

## Stöchiometrie

### 1799: J. L. Proust: Gesetz der konstanten Proportionen

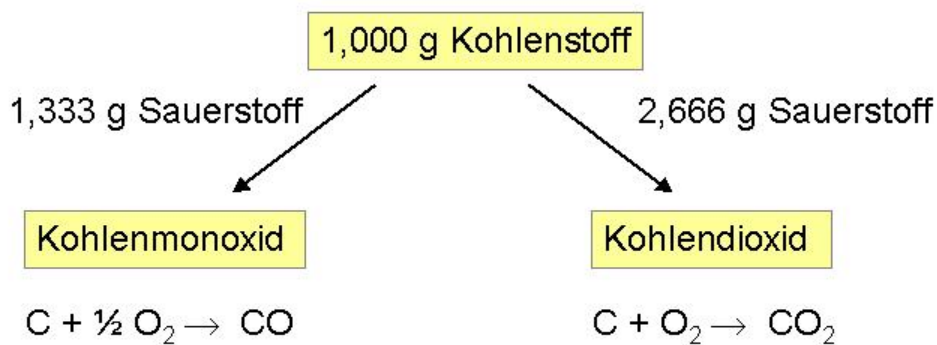
"Das Massenverhältnis zwischen zwei sich zu einer chemischen Verbindung vereinigenden Elemente ist konstant."

**1.000 g Kohlenstoff** verbindet sich bei vollständiger Verbrennung immer mit **2.666 g Sauerstoff** zu Kohlendioxid.

**1.000 g Wasser** werden bei der Elektrolyse immer zu **0.888 g Sauerstoff** und **0.112 g Wasserstoff** zersetzt.

### 1803: J. Dalton: Gesetz der multiplen Proportionen

"Die Massenverhältnisse zweier sich zu verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigenden Elemente stehen zueinander im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen.."

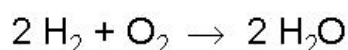


### 1811: Gay-Lussac: Volumsgesetz

"Gase setzen sich in chemischen Reaktionen in ganzzahligen Volumenverhältnissen um.."

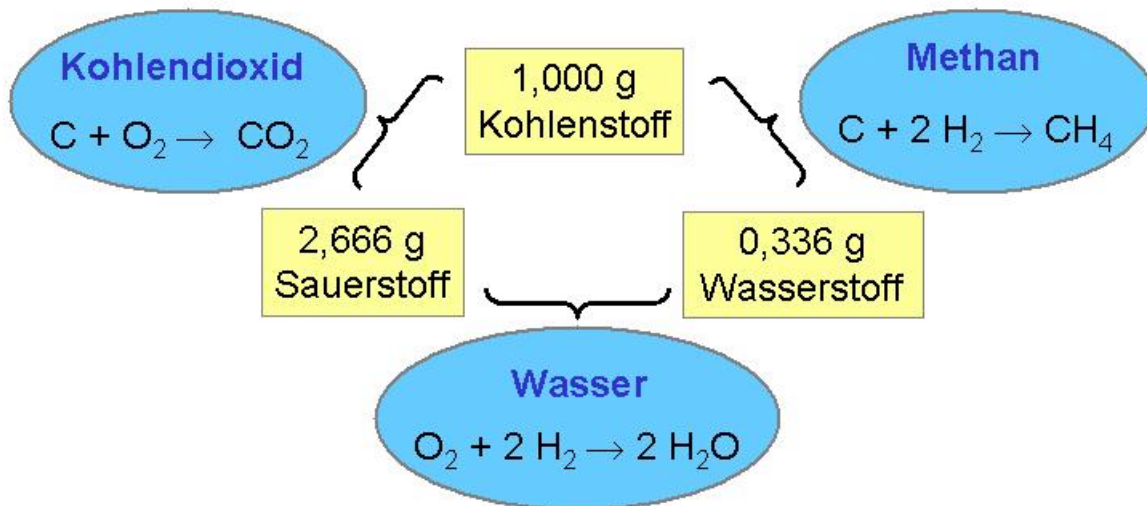
**2 Volumenteile Wasserstoff** und

**1 Volumenteil Sauerstoff** verbrennen vollständig zu Wasser



**1791: J. B. Richter: Gesetz der äquivalenten Proportionen**

"Elemente vereinigen sich stets im Verhältnis bestimmter Verbindungsmassen (Äquivalentmassen) oder ganzzahligen Vielfachen davon zu chemischen Verbindungen."



