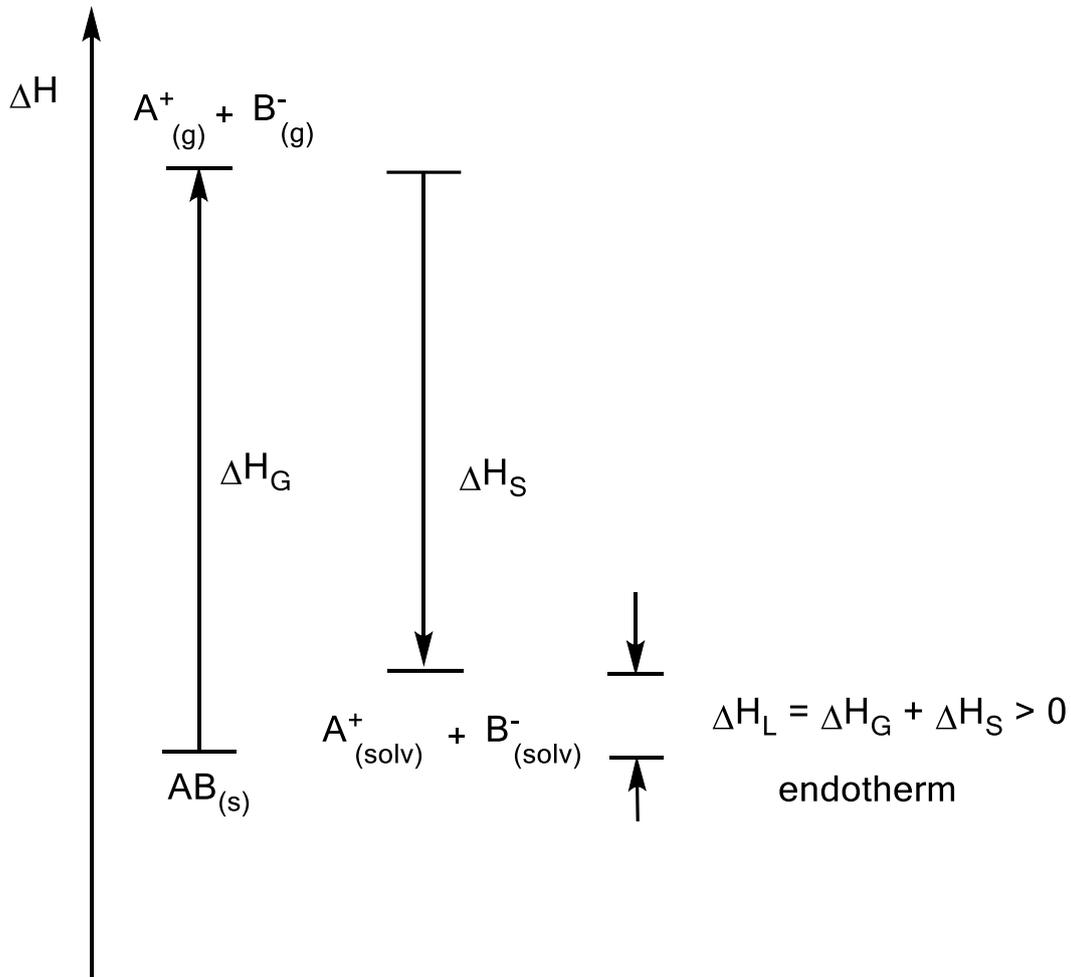


**Abbildung 32:** Exotherme Solvatation (Hydratation) der Ionen.

Was aber, wenn die Solvatationsenthalpie nicht ausreicht (Abb. 33)? Weil  $\Delta G_L$  in unserem Beispiel aber verlangt, dass das Salz in Lösung geht, muss die entsprechende Energie für den Löseprozess der inneren Energie der Lösung entzogen werden, d.h. die Lösung kühlt sich ab. Damit  $\Delta G_L < 0$  wird, muss die Entropie, also die erzeugte Unordnung entsprechend groß sein.

Ist  $\Delta S_L$  nicht groß genug, bleibt  $\Delta G_L > 0$ . Der Löseprozess ist endergonisch, das **Ausfallen** des Salzes ist exergonisch.

Ähnliche Vorstellungen kann man auch für neutrale Moleküle wie Zucker und Harnstoff entwickeln.



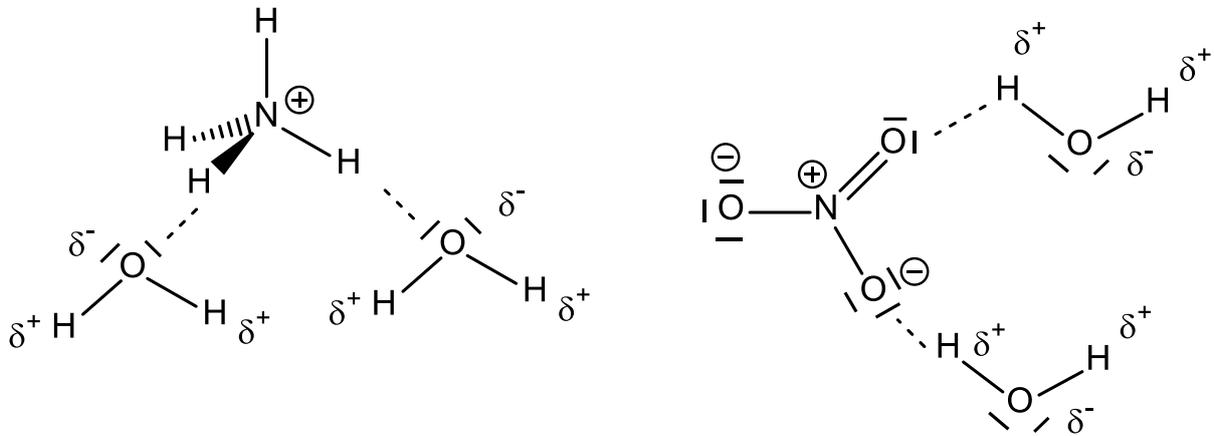
**Abbildung 33:** Endothermer Fall eines Löseprozesses.

Was aber sind Gründe für eine geringe Solvatationsenthalpie?

Salze, die sich endotherm lösen, sind nicht selten. Kochsalz gehört dazu, aber auch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oder  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

In Abb. 34 ist ein chemischer Grund dargestellt. Die Hydratation der Kationen und Anionen liefert nicht genügend Solvatationsenthalpie, da nur H-Brücken ausgebildet werden können.

Aquakomplex-Ionen  $[M(H_2O)_m]^{n+}$  sind hier nicht vorhanden, damit fehlt die Bindungsenthalpie zwischen M und O in den Bindungen M-O.



**Abbildung 34:** Solvataion (Hydratation) von  $NH_4NO_3$ . Vier Wassermoleküle sind beispielhaft eingezeichnet.

## VII. Redox-Reaktionen

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

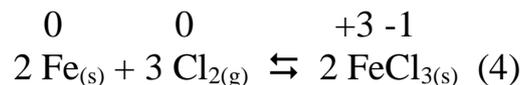
Ursprünglich war die Oxidation eine Reaktion, an der der Disauerstoff, O<sub>2</sub>, beteiligt war.

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<sup>-</sup>-Ion.*

Wie Oxidationsstufen bestimmt werden, wird ausführlich in den ÜB besprochen. Ebenso die Aufstellung von Redoxgleichungen mit Ermittlung der stöchiometrischen Faktoren.

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  $\Delta G$  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)

$\Delta E$  = Spannungsdifferenz in V

$\Delta G^\circ$  = freie Standardenthalpie; reaktionsspezifisch

$R$  = allgemeine Gaskonstante (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

$T$  = 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:

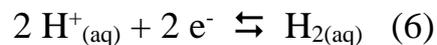
$$\Delta E = \text{EMK} = E_1 - E_2$$

EMK = elektromotorische Kraft

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

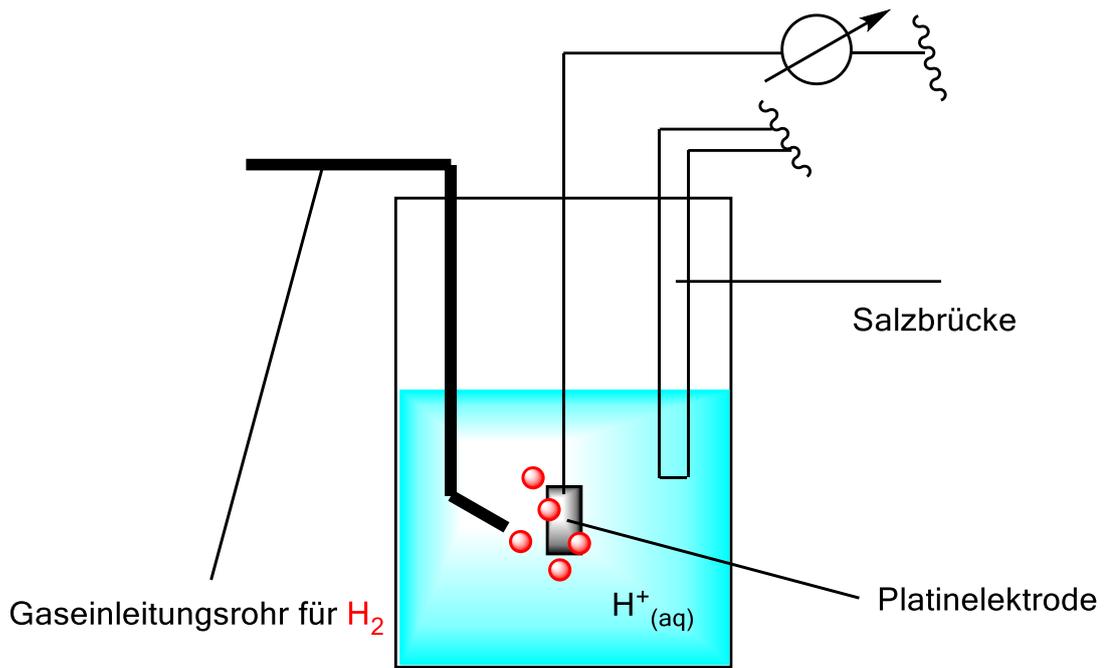
$E_1$  bzw.  $E_2$  sind die sogenannten **Reduktionspotentiale**, weil für die Spannungsreihe (s.u.) immer der Reduktionsschritt angegeben wird, damit das Vorzeichen richtig ist.

$E_1^\circ$  und  $E_2^\circ$  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

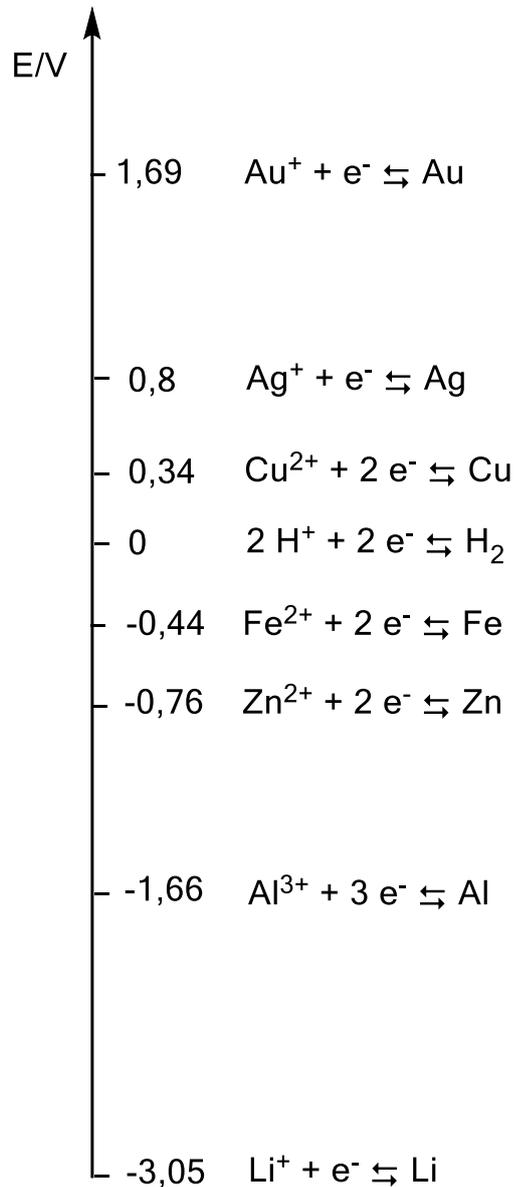
Anwendung (Abb. 35).



**Abbildung 35:** 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  $E^\circ$ -Werte zu bestimmen. Im einfachen Fall „Metall-Ion/Metall“ erhält man die Spannungsreihe der Metalle (Abb. 36). Positive Werte bedeuten Edelmetalle, negative Werte unedle Metalle.

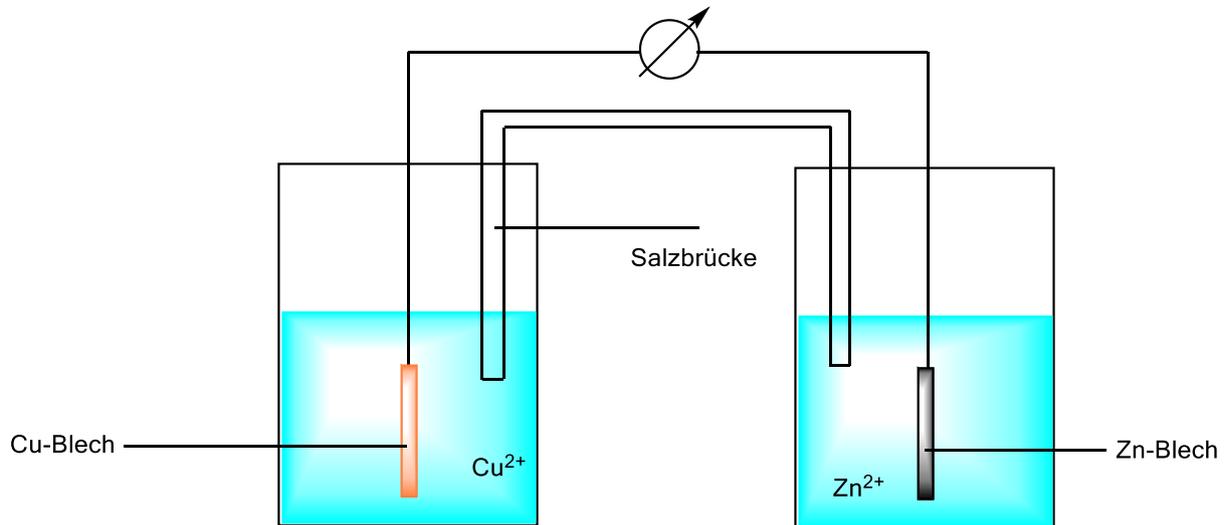


**Abbildung 36:** Spannungsreihe der Metalle mit ausgewählten Beispielen (nicht maßstäblich).

Die Konzentration der Protonen in Abb. 35 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.

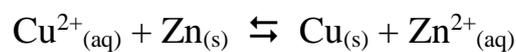
Als Beispiel für eine Batterie sei hier das bekannte Daniell-Element gezeigt (Abb. 37).



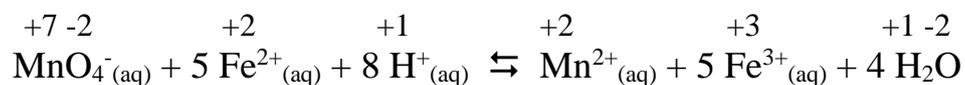
$$\text{EMK} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} + \frac{0,059}{2} \lg c_{\text{Cu}^{2+}} - \left( E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0,059}{2} \lg c_{\text{Zn}^{2+}} \right)$$

**Abbildung 37:** Daniell-Element als Beispiel für eine galvanische Zelle.

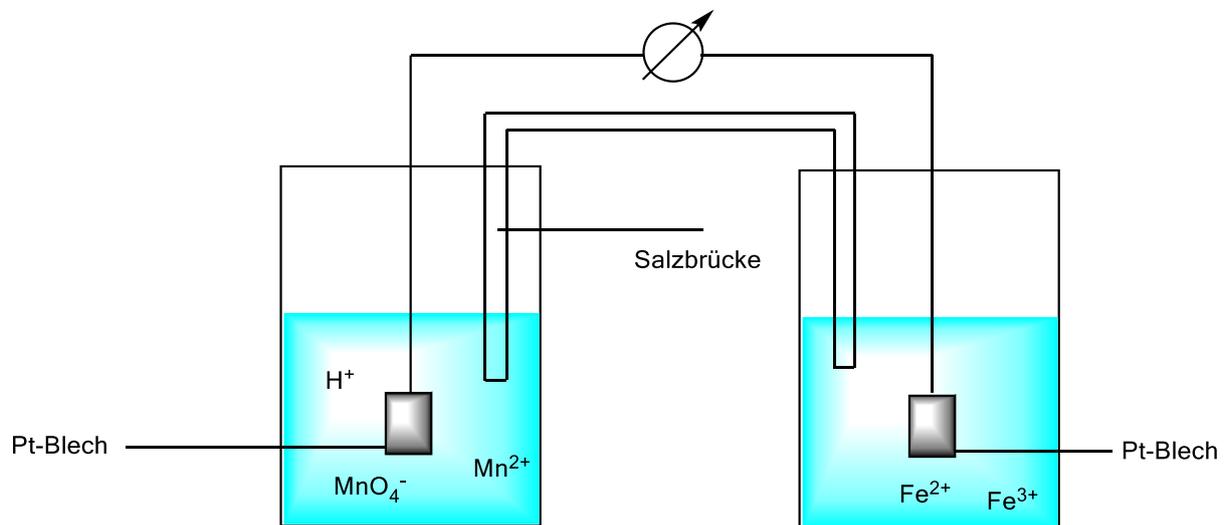
Die entsprechende Reaktionsgleichung für Abb. 37 ist in der richtigen Richtung (exergonisch) aufgestellt:



Redoxreaktionen, in denen alle Beteiligten Reaktionspartner Ionen sind, können ebenfalls in einer galvanischen Zelle zu einer Batterie zusammengestellt werden. Im folgenden Beispiel soll  $\text{MnO}_4^-$  das Oxidationsmittel sein.



In Abb. 38 ist der Aufbau der Batterie gezeigt. Man erkennt, dass es nur Pt-Elektroden gibt. An deren Oberflächen laufen die Redoxprozesse ab.

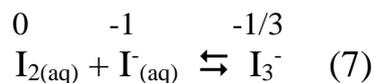


$$\text{EMK} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c_{\text{MnO}_4^-} \cdot c_{\text{H}^+}^8}{c_{\text{Mn}^{2+}}} - \left( E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c_{\text{Fe}^{3+}}^5}{c_{\text{Fe}^{2+}}^5} \right)$$

**Abbildung 38:** Aufbau eines galvanischen Elementes mit kombinierter Redox-Säure-Base-Reaktion.

Die in Abb. 38 behandelte Reaktion ist eine kombinierte Redox-Säure-Base-Reaktion. Die Protonen werden benötigt um die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen der Permanganat-Ionen als Wasser abzufangen. Dadurch wird die EMK pH-abhängig. Je niedriger der pH-Wert, desto stärker wird die Oxidationskraft des  $\text{MnO}_4^-$ -Ions, da sich dann das Reduktionspotential der Halbzelle  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  erhöht.

Kombinierte Redox-Säure-Base-Reaktionen sind recht häufig. Schon die einfache Reaktion zwischen  $\text{I}_2$  und  $\text{I}^-$  ist eine, wie aus Gl. (7) ersichtlich wird.

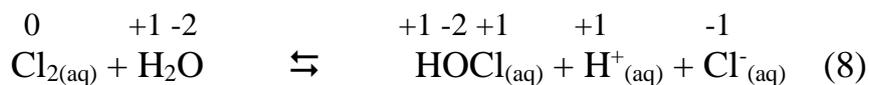


(7) ist sowohl eine Lewis-Säure-Base-Reaktion (Struktur: Abb. 20), als auch eine Redox-Reaktion, denn die Oxidationsstufen haben sich verändert.

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,  $\text{Cl}_2$ , 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,  $\text{OCl}^{-}$ , 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.

## Anhang: Stoffchemie

### VIII. Sauerstoff

Wie viele Elemente hat der Sauerstoff **allotrope** Modifikationen, d.h. die Modifikationen unterscheiden sich in ihrer Struktur und Molekülgröße. In diesem Kontext wird auf zwei Modifikationen des Sauerstoffs eingegangen.



#### Disauerstoff

(Trivialname ist der Name des Elementes: Sauerstoff)



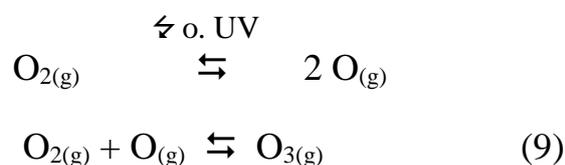
#### Trisauerstoff

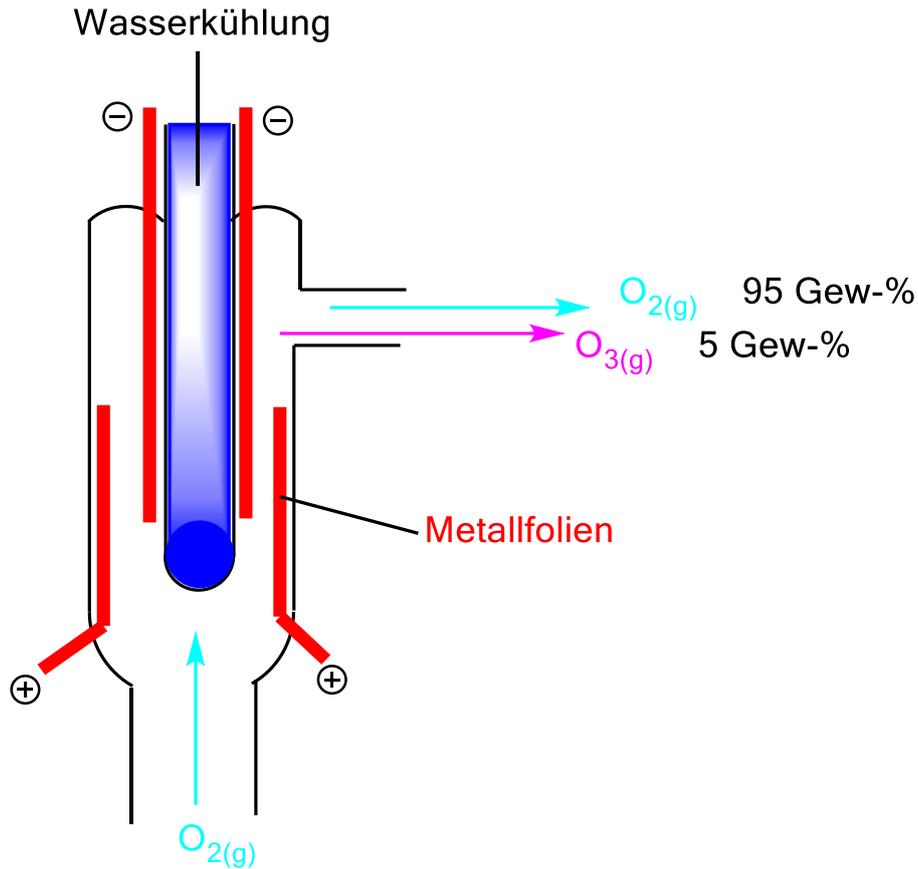
(Trivialname: Ozon)

Die Gewinnung von  $\text{O}_2$  kann durch Elektrolyse des Wassers oder fraktionierter Destillation der Luft (vgl. S. 53) erfolgen. Man erhält ein farbloses Gas (zu hohe Verdünnung in der Luft um die Eigenfarbe zu erkennen), das beim Verflüssigen und Verfestigen **blau** ist.

MO-Schema, Bindungsordnung und Magnetismus siehe S. 40 - 42.

Das Ozon wird in unserer Erdatmosphäre durch UV-Strahlung erzeugt, kann aber auch bei elektrischen Entladungen nachgewiesen werden. Gezielt hergestellt (vgl. die Gln. (9)) wird es mit dem Siemens-Ozonisator (Abb. 39) mittels stiller elektrischer Entladung.



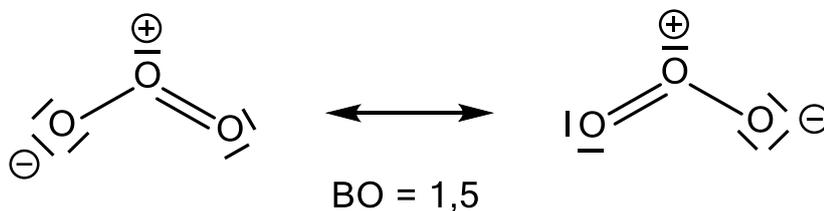


**Abbildung 39:** Herstellung von Ozon mittels stiller elektrischer Entladung im Siemens-Ozonisator.  $O_{2(g)}$  ist Edukt und Trägergas.

Das Gas  $O_{3(g)}$  ist in großer Konzentration **blau**, in flüssiger Phase als  $O_{3(l)}$  **violettblau** (Sdp.  $-110\text{ °C}$ ) und als Feststoff  $O_{3(s)}$  **schwarzviolett** (Smp.  $-193\text{ °C}$ ).

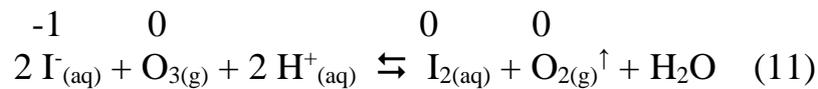
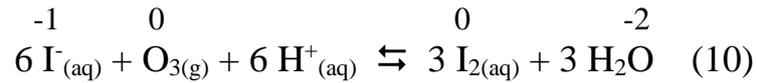
Physiologisch gesehen ist das Ozon ein starkes Gift, das auf niedrigere Lebewesen toxisch wirkt.

Es kann deshalb zur Desinfektion von Wasser benutzt werden. Es ist allerdings sehr geruchsintensiv und auch für den Menschen gesundheitsschädlich. Die Lewis-Formel gibt den Charakter des Moleküls sehr gut wieder.



Die Bindungsordnung ist 1,5. Das Molekül besitzt keinen Radikalcharakter, ist also diamagnetisch aber sehr reaktiv aufgrund des Energieinhalts, der investiert werden musste, um es zu erzeugen (vgl. die Gln. (9)).

$O_{3(g)}$  wird gerne als Oxidationsmittel verwendet, wie die Gln. (10) und (11) beweisen.



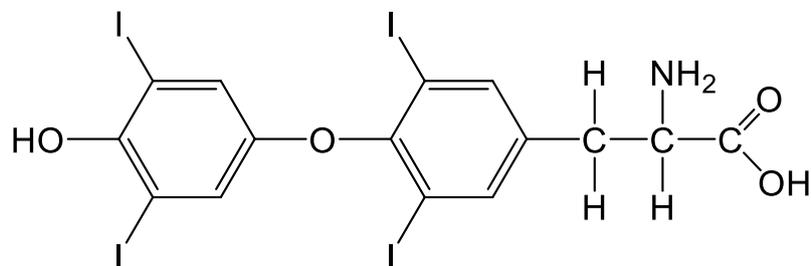
In beiden Fällen wird  $I_2$  gebildet, das mit überschüssigen  $I^{-}$ -Ionen zum **braunen**  $I_3^{-}$  abreagiert.

Ozon ist verglichen mit Disauerstoff sehr energiereich; deswegen zerfällt es auch sehr leicht wieder.

### Einschub I

Wofür braucht ein biologischer Organismus Iodid-Ionen?

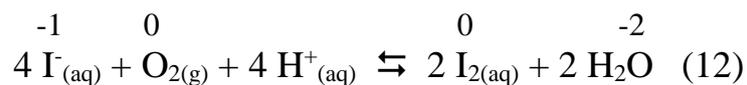
Eines der wichtigsten iodhaltigen Produkte der biochemischen Verwertungskette bildet das *Thyroxin*.



Thyroxin ist eine Aminosäure, die vom Körper selbst aufgebaut wird (auf die exakte Stereochemie am  $\alpha$ -C-Atom wird nicht eingegangen). Dazu benötigt er aber die Iodid-Ionen. Der sogenannte „Iodmangel“ kann zu verschiedenen Problemen führen.

- 1) Thyroxin ist für den Energiestoffwechsel zuständig. Mangel kann zu Kropfbildung oder ständigem Kältegefühl führen.
- 2) Stehen Iodid-Ionen nicht im ausreichendem Maße während der Säuglings- und Kleinkindphase zur Verfügung, führt das zu Kretinismus (Unterentwicklung des Gehirns), was nicht durch nachträgliche Verabreichung von Iodid-Ionen korrigiert werden kann.
- 3) Für manche Organismen ist der Übergang von der Jugendphase zum adulten Tier entscheidend mit der Gegenwart von Thyroxin verknüpft. Das bekannteste Beispiel ist der Axolotl, ein Querszahnmolch aus Mexico, der sein gesamtes Leben als Kiemenatmer verbringt. In Gegenwart von Iod-haltiger Nahrung wird Thyroxin gebildet und das Tier wird zum „erwachsenen“ Molch mit Lungenatmung.

„Iodiertes“ Speisesalz enthält keine Iodid-Ionen, da diese oxidationsempfindlich sind (vgl. Gl. (12)). Das Speisesalz wird mit Iodaten,  $\text{NaIO}_3$  oder  $\text{KIO}_3$ , versetzt. Im Körper werden Iodate durch biochemische Prozesse in Iodid-Ionen verwandelt.

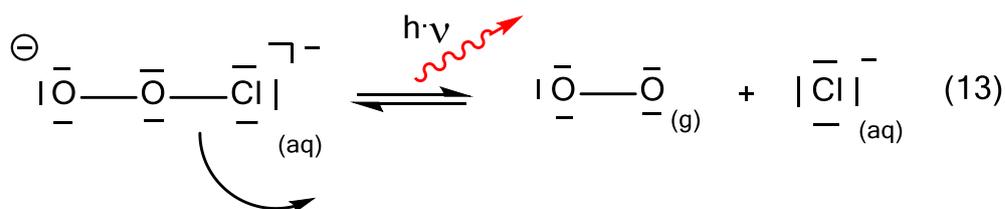


KI wird aber in sogenannten „Iodtabletten“ bereitgehalten, falls es z.B. zu nuklearen Unfällen kommt, und, wenn nötig, dann zur Verfügung gestellt.