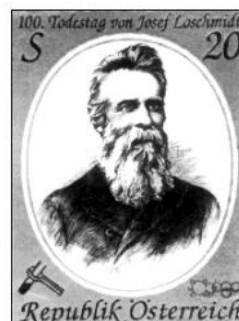
**Stoffmenge**

1 Mol einer Substanz enthält so viele Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen, Formeleinheiten) wie 12 g des Kohlenstoffisotops  $^{12}C$

**1 mol  $\hat{=}$   $6,022 \cdot 10^{23}$  Teilchen**

**$N_L = 6,02217 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$**

**Loschmid'sche oder Avogadro'sche Zahl**



- 6,022 · 10<sup>23</sup> Teilchen sind z.B. enthalten in:
- 18,00 g Wasser
  - 26,98 g Aluminium
  - 24,31 g Magnesium
  - 55,84 g Eisen
  - 58,44 g NaCl
  - 100,09 g CaCO<sub>3</sub>

## Gasstoffmenge

Allgemeines Gasgesetz:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

Druck Volumen Stoffmenge Gaskonstante Temperatur

Unter Standardbedingungen:  $p = 1013 \text{ hPa}$   
 $T = 298 \text{ K (25}^\circ\text{C)}$

gilt für 1 mol eines beliebigen Gases:

$n = 1 \text{ mol}$   $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

$$V = n \cdot R \cdot T / p = 22,4 \text{ l}$$

22,4 L Wasserstoff (2,0 g)

$6.022 \cdot 10^{23}$  Teilchen  
sind z.B. enthalten in:

22,4 L Luft ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , Ar ...)

22,4 L Xenon (131,29 g)

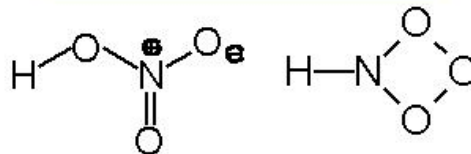
## Die chemische Formel

Summenformel

Strukturformel  
Konstitutionsformel

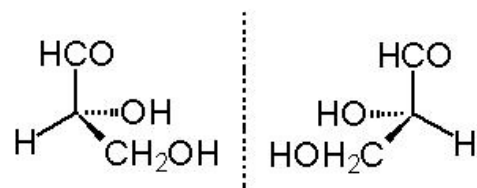
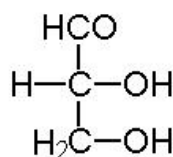
Stereoformel

$\text{HNO}_3$   
(Salpetersäure)



Konstitutionsisomere

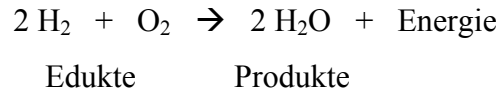
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$   
(Glycerinaldehyd)



Stereoisomere

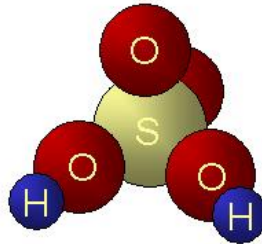
## Die chemische Reaktion

Die *Stoffumwandlung* von chemischen Elementen oder Verbindungen (*Edukte*) zu anderen chemischen Verbindungen (*Produkte*) bezeichnet man als *chemische Reaktion*.



**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** (Schwefelsäure)

Elem.	Anz.	Atommasse (g/mol)	Beitrag (g/mol)
H	2 ×	1,01	= 2,02
S	1 ×	32,06	= 32,06
O	4 ×	16,00	= 64,00



**Formelmasse  
molare Masse  
(Molekulargewicht)**

$$M_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \mathbf{98,08 \text{ g/mol}}$$

1 l Schwefelsäure ( $d$  1,925 g/cm<sup>3</sup>) =>  $m = 1925 \text{ g}$

$$n = \frac{m}{M_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}} = \frac{1925 \text{ g}}{98,08 \text{ g/mol}} = \mathbf{19,62 \text{ mol}}$$

**Stoffmenge**

d. h.  $1.182 \cdot 10^{25}$  Moleküle

Wieviel Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) entsteht bei der Hydrolyse von 1 kg Phosphor(V)oxid (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)?



Formelmassen:

$$\text{P}_4\text{O}_{10}: \quad (4 \times 30,97) + (10 \times 16,00) = 283,88 \text{ g/mol}$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4: \quad (3 \times 1,01) + 30,97 + (4 \times 16,00) = 98,00 \text{ g/mol}$$

$$\text{P}_4\text{O}_{10}: n_{(\text{P}_4\text{O}_{10})} = \frac{m}{M_{(\text{P}_4\text{O}_{10})}} = \frac{1000 \text{ g}}{283,88 \text{ g/mol}} = 3,52 \text{ mol}$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4: m = \underbrace{4 n_{(\text{P}_4\text{O}_{10})}}_{n_{(\text{H}_3\text{PO}_4)}} \cdot M_{(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 4 \cdot 3,52 \text{ mol} \cdot 98,00 \text{ g/mol} = \mathbf{1380 \text{ g}}$$

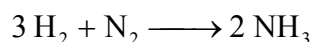
## CHEMISCHE REAKTION

Bei chemischen Reaktionen gilt es eine Reihe von unterschiedlichen Gesichtspunkten zu betrachten.