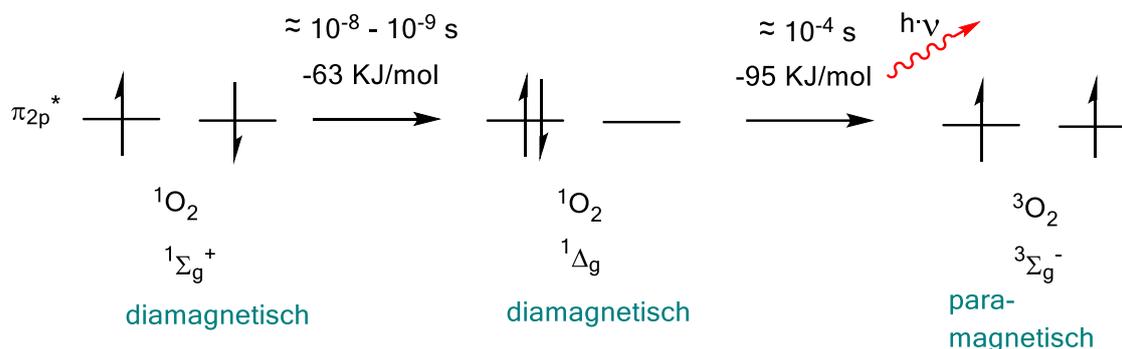
---

## Singulett-Sauerstoff

Disauerstoff  $O_{2(g)}$  liegt in der Luft als Triplett-Sauerstoff,  $^3O_{2(g)}$ , vor. Der Begriff *Triplett* weist auf die drei Einstellungsmöglichkeiten der beiden ungepaarten Elektronen in den  $\pi^*$ -Orbitalen hin (vgl. Abb. 15), nämlich  $\uparrow\uparrow$ ,  $\downarrow\downarrow$ , und die symmetrische Kombination von  $\uparrow\downarrow$ . Der Singulett-Sauerstoff,  $^1O_{2(g)}$ , ist sehr energiereich und hat nur eine Möglichkeit der Einstellung seiner Spins, nämlich die antisymmetrische Kombination  $\uparrow\downarrow$ . Er kann in chemischen Reaktionen z.B. nach Gl. (13) entstehen. Hier werden die Edukte  $Cl_{2(g)}$ , Natronlauge und Wasserstoffperoxid in Wasser gemischt. Das Ergebnis ist das  $O-O-Cl^-$ -Ion, das dann nach (13) zerfällt. Dabei wird **dunkelrotes** Licht abgestrahlt.



Wie man an (13) erkennt, entstehen nur Produkte, die einen Singulett-Zustand besitzen und damit diamagnetisch sind. Zur Erinnerung:  $^3O_{2(g)}$  ist paramagnetisch! In Abb. 40 sind die unterschiedlichen Spezies anhand der Grenzorbitale  $\pi_{2p}^*$  charakterisiert. Die Symbolik der Bezeichnungen stammt aus der korrekten fachlichen Darstellung und muss **nicht** gelernt werden.

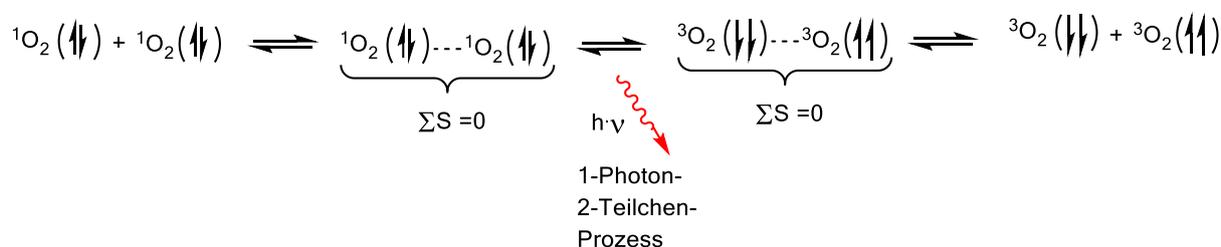


**Abbildung 40:** Abfolge der energetischen Zustände von O<sub>2</sub>.

Wie aus Abb. 40 ersichtlich wird, ist der erste Übergang mit  $\approx 10^{-8} - 10^{-9} \text{ s}$  sehr schnell, da er **spin erlaubt** ist. Der Gesamtspin von  $\Sigma S = 0$  bleibt erhalten. Der zweite Übergang ist mit  $10^{-4} \text{ s}$  ca. vier Größenordnungen langsamer. Spinverbotene Übergänge sind deutlich langsamer und auf den ersten Blick haben wir es damit auch zu tun, denn im  $^3O_2$  ist durch die beiden ungepaarten Elektronen mit  $s = +1/2$  der Gesamtspin nun  $\Sigma S = 1$ .

Singulett-Triplett-Übergänge in der Zeitskala von Sekunden sind in der Chemie nicht ungewöhnlich.

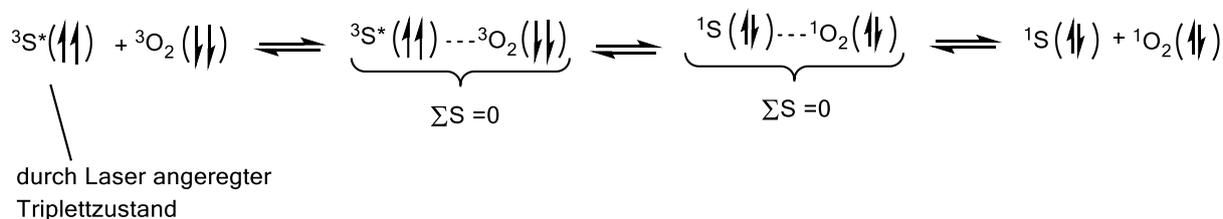
Hier wird der lange Zeitraum aber benötigt, damit sich  $^1O_2$ -Moleküle in einem Begegnungskomplex finden können. Der eigentliche Übergang ist spin erlaubt (Abb. 41).



**Abbildung 41:** Übergang vom Singulett-Zustand in den Triplett-Zustand des O<sub>2</sub>-Moleküls.

-95 kJ/mol würden nur für Quanten im infraroten Bereich ausreichen. Dadurch, dass aber zwei Teilchen ihre Energien „zusammenlegen“, erhält man ein Photon im **roten** Lichtspektrum.

Singulett-Sauerstoff kann auch mit sogenannten Sensibilisatoren, zumeist Farbstoffe, erzeugt werden. Die altertümliche Rasenbleiche konnte nur mit Wasser, Luft und UV-Strahlung durchgeführt werden. Wurden feuchte, weiße Tücher auf Rasenflächen ausgebreitet so bewirkte die UV-Strahlung mit  $O_{2(g)}$  die Bildung geringer Mengen von  $O_{3(g)}$  und mit Wasser die Bildung von geringen Mengen  $H_2O_2$ . Mit Hilfe des Chlorophylls aus den Grashalmen als Sensibilisator wurden auch Spuren von  $^1O_{2(g)}$  erzeugt. Alle drei gebildeten Stoffe wirken oxidativ auf Farbstoffe in der Wäsche und zerstören diese. Die Wäsche wurde gebleicht. Man kann Sensibilisatoren mit Laserlicht „pumpen“, also in einen höheren Energiezustand überführen. Die Energie wird wieder über einen Begegnungskomplex an  $^3O_2$ -Moleküle abgegeben,  $^1O_{2(g)}$  wird gebildet nach Abb. 42.



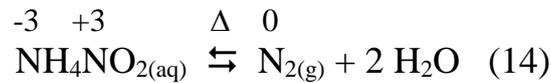
**Abbildung 42:** Der Prozess ist ebenfalls spinerlaubt.

Singulett-Sauerstoff ist zu **nicht-radikalische** Additionen, z.B. an die Doppelbindungen von Alkenen, in der Lage. Eines der wichtigsten Anti-Malaria-Mittel, das Artemisinin, hat einen Reaktionsschritt mit Singulett-Sauerstoff in der Synthese-Kaskade.

## IX. Stickstoff

Stickstoff besitzt nur eine Modifikation, den Distickstoff  $N_2$ . Die Lewis-Formel gibt korrekt die BO 3 im Molekül  $N \equiv N$  wieder. Er liegt zu ca. 78 % in unserer Atmosphäre vor und wird technisch durch das Linde-Verfahren (vgl. Abb. 25) gewonnen.

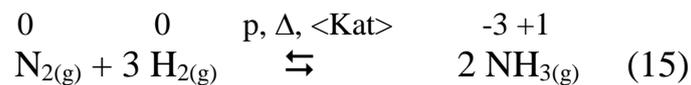
Im Labor ist  $N_{2(g)}$  sehr einfach durch eine Komproportionierung nach Gl. (14) zugänglich.



Das wichtigste chemische Produkt, das aus  $N_{2(g)}$  gewonnen wird, ist der Ammoniak,  $NH_3$ .

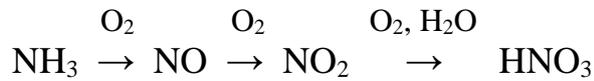
Er steht am Anfang einer Verwertungskette zu Dünger und Sprengstoffen.

Ammoniak wird nach Gl. (15) großtechnisch erzeugt.



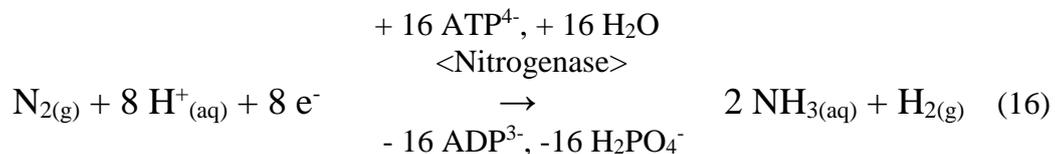
Die praktische Umsetzung erfolgt bei 400 - 500 °C, 150 - 250 bar mit ca. 15 % Umsatz. Der Katalysator besteht im Wesentlichen aus  $\alpha$ -Fe und speziellen Zuschlägen. Der Grund für die drastischen Bedingungen liegt in der hohen Aktivierungsenergie für die Aufspaltung der Dreifachbindung im  $N_{2(g)}$  und der ebenfalls stabilen Einfachbindung im  $H_{2(g)}$ . Der Katalysator unterstützt mit seiner Oberfläche diese Aufspaltung.

Die Verwertungskette verläuft wie folgt:



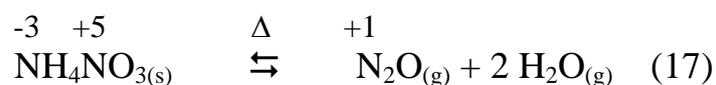
Aus  $\text{HNO}_3$ , der Salpetersäure, kann man Dünger wie das Ammoniumnitrat,  $\text{NH}_3\text{NO}_3$ , oder Sprengstoffe wie Nitroglycerin und TNT herstellen.

Die Natur stellt  $\text{NH}_3$ , der für die Bildung von Aminosäuren unerlässlich ist, ebenfalls aus dem Luftstickstoff her, allerdings unter Normaldruck und bei Zimmertemperatur. Typisch dafür sind die Knöllchenbakterien an den Wurzeln von Schmetterlingsblütlern wie Bohnen oder Klee. Die Knöllchenbakterien besitzen das Enzym **Nitrogenase**, das in der Lage ist,  $\text{N}_2$  zu  $\text{NH}_3$  nach Gl. (16) zu formen.



Da in (16) auch Diwasserstoff entsteht, ist die Nitrogenase auch eine Hydrogenase. Die sogenannte „Aktivierung“ des Distickstoffs, also die Lockerung der  $\text{N}=\text{N}$ -Dreifachbindung, findet in Fe-S-Clustern statt (Fe-S-Cluster werden in den ÜB besprochen).

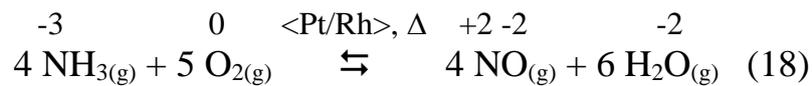
Das oben erwähnte Ammoniumnitrat erlaubt einen einfachen Zugang zu Lachgas nach Gl. (17).



Isotopenmarkierungen zeigten, dass die Stickstoffatome im  $\text{N}_2\text{O}$  genau definiert vorliegen:

aus  $^{15}\text{NH}_4^+$   $^{14}\text{NO}_3^-$  wird  $^{15}\text{N}=\text{N}=\text{O}$ .

$\text{NH}_3(\text{g})$  wird mit  $\text{O}_2(\text{g})$  zu  $\text{NO}$  nach Gl. (18), dem Ostwald-Verfahren, umgesetzt, wobei der Gasstrom durch ein glühendes Pt/Rh-Netz geleitet wird (Kontaktzeit nur  $10^{-3}$  s).



Wird auf den Katalysator verzichtet, entsteht nur  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Der Katalysator zeigt hier eine seiner wichtigen Eigenschaften: **er eröffnet neue Reaktionswege**.

---

### Einschub Katalysator

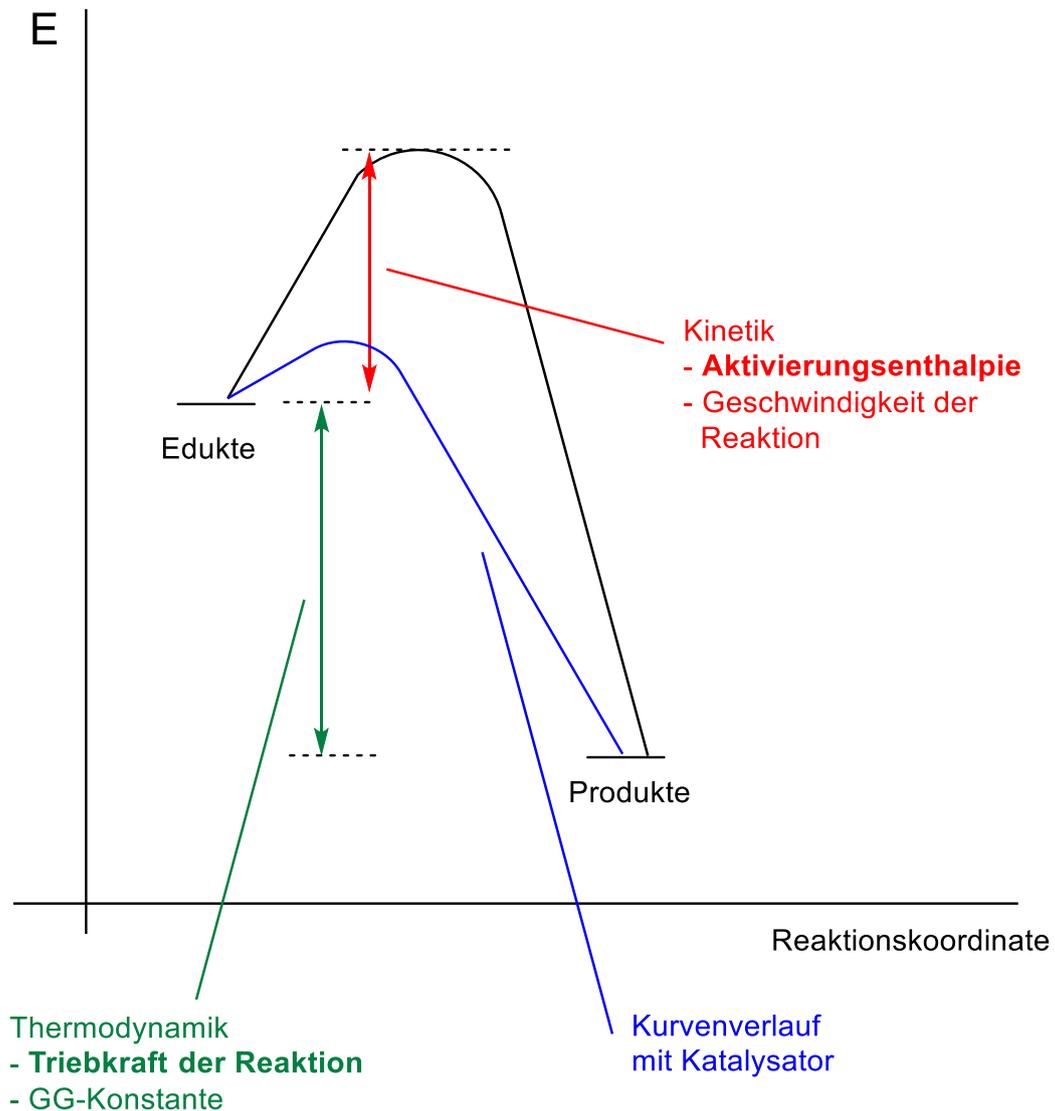
*Was muss ein Katalysator können und was kann er nicht?*

- 1) Er beschleunigt die Reaktion durch Senkung der Aktivierungsenthalpie.
- 2) Das GG stellt sich dadurch schneller ein.
- 3) Er geht unzerstört aus der Katalyse hervor.