1. Stoffgeschehen
2. Energiegeschehen
3. Chemisches Gleichgewicht
4. Reaktionsgeschwindigkeit

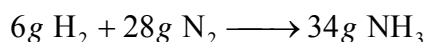
**Das Stoffgeschehen:** Dieses beinhaltet Aussagen zur qualitativen Beschreibung der Reaktion (Farbänderung, Aggregatzustände, Geruch u.a.).

Quantitativ wird das Stoffgeschehen durch eine *Reaktionsgleichung* mit entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten zum Ausdruck gebracht.

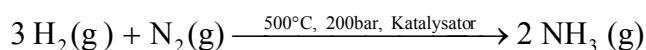


Diese Gleichung bringt zum Ausdruck, dass drei Mol Wasserstoff mit einem Mol Stickstoff zu zwei Mol Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) reagieren. Mithilfe der relativen Atommassen kann diese Gleichung in eine *Massenbilanz* umgewandelt werden.

1 Mol  $\text{H}_2 \equiv 2\text{g}$   
1 Mol  $\text{N}_2 \equiv 28\text{g}$   
1 Mol  $\text{NH}_3 \equiv 17\text{g}$



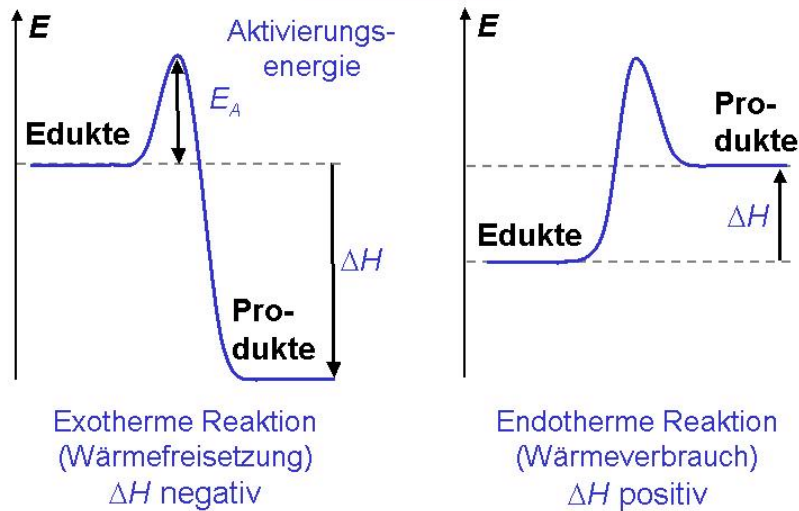
Um die Reaktion noch weiter zu spezifizieren, werden in der Reaktionsgleichung häufig noch Angaben über Aggregatzustände und Reaktionsbedingungen gemacht.



Neben der Umwandlung von Stoffen kommt es bei chemischen Reaktionen für gewöhnlich auch zum Verbrauch oder der Freisetzung von Wärme. Dieser Aspekt der chemischen Reaktion wird durch das **Energiegeschehen** beschrieben. Die Disziplin welche diesen Sachverhalt untersucht ist die *chemische Thermodynamik*.

Eine Reaktion kann als Energiediagramm beschrieben werden, wobei die Änderung der Energie entlang der Reaktionskoordinate aufgetragen wird. Zwischen den Energiezuständen von Ausgangsprodukt (Edukt) und Endprodukt liegt für gewöhnlich ein Zustand höherer Energie (*Übergangszustand*). Um die Reaktion einzuleiten, muss ausreichend Energie zugeführt werden (*Aktivierungsenergie*) um den Übergangszustand zu erreichen.





Die Beschreibung thermodynamischer Effekte setzt eine Definition des Reaktionsraums oder Systems voraus. Dabei unterscheidet man:

*Isolierte oder abgeschlossene Systeme:* Weder Stoff noch Energieaustausch Austausch des Systems mit seiner Umgebung (z.B. Thermosflasche).

**Geschlossene Systeme:** Nur Energie- aber kein Stoffaustausch mit der Umgebung.

*Offene Systeme:* Sowohl Stoff- als auch Energieaustausch möglich (Natur).

Ein System wird durch *Zustandsgrößen* (z.B. Temperatur, Druck, Volumen, Konzentration) beschrieben.

Eine wichtige Zustandsgröße ist die *innere Energie*  $U$ . Sie ändert sich, wenn das System Wärme ( $Q$ ) mit der Umgebung austauscht oder Arbeit ( $W$ ) leistet.

$$\Delta U = Q + W$$

*1. Hauptsatz der Thermodynamik:* Die von einem geschlossenen System mit der Umgebung ausgetauschte Summe von Wärme und Arbeit ist die Summe der Änderung der inneren Energie.

Energie kann nicht vernichtet werden (*Energieerhaltungssatz*).

Ändert sich das Volumen eines Systems so wird Volumsarbeit geleistet.

$$W = -p\Delta V$$

Nimmt die innere Energie des Systems bei konstantem Volumen ab, so wird die Energieänderung nur als Wärmeabgabe beschrieben.

Bei konstantem Druck und Volumszunahme kann nur ein Teil der Energie als Wärme abgegeben werden, der Rest wird dazu verwendet um durch Volumsarbeit den Druck konstant zu halten.

Man definiert eine neue Zustandsgröße, die Enthalpie  $H$ :  $H = U + pV$

Für Enthalpieänderungen bei konstantem Druck gilt:  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V = Q_p$

Die im Verlauf der Reaktion bei konstantem Druck freigesetzte oder verbrauchte Reaktionswärme entspricht der Enthalpieänderung (*Reaktionsenthalpie*).

Enthalpieänderungen werden für gewöhnlich in kJ/mol oder kcal/mol angegeben.

$$1 \text{ kcal} = 4.187 \text{ kJ}$$

Die Größe der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  hängt von der Temperatur und dem Druck ab bei dem die Reaktion abläuft. Man gibt deshalb die Reaktionsenthalpie für einen definierten Anfangs- und Endzustand an, den sog. *Standardzustand*: Bei Gasen ist das der ideale Zustand, bei festen und flüssigen Stoffen, jener der reine Phase bei einem Druck von 1 atm = 1,013bar. Für diese *Standardreaktionsenthalpie* verwendet man das Symbol:  $\Delta H^\circ$ . Die Temperatur wird tiefgestellt angegeben:  $\Delta H_{298}^\circ$ . Bei fehlender Temperatur bezieht man sich für gewöhnlich auf die Standardtemperatur von 25°C (298K).

Da nur **Energieänderungen** gemessen werden können, es aber vorteilhaft ist einzelnen Verbindungen Enthalpiewerte zuzuordnen, verwendet man das Konzept der Standardbildungsenthalpie:  $\Delta H_B^\circ$ . Dabei werden den Elementen bei Standardbedingungen willkürlich Werte von 0 zugewiesen.

Die *Standardbildungsenthalpie* einer Verbindung erhält man nun bei der Bildung von einem Mol dieser Verbindung aus den Elementen.

$\Delta H^\circ$  Standard-Reaktionsenthalpie

Reaktionsenthalpie

unter Standardbedingungen:

- bei 25°C und 1013 hPa
- isotherm (Edukte u. Produkte bei gleichem T)
- isobar (Edukte u. Produkte bei gleichem p)

$\Delta H_B^\circ$  Standard-Bildungsenthalpie

- bezogen auf ein Mol Produkt
- bezogen auf Bildung aus den Elementen

Für Elemente:  $\Delta H_B^\circ = 0.0 \text{ kJ/mol}$

Standardbildungsenthalpie für einige Verbindungen ( $\Delta H_B^\circ$  in kJ/mol)

H <sub>2</sub> O (g)	-242	SO <sub>3</sub> (g)	-396	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (f)	-1677
H <sub>2</sub> O (fl)	-286	H <sub>2</sub> S	-20	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (f)	-825
O <sub>3</sub>	+143	NO	+90	SiO <sub>2</sub> (f)	-911
HF	-271	NH <sub>3</sub>	-46	CuO (f)	-157
HCl	-92	CO	-111	NaF (f)	-569
HBr	-36	CO <sub>2</sub>	-394	NaCl (f)	-411
HI	+26	MgO (f)	-602		
SO <sub>2</sub>	-297	CaO (f)	-636		

Die Standardreaktionsenthalpie ist jedoch nicht allein ausschlaggebend um die Freiwilligkeit einer Reaktion abschätzen zu können. Diese gelingt nur durch Betrachtung der *Freien Enthalpie*  $\Delta G$ . Diese setzt sich zusammen aus der Enthalpie und einem Term der ein Produkt der Temperatur mit der Entropie beinhaltet.