**Vorsicht!** Hier existieren immer Missverständnisse: Damit die Aktivierungsenthalpie gesenkt werden kann, **muss** der Katalysator ins Reaktionsgeschehen eingreifen. Er wird nur am Ende wieder unzerstört freigesetzt.

- 4) Ein Katalysator kann neue Reaktionswege eröffnen (vgl. Gl. (18))
- 5) Er verändert **nicht** die Lage des GG.

In Abb. 43 ist das Geschehen stark vereinfacht wiedergegeben. In der OC wird auf das Thema noch intensiver eingegangen.

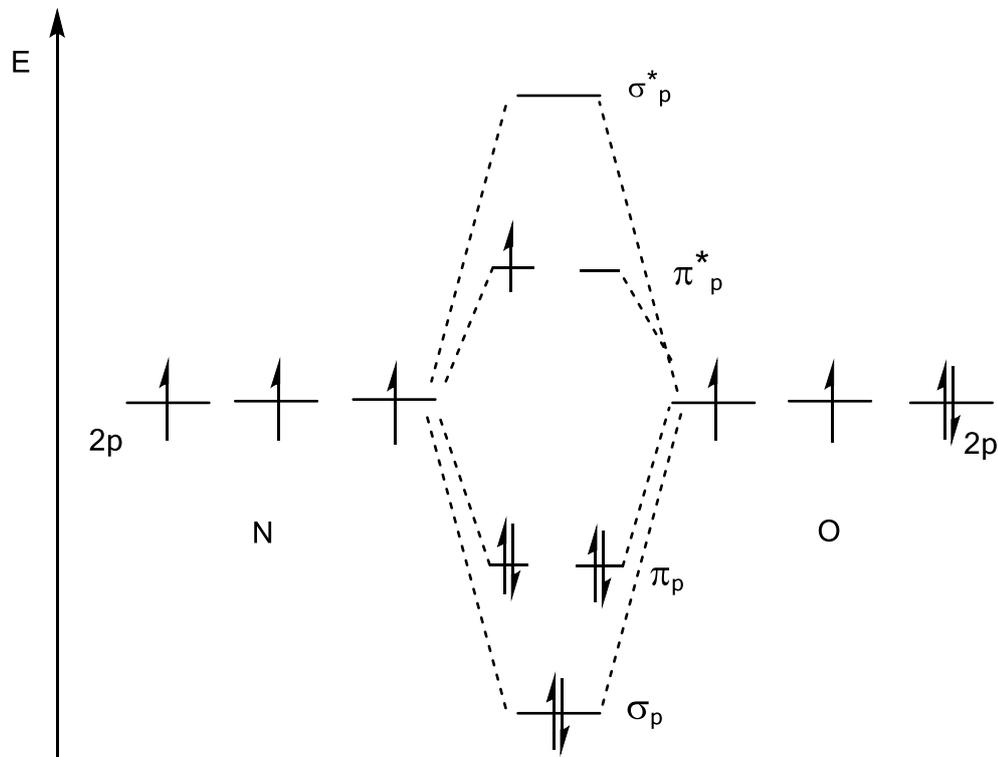


**Abbildung 43:** Einfaches Bild eines Reaktionsverlaufes. Man erkennt, dass sich nur die Aktivierungsenthalpie erniedrigt hat, die Reaktion also schneller verläuft.

Aus Abb. 43 wird weiterhin ersichtlich, dass der Katalysator auch die Rückreaktion katalysiert. Die investierte Aktivierungsenthalpie in der **Hinreaktion** ist nicht verloren, sondern wird im Laufe der Reaktion wieder freigesetzt (zumeist als Wärme).

Anders bei der **Rückreaktion**. Hier „verliert“ man einen Teil der Aktivierungsenthalpie. Dieser Teil steckt aber nun als „potentielle“ Energie wieder in den Edukten.

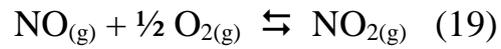
Das NO ist radikalisch und damit paramagnetisch. Die Bindungsordnung beträgt 2,5. Das kann man nur über das MO-Schema (Abb. 44) verstehen. Die Lewis-Darstellung ist limitiert und kann die Verhältnisse nur ungenügend wiedergeben, da das „Radikalelektron“ in einem  $\pi^*$ -Orbital steckt.



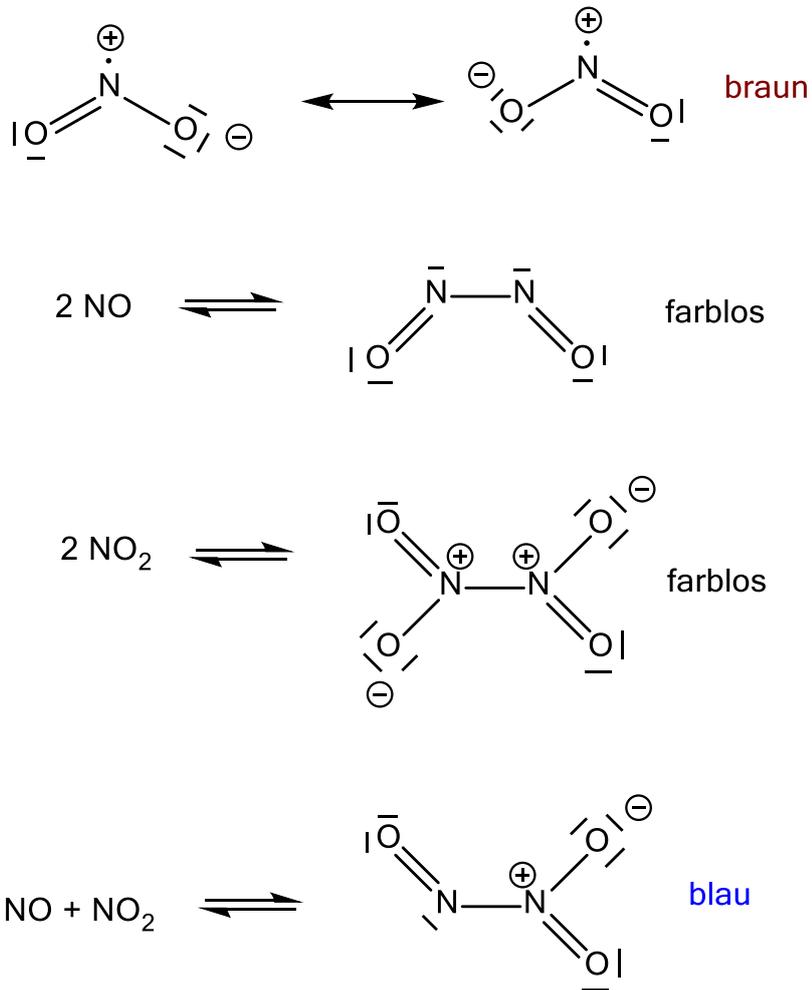
**Abbildung 44:** Grenzorbitschema des NO-Moleküls.

NO ist ein giftiges, farbloses Gas, das in unserem Körper in Spuren erzeugt wird. Es dient als Neurotransmitter und erweitert die Arterien. Daher sind Medikamente, die z.B. Nitroglycerin enthalten, schon lange in Gebrauch. Der Körper macht daraus NO, welches zur Erweiterung der Herzkranzgefäße bei *Angina pectoris* dient.

Aus NO und O<sub>2</sub> wird nach Gl. (19) NO<sub>2</sub>.

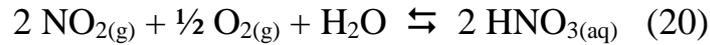


NO<sub>2</sub> ist ein giftiges, **braunes** Gas. Es ist ein Radikal und damit paramagnetisch. NO<sub>(g)</sub> und NO<sub>2(g)</sub> können zu drei Produkten „dimerisieren“ (vgl. Abb. 45).



**Abbildung 45:** Reaktionsprodukte durch Reaktion zweier Radikale.

Stickstoffdioxid kann nun nach Gl. (20) zur Salpetersäure umgesetzt werden.



Mit  $\text{NH}_{3(\text{g})}$  kommt es in einer einfachen Säure-Base-Reaktion zur Ausbildung von Ammoniumnitrat,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Ammoniumnitrat ist ein guter Dünger, denn die Pflanzen sind nach Aufnahme in der Lage, sowohl die Ammonium-Funktion also auch die Nitrat-Funktion in Aminosäure-Äquivalente umzuwandeln.

Gleichzeitig ist Ammoniumnitrat nicht ungefährlich. Bei schlagartiger Energiezufuhr zersetzt es sich explosionsartig; es wird als „Billigsprenstoff“ von Minengesellschaften verwendet.

Der Grund ist das gleichzeitige Vorliegen eines Ions, in dem N eine niedrige Oxidationsstufe hat, und eines Ions, in dem eine hohe Oxidationsstufe des N vorliegt.



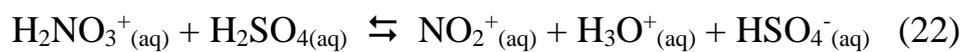
Bei der Explosion findet ein schneller Elektronenaustausch statt. Hauptprodukte sind  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  und  $\text{N}_{2(\text{g})}$ .

Salpetersäure, die auch Scheidewasser genannt wird, weil sie den „König“ der Metalle, das Gold von Silber scheiden kann (vgl. Gl. (21)), ist schon lange bekannt.

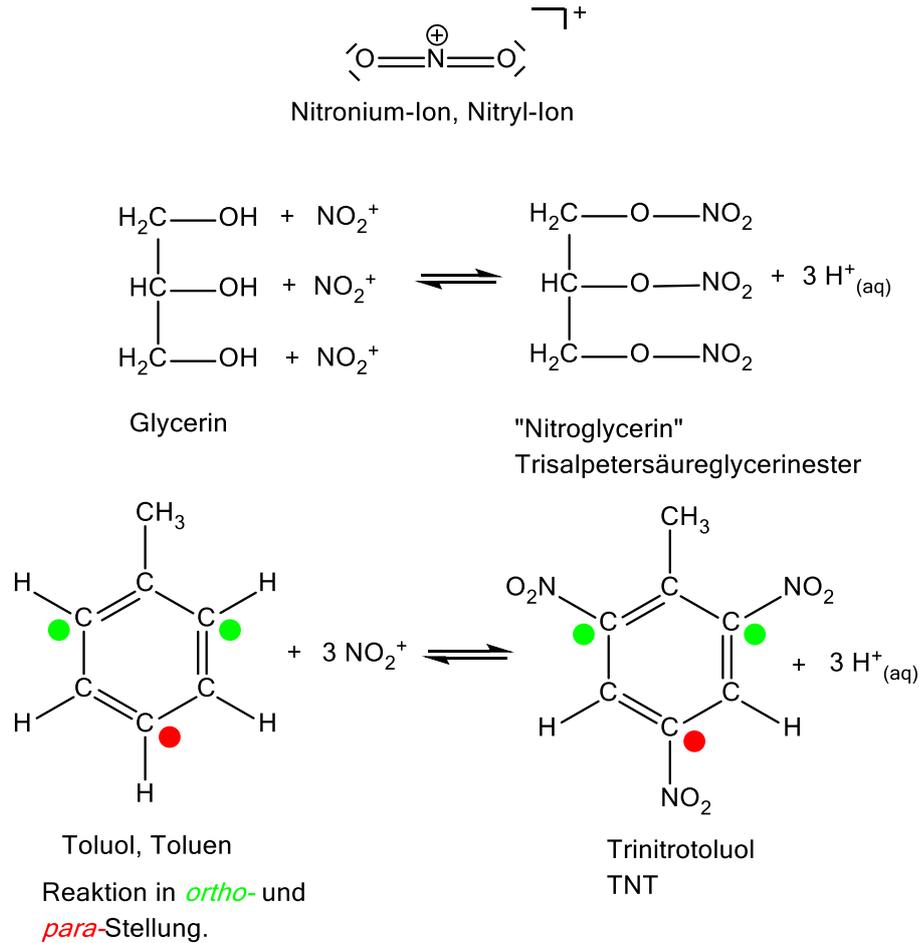


(21) ist gleichzeitig die Reaktion, mit der Höllenstein, das Silbernitrat  $\text{AgNO}_3$ , hergestellt wird. Au reagiert nicht, da dessen Reduktionspotential zu hoch ist. Beachten Sie bitte, dass Salpetersäure **nicht** als Säure Ag oxidiert hat, sondern die Nitrat-Ionen!

Aus  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird **Nitriersäure** hergestellt, die  $\text{NO}_2^+$ -Ionen nach den Gln. (22) freisetzt. Sie sind das Agens, das bei Nitrierungen wirksam wird.



Die Schwefelsäure ist so stark, dass sie im ersten Schritt die Salpetersäure protoniert und im zweiten Schritt durch ihre hygroskopische Wirkung das Wasser aufnimmt. Das Wasser wurde durch die Protonierung der Salpetersäure als gute Abgangsgruppe vorgebildet. In Abb. 46 sehen Sie zwei typische Reaktionsprodukte von Nitrierungen und das  $\text{NO}_2^+$ .



**Abbildung 46:** Nitrierung von Glycerin und Toluol.

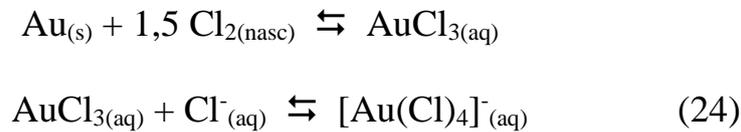
Das „Nitroglycerin“ (Trivialname) ist keine Nitro-Verbindung, das TNT sehr wohl. Eine Nitro-Verbindung muss eine C-NO<sub>2</sub>-Funktion enthalten.

Die Salpetersäure ist Grundlage einer weiteren aggressiven Säuremischung (vgl. Gl. (23)).

Aus Salpetersäure und konz. Salzsäure wird das **Königswasser** gemischt, welches den „König der Metalle“, das Gold, oxidativ nach den Gln. (24) löst.

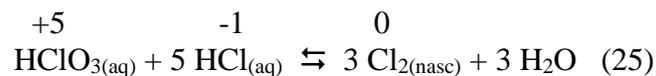


Das reagierende Agens ist das naszierende Chlor ( $\text{Cl}_2$  im Augenblick seines Entstehens). Das Nitrosylchlorid  $\text{Cl-N=O}$  ist ebenfalls Reaktionsprodukt.