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

Freie
Enthalpie
Entropie  
Enthalpie
Temperatur

$\Delta H < 0$	exotherm	Rk. setzt Wärme frei
$\Delta H > 0$	endotherm	Rk. verbraucht Wärme
$\Delta G < 0$	exergonisch	Rk. läuft freiwillig ab
$\Delta G > 0$	endergonisch	Rk. läuft nicht freiwillig ab
$\Delta G = 0$		es herrscht Gleichgewicht

### Entropie:

**S** Entropie  
„Maß für die Ordnung / Unordnung eines Systems“

$$S = -k \ln Q \quad k : \text{ Boltzmannkonstante } 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

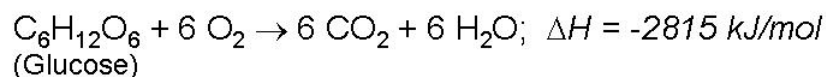
Q : Zustandssumme  
Summe aller möglichen (Energie-)Zustände eines Systems, gewichtet nach der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens

**$\Delta S$**  z. B. Reaktionsentropie

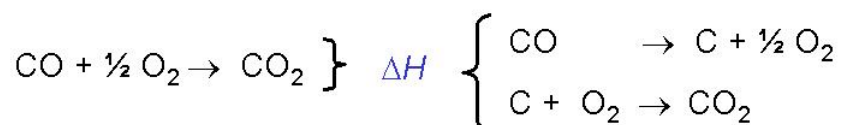
**$\Delta S_{\text{Weltall}} \geq 0$**  Die Gesamtentropie strebt einem Maximum zu

### Satz von Heß:

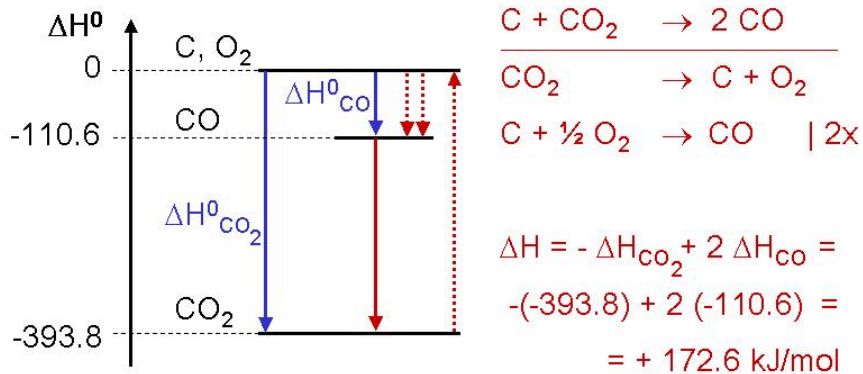
Die Standard-Reaktionsenthalpie einer Reaktion ist gleich der Summe der Standard-Reaktionsenthalpien der Reaktionen, in die die betreffende Reaktion formal zerlegt werden kann.



Energiebetrag unabhängig vom Reaktionsweg!  
(direkte Verbrennung oder Stoffwechsel im menschl. Körper)



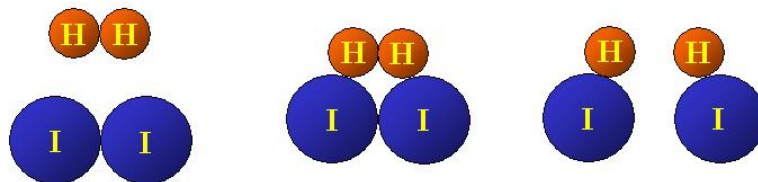




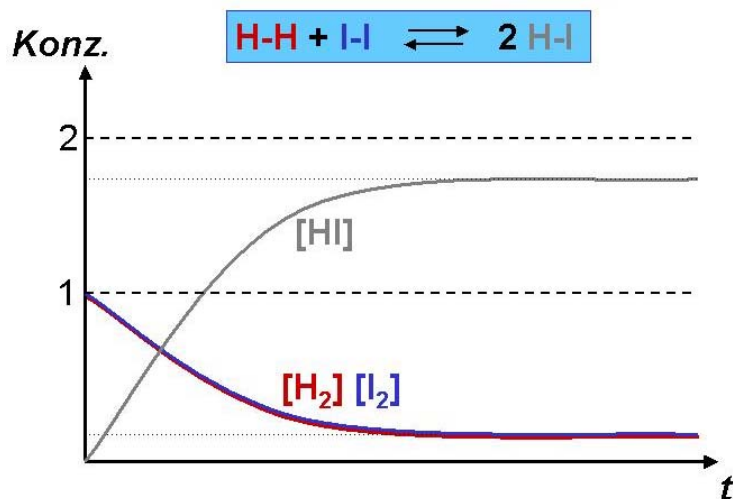
Der dritte wichtige Aspekt der chemischen Reaktion bezieht sich auf das *chemische Gleichgewicht*.

Bei vielen Reaktionen verläuft die Reaktion nicht vollständig in eine Richtung sondern es bildet sich ein Gleichgewicht von *Hinreaktion* und *Rückreaktion* aus.

### Beispiel Iodwasserstoff

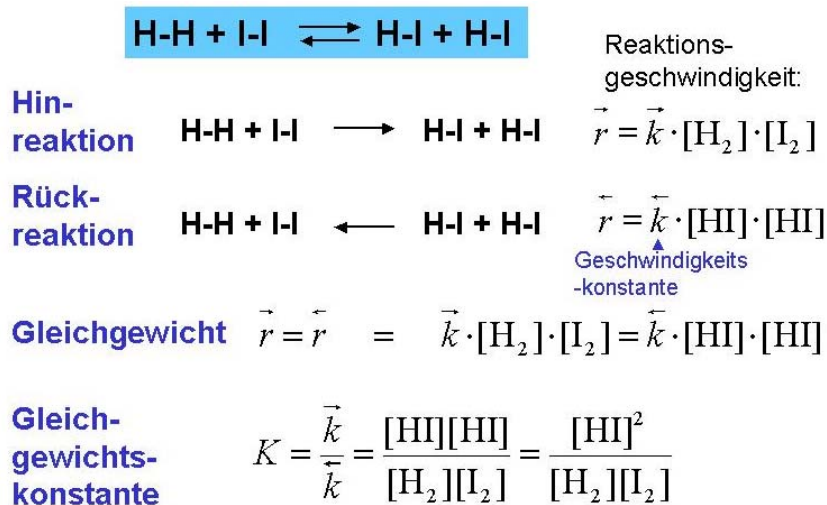


Nachdem bei großem Eduktüberschuss sich hauptsächlich Produkt bildet, wird die Rückreaktion erst bei höherer Produktkonzentration relevant.

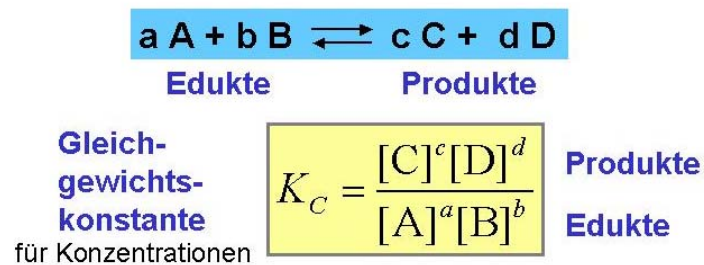


Die *Reaktionsgeschwindigkeiten* sowohl der Hin- wie auch der Rückreaktion können als Produkte der Konzentrationen der Reaktionspartner mit einer Konstante (*Geschwindigkeitskonstante*) beschrieben werden. Wird die Geschwindigkeit der Rückreaktion gleich hoch wie jene der Hinreaktion kommt es zum Fall des chemischen Gleichgewichts.

Im Gleichgewichtsfall kommt es **nicht** zum Erliegen der Hin- und Rückreaktion sondern nur zum Phänomen, dass gleich viele Produkte gebildet wie verbraucht werden!



Durch Umstellung der Teilreaktionsgleichungen kommt man zu einer Gleichung welche die Konzentrationen der Reaktanden unter Gleichgewichtsbedingungen beschreibt. Diese Gleichung bezeichnet man in ihrer allgemeinen Form als *Massenwirkungsgesetz* (MWG).



Das Massenwirkungsgesetz gilt sowohl für Lösungen, wobei die Konzentrationen der Reaktionspartner berücksichtigt werden wie auch für Reaktionen in der Gasphase wobei die Konzentrationen der Reaktionspartner als Partialdrücke in die Gleichung eingehen.

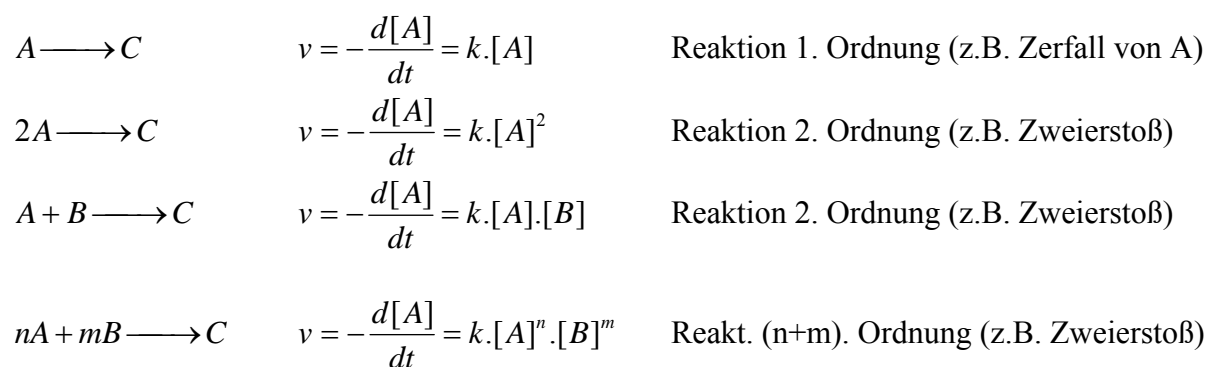
$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

Als letzter Aspekt der chemischen Reaktion wird nun noch die *Reaktionsgeschwindigkeit* betrachtet. Reaktionsgeschwindigkeiten werden im Rahmen der *chemischen Kinetik* untersucht.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist als Änderung der Konzentration einer Komponente mit der Zeit definiert.