Das entstehende Gold(III)chlorid  $\text{AuCl}_3$  reagiert sofort mit einem überschüssigen Chlorid-Ion zum Tetrachloridoaurat(III),  $[\text{Au}(\text{Cl})_4]^-$ , einem quadratisch-planaren Komplex-Teilchen.

Bei der Reaktion entwickeln sich auch nitrose Gase,  $\text{NO}_x$ . Daher ist es manchmal sinnvoll, auf **Euchlorin-Lösung** zurückzugreifen [Gl. (25)].



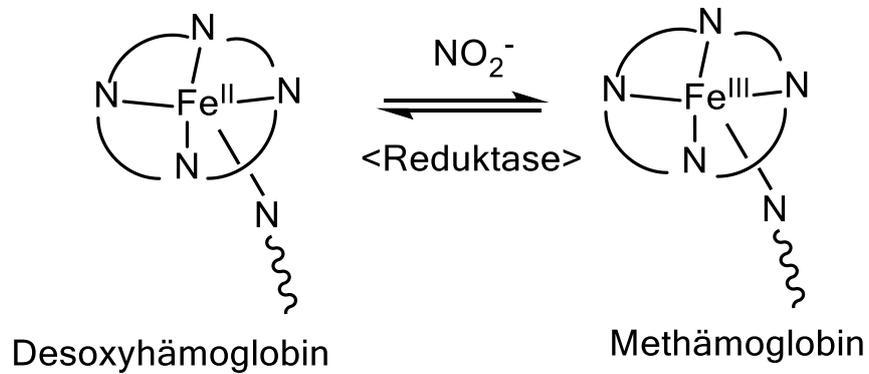
Auch hier wird naszierendes  $\text{Cl}_2$  entwickelt, welches Gold oder Platin wie das Königswasser oxidativ in Lösung bringt.

Dazu kann man mit Euchlorin-Lösung **Gewebeproben** komplett in kurzer Zeit in wässrige Lösung überführen.

Eine Nitrat-Belastung des Trinkwassers stellt für Säuglinge ein Problem dar. Aus Nitrat wird im Körper Nitrit, welches das Desoxyhämoglobin zum Methämoglobin oxidiert (vgl. Abb. 47).

Ab einem gewissen Alter kann der Körper mit Hilfe der Methämoglobin-Reduktase  $\text{Fe}^{\text{III}}$  wieder zu  $\text{Fe}^{\text{II}}$  reduzieren. Daher ist für Erwachsene die Aufnahme eines gewissen Nitrat-Spiegels im Trinkwasser sowie der Verzehr von gepökeltem Fleisch (enthält  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ -Ionen) relativ unbedenklich.

Säuglinge entwickeln bei zu hohem Nitrat-Gehalt durch einen Mangel an Desoxyhämoglobin eine „**Blausucht**“, eine Form der Zyanose. Die Haut färbt sich **blau**, da Methämoglobin kein  $O_2$ -Molekül binden kann.



**Abbildung 47:** Oxidation des Desoxyhämoglobins zum Methämoglobin (vereinfachte Reaktionsgleichung).

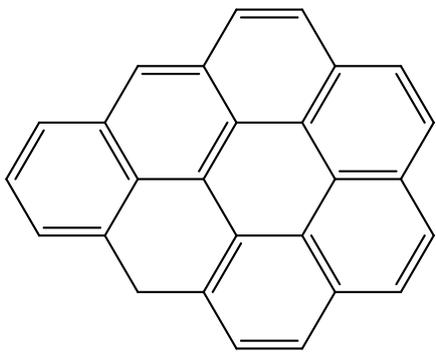
## X. Kohlenstoff

Kohlenstoff hat mehrere allotrope Modifikationen, von den die drei wichtigsten der **Graphit**, der **Diamant** und die **Fullerene** sind.

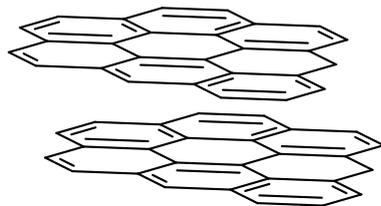
### a) Graphit

Der Graphit ist die bei Zimmertemperatur stabile Modifikation und in Produkten wie Li-Akkus, Bleistiften oder Elektrodenmaterialien enthalten.

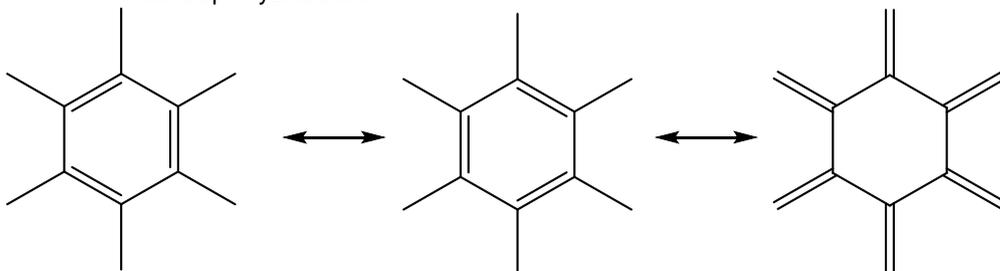
Graphit ist schwarz durch sein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem (vgl. Abb. 48) und leitet den Strom anisotrop. Gute Leitung in der Schicht, schlechte Leitung senkrecht zur Schicht. Daher sind die Elektroden zumeist polykristallin um eine gleichmäßige Elektronenleitung zu garantieren.



Ausschnitt aus der 2d-unendlichen Schicht der Graphitstruktur. Die C-Atome sind  $sp^2$ -hybridisiert.



Ausschnitt aus der 3d-Anordnung der Schichten im Graphit



Drei mögliche Resonanzstrukturen bei einem Ausschnitt aus der Graphitschicht. Daher beträgt die BO 1,33.

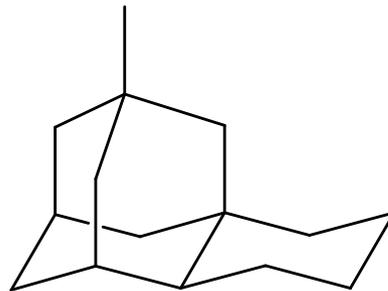
**Abbildung 48:** Der Graphit.

## b) Diamant

Der Diamant hat seine enorme Härte aus der 3d-Raumnetzstruktur (vgl. Abb. 49). Denn zur Spaltung müssen C-C-Bindungen gebrochen werden. Da die  $\pi$ -Elektronen fehlen, ist er farblos. Er leitet aber durch kollektive Gitterschwingungen die Wärme sehr gut.

Gewonnen wird der Diamant, da er die Hochtemperatur-Hochdruck-Modifikation des Kohlenstoffs ist, bei ca. 3000 °C und 130.000 bar (geologische Bedingungen). Für eine Erzeugung im Labor wird der Diamant, aus in einer Metallschmelze (Fe, Ni) gelöstem Graphit, bei 1500 °C und 60.000 bar kristallisiert. Der Trick besteht darin, dass sich Graphit in der Schmelze gut löst, der Diamant aber nicht und an der Oberfläche ausgeschieden wird. So sind künstliche Diamanten von mehreren Karat gewinnbar.

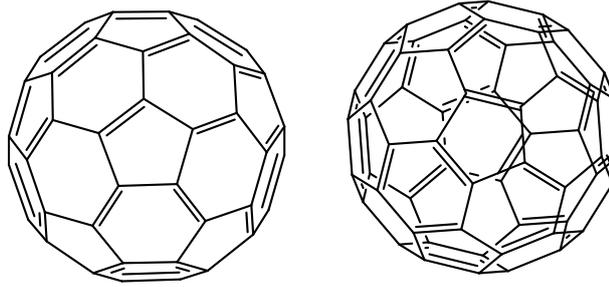
**Abbildung 49:** Der Diamant.



Ausschnitt aus der 3d-Raumnetzstruktur des Diamanten. Die C-Atome sind  $sp^3$ -hybridisiert. Als zentrales Strukturmotiv kann sowohl der gewellte Sechsering als auch der Adamantan-Käfig gelten. Die BO ist 1.

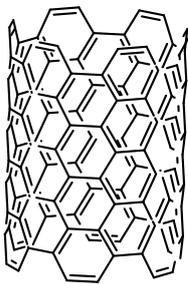
## c) Fullerene

Fullerene sind viele allotrope Modifikationen, die alle unter dem Namen Fullerene zusammengefasst werden. Das bekannteste Fulleren ist das  $C_{60}$ -Molekül. Es sind aber auch „Teppichrollen“- oder Röhrenstrukturen bekannt (vgl. Abb. 50).

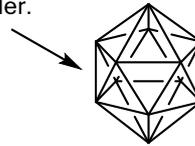


Das  $C_{60}$ -Molekül in zwei Ansichten. Rechts geht der Blick entlang der 5-zähligen Achse. Das Molekül hat Ikosaeder-Symmetrie.

Wird in das Zentrum eines jeden der 12 Fünfringe im  $C_{60}$ -Molekül ein Punkt eingezeichnet und die Punkte auf einer Oberfläche miteinander verbunden, erhält man ein Ikosaeder.



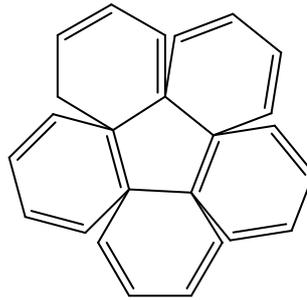
Ausschnitt eines  
Nanoröhrchens.  
Alle C-Atome der  
Fullerene sind  
 $sp^2$ -hybridisiert.



**Abbildung 50:** Zwei Beispiele aus der Modifikation der Fullerene.

Die Fullerene sind nach dem berühmten US-amerikanischen Architekten Richard Buckminster Fuller benannt, der durch seine Arbeiten zu geodätischen Kuppeln berühmt wurde.

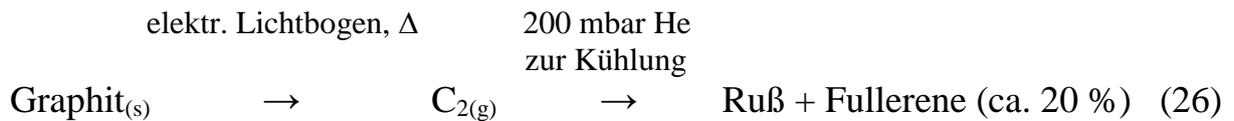
Soll bei den Fullerenen ein sphärisches Gebilde entstehen, muss ein Fünfring eingebaut werden, der die Graphitschicht zur Wölbung zwingt. 12 Fünfringe sind nötig, wenn das sphärische Gebilde vollständig geschlossen sein soll (vgl. Abb. 51). Das  $C_{60}$ -Molekül, das wie ein traditioneller Fußball aussieht, hat 12 Fünfringe und 20 Sechsringe.



Aufgefalteter Bereich eines  $C_{60}$ -Moleküls. Die Lücken zwischen Fünf- und Sechsringen schließen sich, wird der gezeigte Bereich gewölbt, wie im Fußball zu sehen.

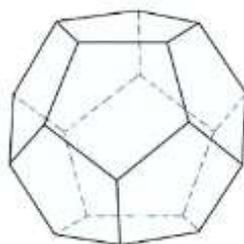
**Abbildung 51:** Kombination von 5- und 6-Ringen im  $C_{60}$ -Molekül.

Die Fullerene können nach Gl. (26) hergestellt werden. Die verschiedenen Moleküle werden dann durch Chromatographie aufgetrennt.



Da es sich bei den Molekülen  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$  etc. um relativ „kleine“ Moleküle handelt, ist der Unterschied der bindenden MO zu den antibindenden MO, das HOMO-LUMO gap, im sichtbaren Bereich des Lichts.  $C_{60}$  ist rotviolett,  $C_{70}$  orangerot.

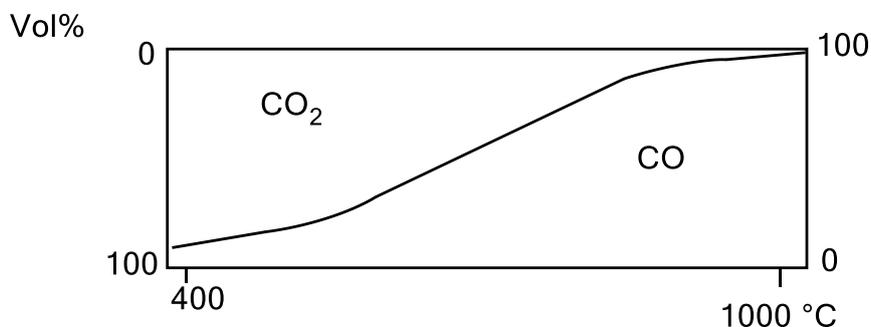
Wenn 12 Fünfringe für ein geschlossenes Gebilde benötigt werden, muss das kleinste Fulleren das  $C_{20}$ -Molekül sein, denn es besteht nur aus 12 Fünfringen und bildet ein Pentagondodekaeder. Es ist aber deutlich instabiler als  $C_{60}$ .



Kohlenstoff reagiert bei 20 °C mit O<sub>2(g)</sub> zu CO<sub>2</sub> unter der Voraussetzung, dass genügend Disauerstoff vorhanden ist. Sonst wird auch CO erzeugt, das eigentlich die Hochtemperatur-Variante ist, die entsteht, wenn Kohlenstoff bei 1000 °C mit Disauerstoff reagiert.

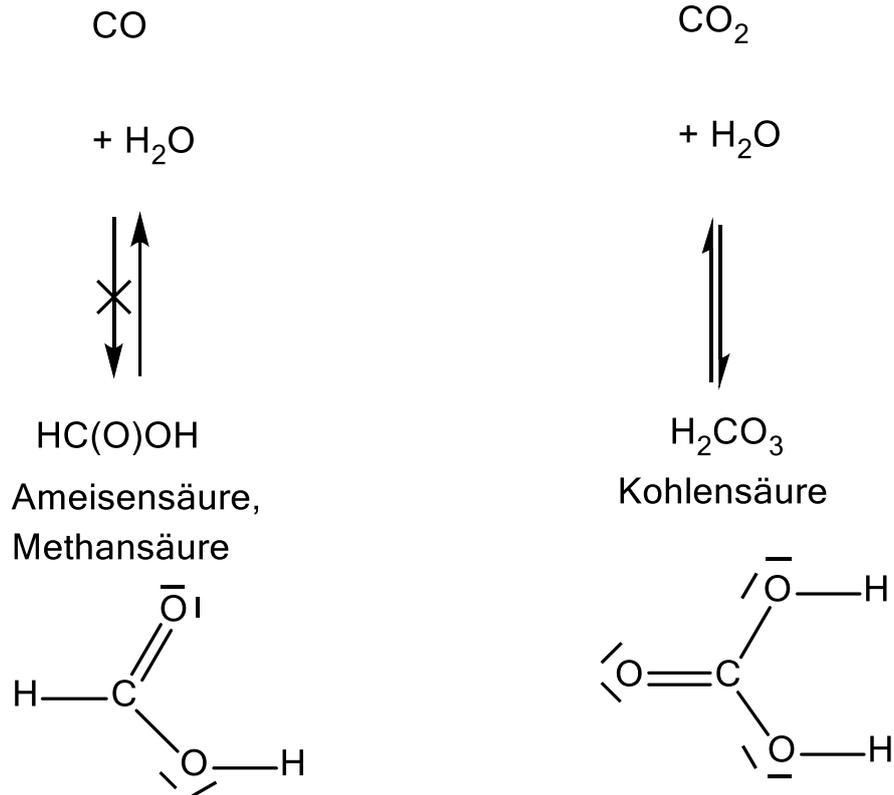
Dass CO, das also bei 20 °C nur metastabil ist, nicht weiterreagiert, liegt an der hohen Aktivierungsenergie, die aufgewendet werden muss, um die C≡O-Dreifachbindung zu spalten.

In Abb. 52 ist die thermodynamische GG-Reaktion zwischen CO<sub>(g)</sub>, CO<sub>2(g)</sub> und C<sub>(s)</sub> zu sehen, das Boudouard-GG.



**Abbildung 52:** Das Boudouard-GG mit den Existenzbereichen von CO<sub>2(g)</sub> und CO<sub>(g)</sub>.

Aus Abb. 52 wird ersichtlich, dass von den beiden mesomeren Grenzstrukturen des Kohlenstoffmonoxids nur die linke mit C≡O-Dreifachbindung verwendbar ist. Die rechte enthält ein Elektronensextett am Kohlenstoff, welche das Molekül ganz schlecht repräsentiert. Beide Oxide sind im Prinzip **Anhydride** von Säuren. Anhydrid bedeutet „ohne Wasser“. Man muss also nur Wasser zusetzen, damit die Säure entsteht (vgl. Abb. 53).



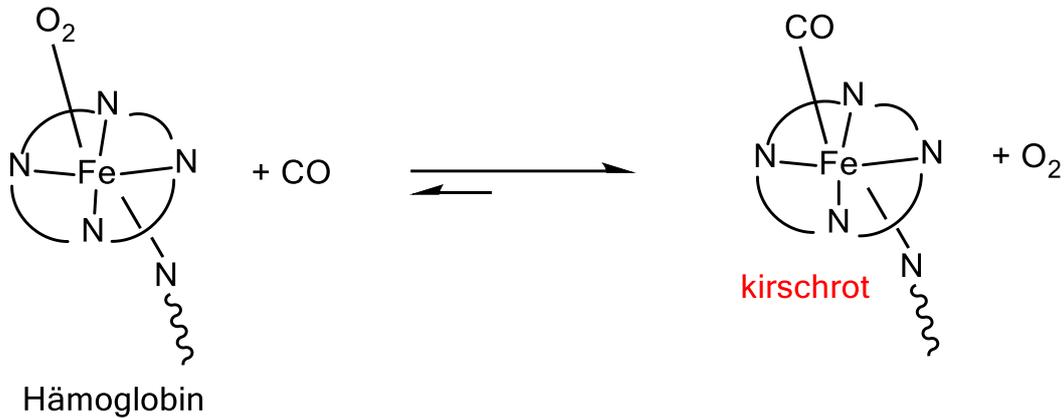
**Abbildung 53:** Die zugehörigen Säuren zu CO und CO<sub>2</sub>.

Da das CO eine Dreifachbindung besitzt, ist es dem Wasser nicht möglich, auf diese Weise die Säure durch nukleophilen Angriff am C-Atom zu erzwingen. Die Rückreaktion ist kein Problem. Mit der stark hygroskopischen Schwefelsäure kann das Wasser aus Ameisensäure entrissen werden. Es entwickelt sich CO nach Gl. (27).



CO<sub>2</sub> ist ein farbloses, geruchloses, erstickend wirkendes und giftiges Gas, das eine höhere Dichte als Luft besitzt. In Tropfsteinhöhlen mit Verbindung zu vulkanischer Aktivität ist es daher nicht ratsam, Hunde mitzuführen. Der Köpfe der Menschen ragen aus dem „See“ aus CO<sub>2</sub>, während Hunde dem Gas voll ausgesetzt sind.

CO ist ebenfalls farblos, geruchlos aber deutlich toxischer als CO<sub>2</sub>. Bei 0,3 Vol% CO-Gehalt in der Luft tritt der Tod nach 15 min ein (vgl. Abb. 54). Es ist auch Bestandteil von Rauchgasen bei Bränden. Dazu ist CO ein brennbares Gas, das als Reduktionsmittel bei großtechnischen Prozessen verwendet wird.



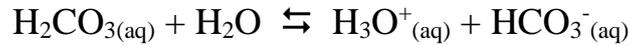
**Abbildung 54:** CO-Belegung des Hämoglobin-Moleküls.

CO wird deutlich besser gebunden als der Disauerstoff, der ja in den Zellen abgegeben werden muss. Ein Zurückdrängen des gebundenen Kohlenstoffmonoxids gelingt nur nach Le Chatelier mit einer erhöhten O<sub>2</sub>-Zufuhr im Atemgas.

Der CO-Komplex des Desoxyhämoglobins ist intensiv **kirschrot**.

CO<sub>2</sub> ist ein sehr schlechter Komplexligand und wird im Blut hauptsächlich als HCO<sub>3</sub><sup>-</sup><sub>(aq)</sub> transportiert. Es kann auch mit R-NH<sub>2</sub>-Funktionen zu Carbamaten R-N(H)C(O)O<sup>-</sup> reagieren.

Die Kohlensäure ist sehr zersetzlich, vor allem in Gegenwart von Wasser, das den Zersetzungsprozess katalytisch unterstützt, doch ein gewisser Anteil liegt im GG mit physikalisch gelöstem CO<sub>2(aq)</sub> vor. Die Kohlensäure kann als zweiprotonige Säure nach den Gln. (28) reagieren.



wobei  $c(\text{CO}_{2(\text{aq})}) : c(\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}) = 600 : 1$

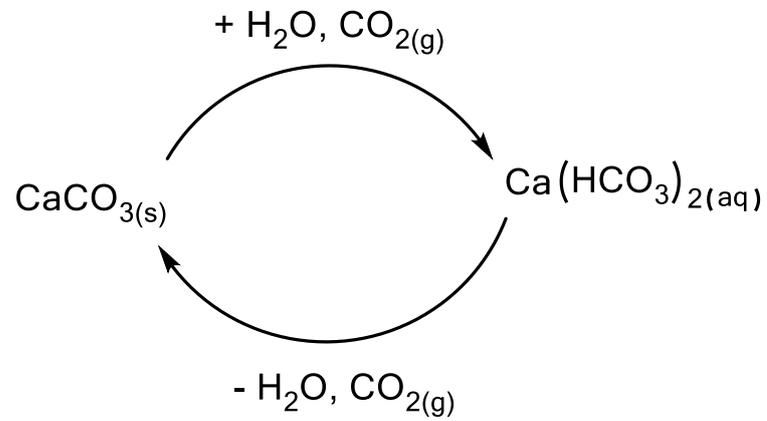
Salze wie Hydrogencarbonate (Anion:  $\text{HCO}_3^-$ ) und Carbonate (Anion:  $\text{CO}_3^{2-}$ ) sind in der Natur weit verbreitet und sehr wichtig in Chemie und Technik.

Das Salz Calciumcarbonat gehört zu den bekanntesten und trägt auch zur Gebirgsbildung bei (Alpen, Schwäbische Alb, ...). Es gibt zwei Kalkkreisläufe, einen natürlichen und einen künstlichen. Sie sind in Abb. 55 wiedergegeben.

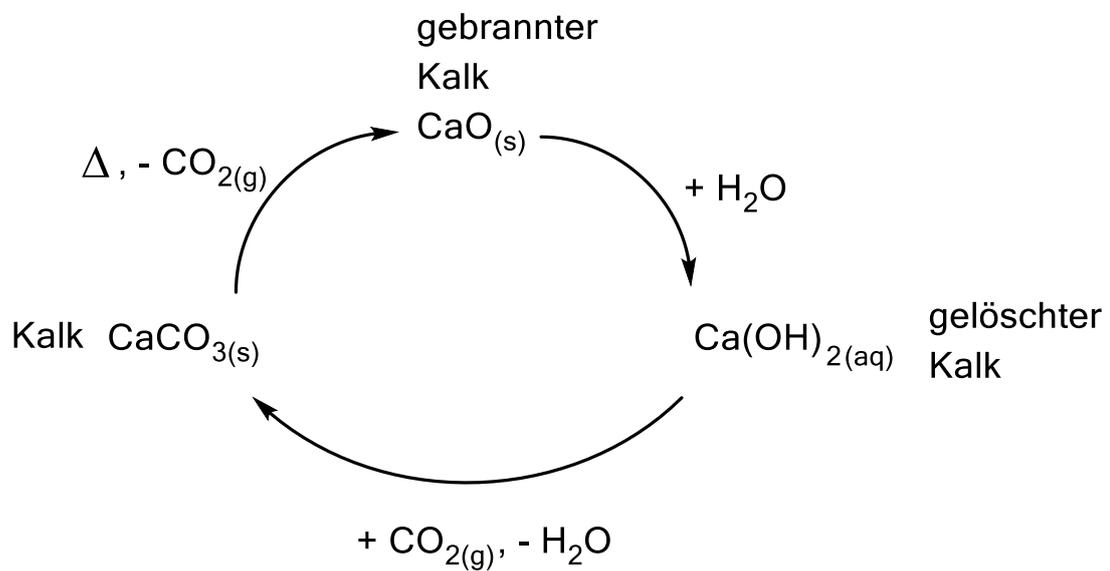
Im natürlichen wird Kalk formal durch Kohlensäure in das lösliche Calciumhydrogencarbonat umgewandelt. Dieses kann bei Gebirgsformationen in Spalten mit dem Wasser versickern. In Höhlen im Berg tritt das Sickerwasser wieder hervor und unter günstigen äußeren Bedingungen kann der Löseprozess unter Freisetzung von Wasser und  $\text{CO}_2$  wieder zurückgeführt werden. Kalk fällt aus und Tropfsteine bilden sich.

Im künstlichen Kalkkreislauf wird  $\text{CO}_2$  durch Erhitzen bei ca. 1000 °C ausgetrieben. Der verbleibende **gebrannte Kalk** wird mit Wasser angeteigt. Es bildet sich der **gelöschte Kalk**. Er mit Sand und Steinen zum **Luftmörtel** verarbeitet und im Baugewerbe eingesetzt. Bei Zutritt von  $\text{CO}_2$  aus der Luft wird unter Wasserabspaltung wieder Kalk ausgefällt, der die Bestandteile des Mörtels miteinander verbindet.

### Natürlicher Kalkkreislauf



### Künstlicher Kalkkreislauf

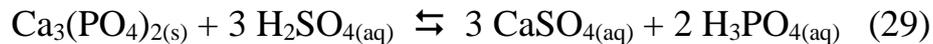


**Abbildung 55:** Natürlicher und künstlicher Kalkkreislauf.

## XI. Phosphor

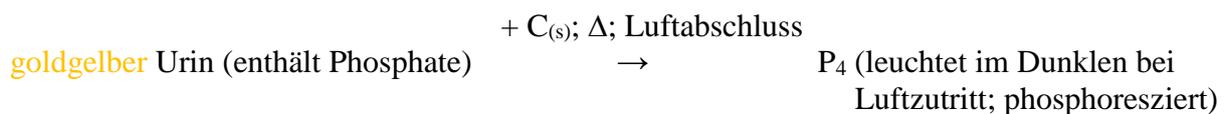
Phosphor ist in Phosphaten, Diphosphaten oder Triphosphaten enthalten und damit wichtiger Bestandteil von z.B. ADP, ATP, RNA und der DNA.

Die Phosphorsäure ist wichtige Grundlage dafür und kann für Düngemittel einfach aus Calciumphosphat mit Schwefelsäure nach Gl. (29) gewonnen werden.

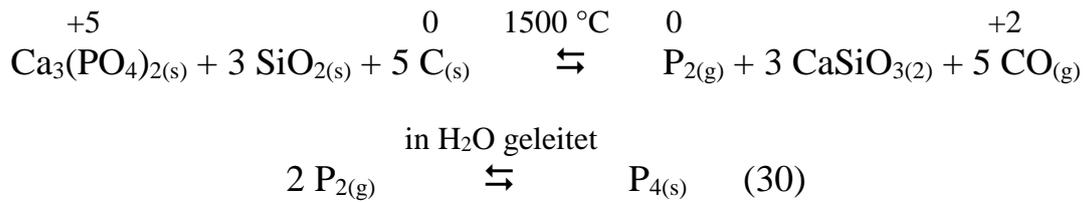


Für die Medizintechnik und die Nahrungsmittelindustrie muss die Phosphorsäure aber sehr rein sein. Deswegen muss man den teuren Umweg über den weißen Phosphor,  $\text{P}_4$ , machen, da dieser sehr gut durch Sublimation gereinigt werden kann.

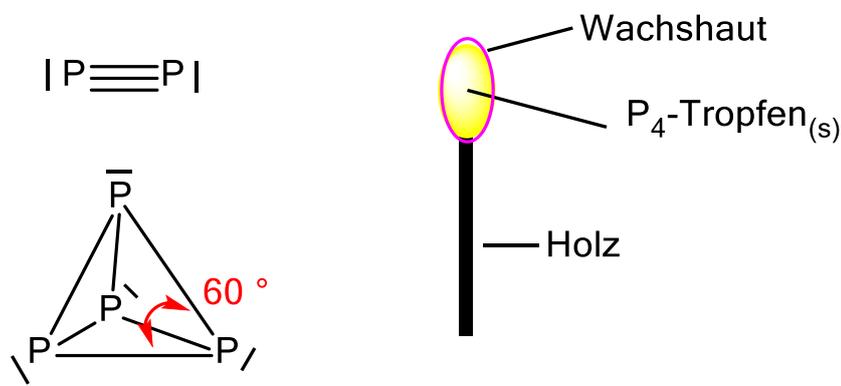
Hierbei wendet man im Prinzip das Verfahren an, mit dem der Alchemist Brand 1669 den Phosphor entdeckte. Kohlenstoff ist hier das Reduktionsmittel.



Im großtechnischen Maßstab wird noch  $\text{SiO}_2$  als Verschlackungsmittel ( $\text{CaSiO}_3$  wird gebildet) zugesetzt (vgl. die Gln. (30)).