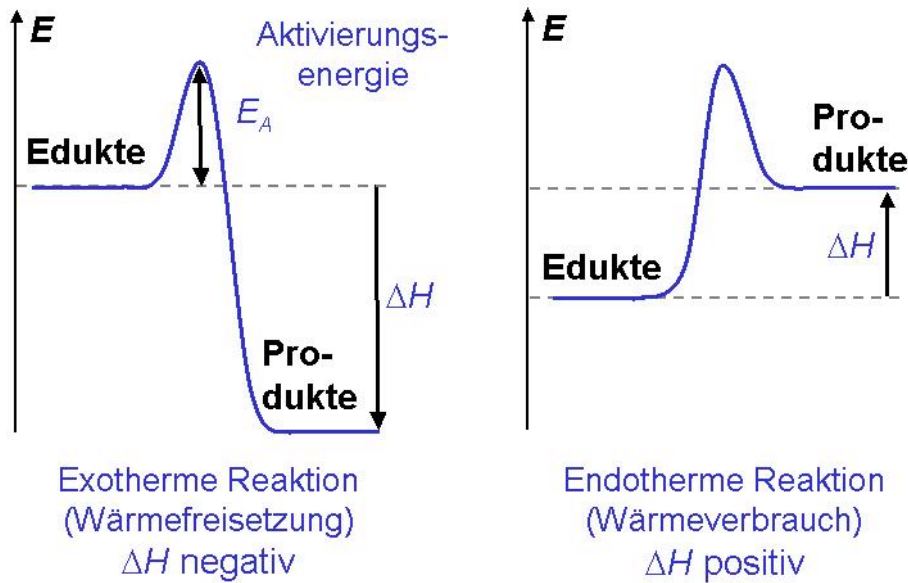
$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t} \longrightarrow \frac{dc}{dt}$$

Als Beispiel seien die Reaktionen eines Edukts A gewählt.



Die Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit als Differentialgleichung bezeichnet man als *Geschwindigkeitsgesetz*. Die im Geschwindigkeitsgesetz vorkommenden Exponenten werden als *Reaktionsordnung* bezeichnet.

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Anzahl der Teilchen ab, welche in der Lage sind die Aktivierungsenergie zu überwinden.



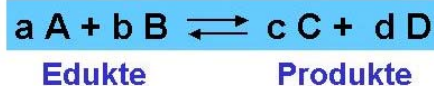
Der Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie ( $E_A$ ) und Geschwindigkeitskonstante wird durch die *Arrheniusgleichung* beschrieben.

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$E_A, k_0, \dots$  Reaktionsspezifische Konstanten

### Beeinflussung von chemischen Reaktionen

Da es sehr häufig zur Situationen kommt, bei denen Reaktionen nicht vollständig oder gar in die falsche Richtung ablaufen, hat man der Einflussnahme bei chemischen Reaktionen viel Aufmerksamkeit gewidmet. Durch das *Prinzip des kleinsten Zwanges* oder *Prinzip von Le Chatelier und Brown* kann man über das Massenwirkungsgesetz sehr effektiv Produktverteilungen in Reaktionen beeinflussen.



Ein im Gleichgewicht befindliches System weicht bei Anwendung eines äußeren Zwanges (Temperatur-, Druck-, Konzentrations-änderg.) diesem Zwang aus und stellt ein neues Gleichgewicht ein.

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Da  $K_C$  eine Konstante ist, bewirkt die Änderung einer Konzentration die Änderung aller anderen Konzentrationen

Temperaturänderung:



Druckänderung:

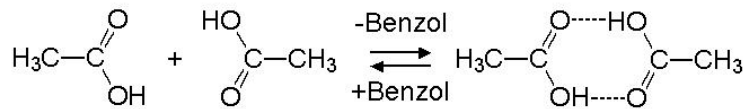


$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \frac{p_{\text{H}_3\text{COH}}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^2}$$

Partialdrücke (Anteil am Gesamtdruck)

Konzentrationsänderung:

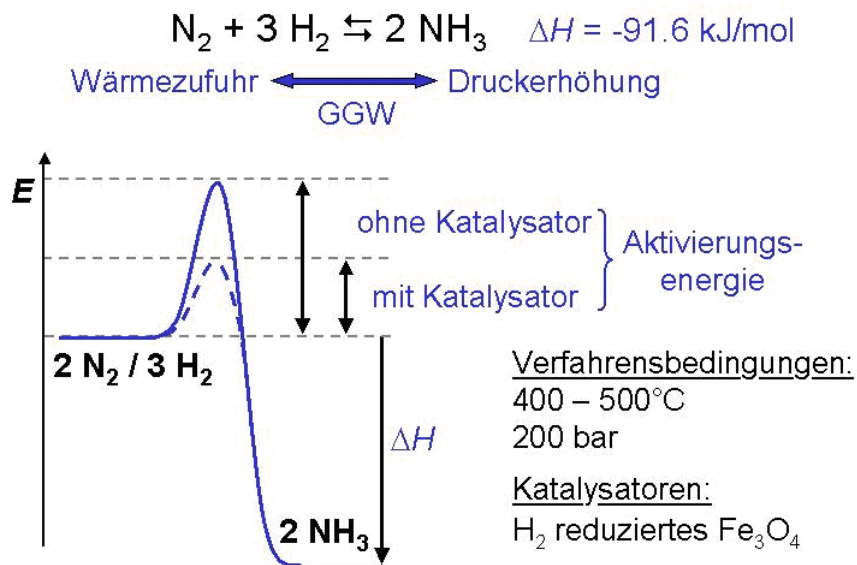
Beispiel Essigsäure-Dimer



$$K_c = \frac{[\text{HOAc - Dimer}]}{[\text{HOAc - Monomer}]^2}$$



Eine weitere Methode Reaktionen zu beeinflussen ist die Verwendung eines *Katalysators*. Die Funktion des Katalysators liegt in seiner Fähigkeit die Aktivierungsenergie herabzusetzen. Dadurch wird **nicht die Gleichgewichtslage der Reaktion beeinflusst** (die durch die  $\Delta H$ -Werte von Produkt und Edukt vorgegeben ist), sondern lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit. Ein Katalysator nimmt zwar an der Reaktion teil, geht aber am Ende der Reaktion wieder unverändert hervor. Dadurch ist er in der Lage viele Reaktionszyklen zu durchlaufen und wird deshalb nur in geringer (umgangssprachlich: katalytischer) Menge eingesetzt. Viele großtechnische Verfahren wie zum Beispiel die Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch verlaufen unter zu Hilfenahme eines Katalysators.



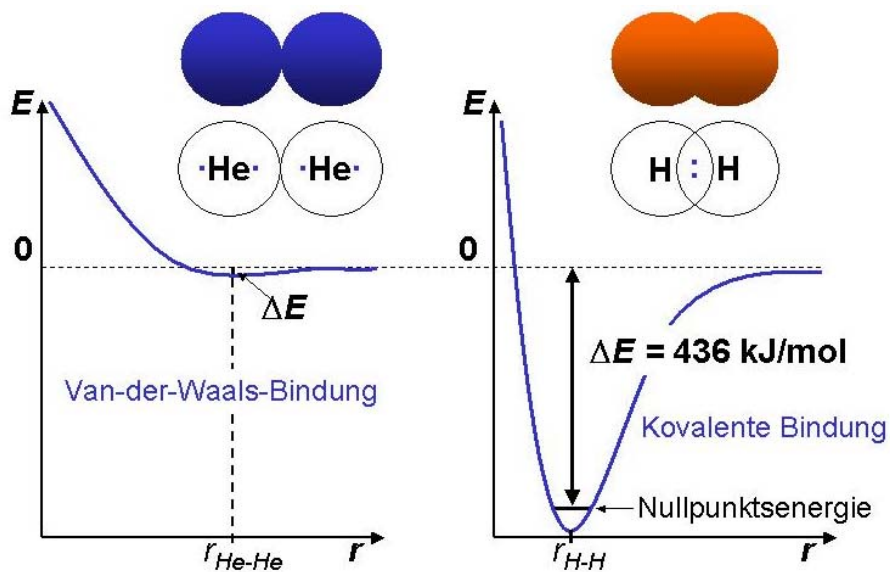
## WASSERSTOFF

3 Isotope:  ${}^1_1\text{H}$ ,  ${}^2_1\text{D}$  (Deuterium, 0,015%),  ${}^3_1\text{T}$  (Tritium)

Siedepunkt:  $-252,7^\circ\text{C}$   
 Schmelzpunkt:  $-259,1^\circ\text{C}$   
 Kritische Temperatur:  $-240^\circ\text{C}$ , 1atm  
 Dichte: 0.0899 g/L (1atm,  $25^\circ\text{C}$ )

- geringe Wechselwirkung der Moleküle untereinander
- hohes