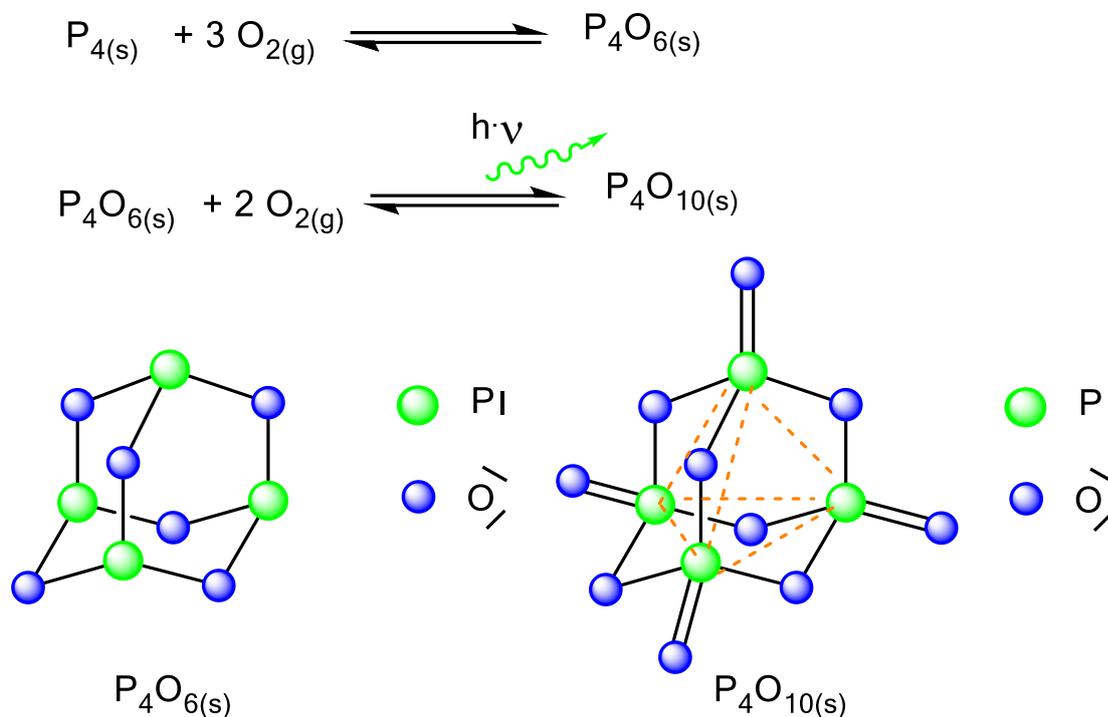
In Abb. 56 sieht man die Strukturen von  $\text{P}_2(\text{g})$  und  $\text{P}_4(\text{s})$ . Mehrfachbindungen bei Elementen höherer Perioden sind bei 20 °C thermodynamisch instabil, weswegen  $\text{P}_2$  nur bei hoher Temperatur existent ist. Bei 20 °C sind 6 Einfachbindungen stabiler als 2 Dreifachbindungen.



**Abbildung 56:** Strukturen von  $\text{P}_2$  und  $\text{P}_4$ . Das  $\text{P}_4$ -Molekül ist durch den Bindungswinkel von 60 ° sehr gespannt und daher hochreaktiv. Gezündet wurde ein historisches Streichholz, das  $\text{P}_4(\text{s})$  enthält, durch Aufreißen der Wachshaut an einem rauen Gegenstand.

Die hohe Reaktivität von weißem Phosphor zeigt sich in seinem pyrophoren Verhalten. Er entzündet sich spontan an Luft. Dazu ist er hochtoxisch. Vergiftungen mit weißem Phosphor konnte der Forensiker Eilhard Mitscherlich durch Austreiben von  $\text{P}_4$  aus einer wässrigen Aufschlammung des Mageninhaltes der vergifteten Person anhand der Phosphoreszenz des weißen Phosphors nachweisen. Der weiße Phosphor wurde den vergifteten Personen zumeist in Form von Streichholzköpfen zugeführt. Drei zerriebene Streichholzköpfe in der Nahrung sollen tödlich gewesen sein (vgl. Abb. 56). Die Produktion von Streichholzköpfen aus weißem Phosphor ist seit Beginn des 20. Jh. nicht mehr üblich.

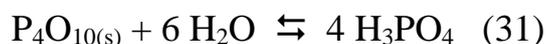
Die Phosphoreszenz tritt bei einem Teilprozess der Oxidation des  $P_4$  mit Luftsauerstoff auf (vgl. Abb. 57).



**Abbildung 57:** Reaktion des weißen Phosphors mit Luftsauerstoff. Im rechten Strukturbild ist das freie Elektronenpaar am P-Atom durch die =O-Funktion ersetzt.

Die Strukturen von  $P_4O_6$  und  $P_4O_{10}$  werden als Heteroadamantan-Strukturen bezeichnet, weil ihnen die Struktur des Adamantans  $C_{10}H_{16}$  zugrunde liegt (siehe auch Diamantstruktur, Abb. 49). In den Heteroadamantan-Strukturen erkennt man noch das  $P_4$ -Tetraeder, eingezeichnet beim  $P_4O_{10}$ . Da das Tetraeder beim  $P_4$ -Molekül hochgespannt ist, werden die P-P-Bindung zuerst angegriffen und nicht das freie Elektronenpaar am P-Atom.

$P_4O_{10}$  ist das Anhydrid der Phosphorsäure und reagiert äußerst heftig mit Wasser zur *Ortho*-Phosphorsäure nach Gl. (31).



## XII. Arsen

Arsen gehört zu den ältesten anorganischen Wirkstoffen, das als Medikament verwendet wurde (<https://www.yumpu.com/de/document/view/13051901/morden-und-heilen-mit-arsen-deutsches-museum/4>).

Dabei stand nicht das Element As im Vordergrund, denn das ist ein schwarzer, polymerer, fester Halbleiter, sondern das Arsen<sup>III</sup>oxid,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , genannt Arsenik. Arsenik besitzt die Struktur von Phosphor<sup>III</sup>oxid,  $\text{P}_4\text{O}_6$  (vgl. Abb. 57) und ist in gewissem Maße wasserlöslich. Es bilden sich  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$  oder  $\text{HAsO}_3^{2-}$ , die Anionen der arsenigen Säure.

Natürlich war die Giftwirkung des Arseniks seit dem Altertum bekannt. Arsenik wurde daher als Rattengift verwendet oder Arsenik-Lösungen im Weinbau und der Landwirtschaft als Insektizid.

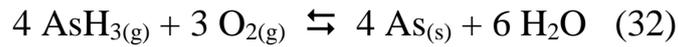
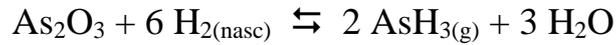
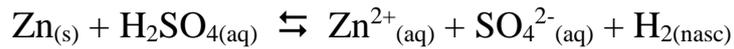
In geringer Dosis wirken Lösungen mit den Anionen der arsenigen Säure wie ein Aufputzmittel und wurden in den Apotheken als „Stärkungsmittel“ verkauft.

Im 19. Jh. war daher ein gewisser As-Gehalt allgegenwärtig. Dazu kam der Einsatz von Arseniten im sogenannten „Schweinfurter Grün“, einer Modefarbe mit der z.B. Tapeten eingefärbt waren. In den damaligen feuchten Wohnräumen machte Pilze mit Hilfe des MeVitB<sub>12</sub>-Enzyms daraus organische Arsane, die von jedem eingeatmet wurden, der sich in solchen Räumlichkeiten aufhielt.

### Wie also eine „echte“ Arsenvergiftung nachweisen?

Dem britischen Chemiker James Marsh gelang dieses mit seiner Marsh'schen Probe.

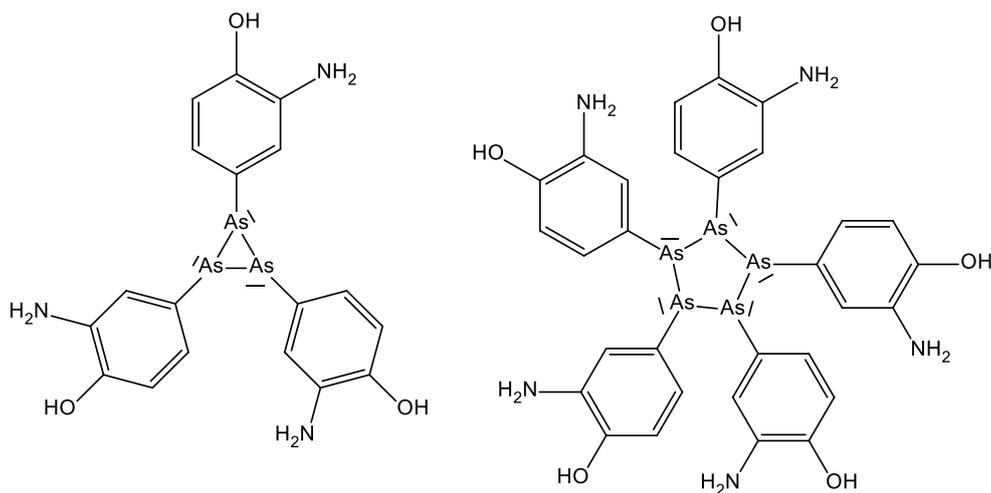
Der Mageninhalt wurde mit Zn und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Wasser behandelt. Der daraus entwickelte naszierende Wasserstoff reduzierte das Arsenik zu  $\text{AsH}_3$  gemäß den Gln. (32).



Das Arsan,  $\text{AsH}_{3(g)}$ , verbrennt mit **fahlblauer** Flamme und ein Arsenspiegel scheidet sich auf einer kühlen Porzellanfläche ab. Man kann nun anhand der Größe des Arsenspiegels gut abschätzen, ob eine Menge, die zum Tode führt, im Mageninhalt war.

Arsen war auch der Grundstoff für das erste brauchbare Heilmittel gegen die Syphilis, dem von dem deutschen Mediziner Paul Ehrlich entwickelte Salvarsan. Er gilt somit als „Erfinder“ der Chemotherapie.

In Abb. 58 sehen Sie die Struktur des Salvarsans. Eine Strukturvariante war auf dem letzten 200-DM-Schein von Deutschland gezeigt.



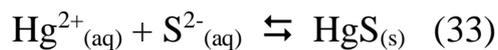
**Abbildung 58:** Zwei Moleküle mit verschiedenen Ringgrößen, die im Salvarsan enthalten waren.

### XIII. Quecksilber

Früher wurde die Syphilis mit Quecksilber-Kuren behandelt. Es kamen sowohl Hg-Schwitzbäder, HgCl<sub>2(s)</sub>-Gaben als auch Hg<sub>(g)</sub>-Inhalationen zum Einsatz.

Quecksilber als flüssiges Metall wurde auch als Abführmittel gegeben; es wirkte durch seine hohe Dichte. Hg wird aufgrund seines Status‘ als Edelmetall nicht von der Magensäure angegriffen.

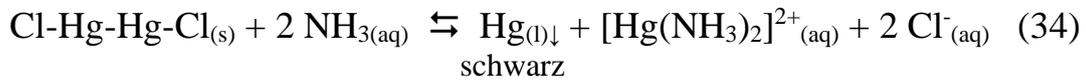
Gefährlich sind Quecksilber-Dämpfe, da das Metall einen relativ hohen Dampfdruck bei 20 °C hat und Hg<sub>(g)</sub> in der Lunge zum Hg<sup>2+</sup>-Ion metabolisiert wird. Giftig ist das Hg<sup>2+</sup>-Ion insbesondere deshalb, weil der Körper mit Hilfe von MeVitB<sub>12</sub> daraus das toxische Kation [MeHg(OH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> macht (in der Lit. meist als MeHg-Kation bezeichnet), das die Blut-Hirn-Schranke überwinden kann. Quecksilber-Vergiftungen führen zu Haar- und Zahnausfall und zur Zerrüttung des ZNS. Ein berühmtes literaturbekanntes Beispiel ist die Figur des „verrückten Hutmakers“ in Lewis Carols Märchen von „Alice im Wunderland“. Die Hüte wurden damals mit HgCl<sub>2</sub>-haltigen Lösungen behandelt. Beim Heißdampf-Pressen der Filze auf Modellköpfe wurden große Mengen Hg<sup>2+</sup>-haltiger Dämpfe freigesetzt und eingeatmet. Daher war „mad as a hatter“ in angelsächsischen Ländern ein gängiger Ausdruck. Fällen kann man das Hg<sup>2+</sup>-Ion mit Sulfid-Ionen nach Gl. (33) als schwarzen Niederschlag.



HgS besitzt ein Löslichkeitsprodukt von  $10^{-54} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ .

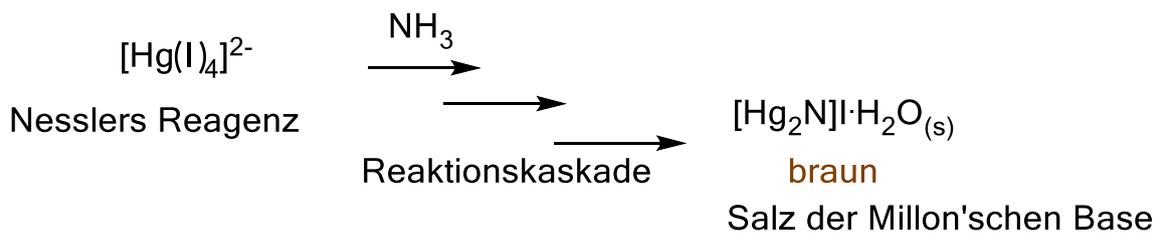
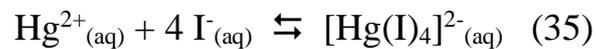
Quecksilber<sup>I</sup>-Salze mit dem Ion (Hg-Hg)<sup>2+</sup> sind ebenfalls bekannt, so das Kalomel („schönes Schwarz“), Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Es ist farblos und heißt so, weil das Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Ion in Gegenwart von

Ammoniak nach Gl. (34) disproportioniert. Das gebildete elementare Quecksilber fällt schwarz aus.



Das  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ -Ion ist valenzisoelektronisch zu  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  und besitzt daher die gleiche Struktur.

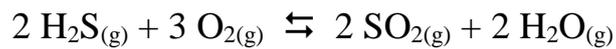
Quecksilber(II)-Ionen werden für die Überwachung der Qualität des Trinkwassers benötigt. In Gl. (35) wird die Bildung von Nessler's Reagenz gezeigt, das in Gegenwart von Ammoniak zu einem **braunen** Salz der Millon'schen Base reagiert (vgl. Abb. 59). Ammoniak im Trinkwasser deutet auf Verwesungsprozesse hin, z.B. auf tote Nagetiere im Trinkwassersystem.



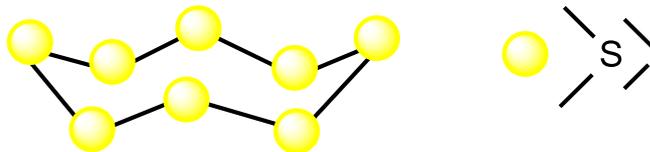
**Abbildung 59:** Nachweis von Ammoniak im Trinkwasser.

## XIV. Schwefel

Die Gewinnung von Schwefel läuft heute über den Claus-Prozess, der sich an die Entschwefelung von Erdöl anschließt [vgl. die Gln. (36)].



Bei 20 °C liegt der Schwefel in der „Kronenform“ als S<sub>8</sub>-Molekül vor (Abb. 60).



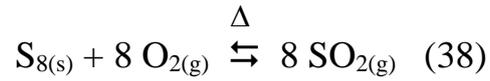
**Abbildung 60:** Schwefel-Molekül.

Das S<sub>8</sub>-Molekül löst sich sehr schlecht in Wasser, hervorragend aber in CS<sub>2</sub>.

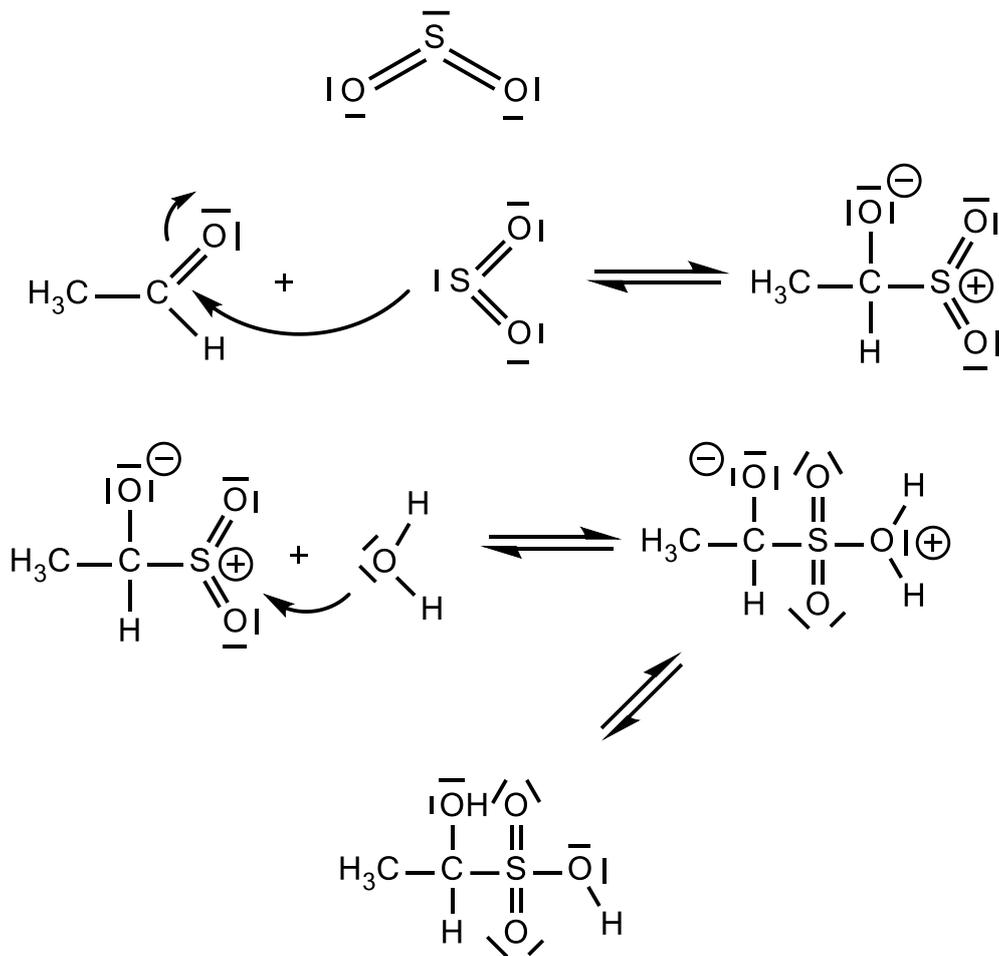
Der Schwefelwasserstoff in (37) ist extrem übelriechend (Geruch nach faulen Eiern) und toxisch (Toxizität ungefähr wie H-C≡N). Für kleine Handversuche kann er mittels Gl. (37) entwickelt werden.



Wird Schwefel verbrannt, entsteht SO<sub>2(g)</sub> nach Gl. (38).

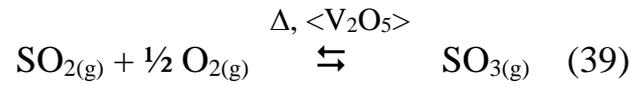


Das  $\text{SO}_2$ -Molekül wird zum Schwefeln von Wein oder Trockenfrüchten verwendet, da es die enzymatische Bräunung stoppt und desinfizierend wirkt. Dazu bindet es im Wein den Acetaldehyd, der ansonsten zu unangenehmen Geschmacksnoten führen würde (Abb. 61).

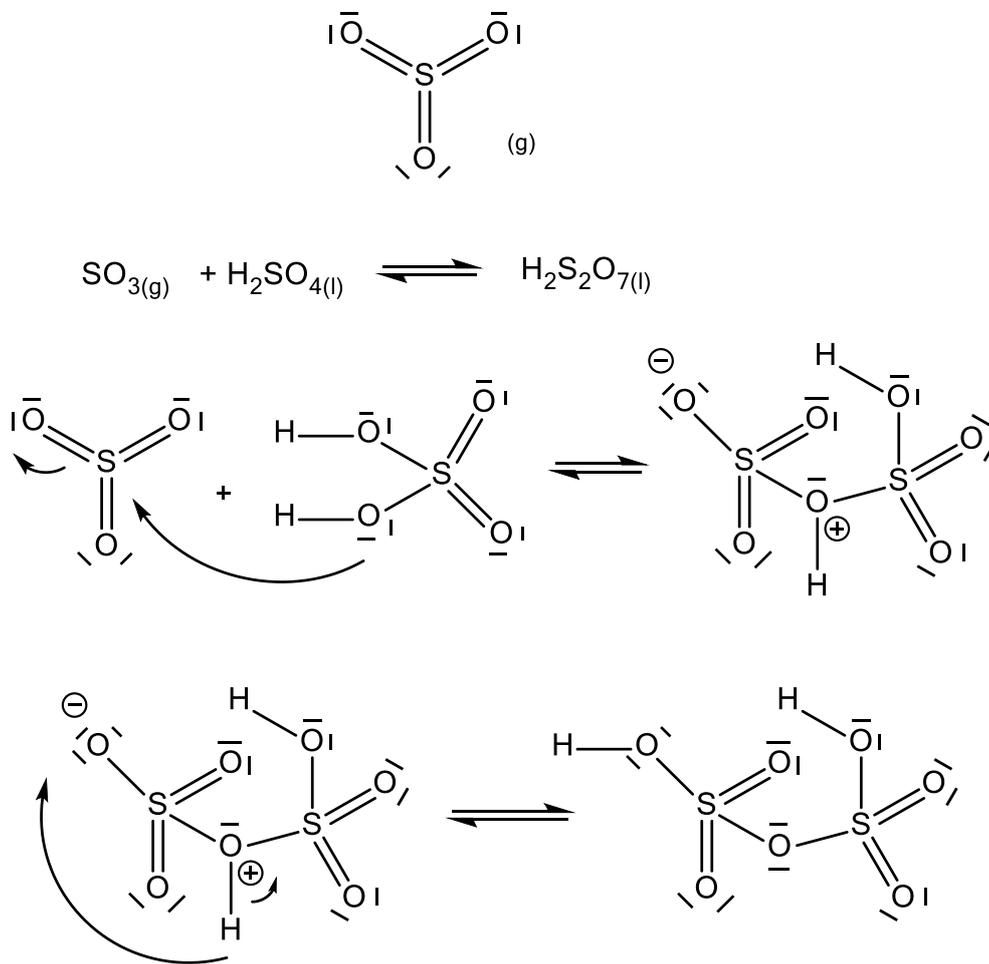


**Abbildung 61:** Reaktion von  $\text{SO}_2$  mit Acetaldehyd mit Darstellung des  $\text{SO}_2$ -Moleküls nach dem VSEPR-Konzept.

Aus  $\text{SO}_2$  und Disauerstoff kann  $\text{SO}_3$  nach Gl. (39) hergestellt werden.

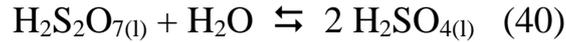


Das gasförmige  $\text{SO}_3$  wird in Schwefelsäure geleitet um Dischwefelsäure zu gewinnen. Würde man das  $\text{SO}_3$  direkt in Wasser leiten, wäre die Reaktion zu heftig. In Abb. 62 ist die Reaktion dargestellt.



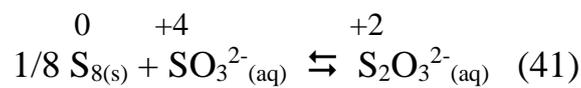
**Abbildung 62:** Herstellung von Dischwefelsäure.

Die Dischwefelsäure wird mit Wasser zur Schwefelsäure nach Gl. (40) hydrolysiert.

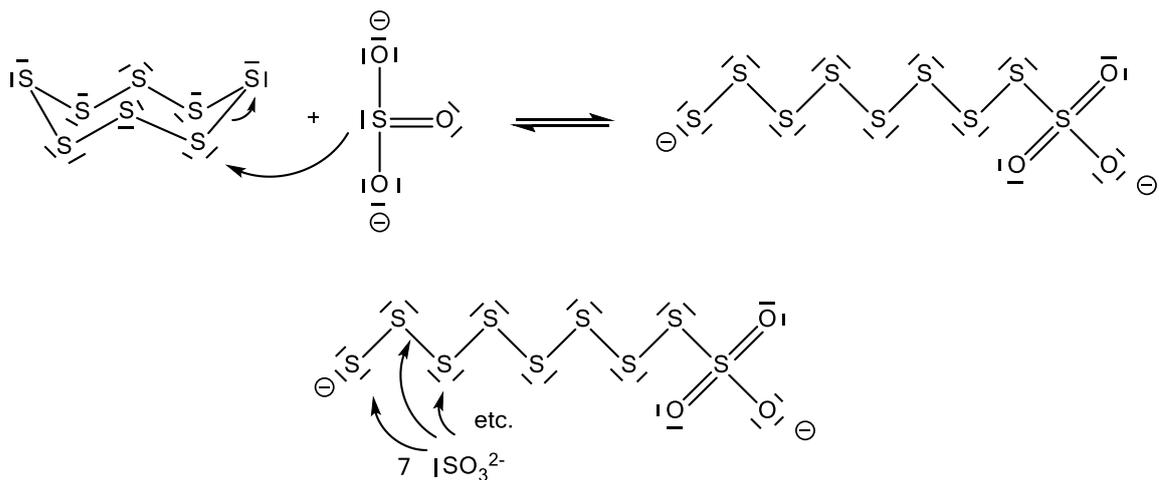


Eine weitere wichtige Schwefelverbindung ist das Thiosulfat,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Es wird in der Iodometrie als Reduktionsmittel verwendet. Dazu dient es im Fixierprozess der Photographie und als „Antibrom“ bei Unfällen mit  $\text{Br}_2(l)$ .

Die Herstellung erfolgt nach Gl. (41).



In Abb. 63 ist der Reaktionsmechanismus zu sehen.



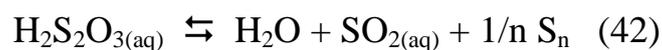
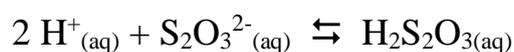
**Abbildung 63:** Abbau des S<sub>8</sub>-Rings mit Sulfit-Ionen zum Thiosulfat.

Das Sulfit-Ion in Abb. 63 greift den S<sub>8</sub>-Ring nukleophil mit dem freien Elektronenpaar am Schwefel an und nicht mit einem freien Elektronenpaar der Sauerstoffatome aufgrund des Pearson-Prinzips (HSAB-Konzept, weich-weich-WW).

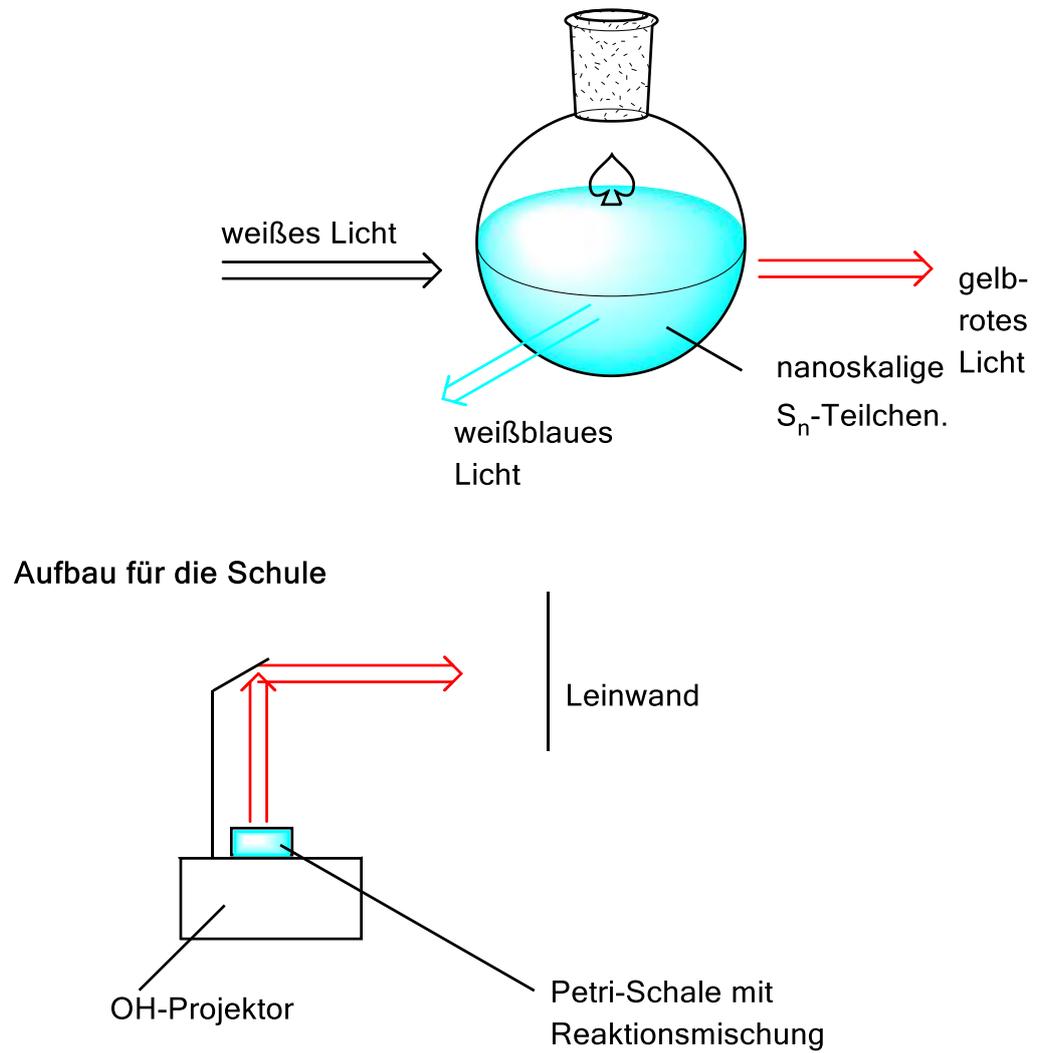
Ist der Ring geöffnet, können weitere Sulfit-Ionen die Schwefelkette abbauen, bis nur noch Thiosulfat-Ionen vorliegen. Die Reaktion ist eine kombinierte Lewis-Säure-Base-Redoxreaktion. In Gl. (41) ist nur der Charakter der Redoxreaktion erkennbar.

Thiosulfat-Ionen sind auch sehr geeignet im Schulunterricht den Faraday-Tyndall-Effekt vorzustellen. Er ist für die **gelb-rote** Farbe des Sonnenuntergangs verantwortlich. Beim Durchtritt des Sonnenlichts in der Erdatmosphäre wird der **blaue** Teil des Sonnenlichts an mikroskopisch kleinen Teilchen (Staub, Wassertropfen) gestreut, der **gelb-rote** Anteil fällt in unser Auge. Der Grund liegt in der kurzen Wellenlänge des **blauen** Lichts, die eine Streuwechselwirkung mit den kleinen Teilchen zulässt (die Teilchengröße liegt in derselben Größenordnung wie die Wellenlänge).

Die Reaktionsmischung besteht aus Thiosulfat und Salzsäure (vgl. die Gln. (42)).



Es wird die instabile Thioschwefelsäure gebildet, welche in Wasser, Schwefeldioxid und nanoskalige Schwefelkriställchen zerfällt. An den nanoskaligen Schwefelkriställchen wird das **blaue** Licht gestreut. Die Schwefelkriställchen enthalten viel vom bei 20 °C metastabilen S<sub>6</sub>-Ring, der sich langsam in den stabilen S<sub>8</sub>-Ring umwandelt. Je weiter die Kriställchen wachsen, desto dunkler wird das **rote** Licht bis zum Erlöschen des Lichtkegels. In Abb. 64 ist der Aufbau im Labor und für die Schule (mit OH-Projektor) zu sehen.



**Abbildung 64:** Aufbau für den Faraday-Tyndall-Effekt.

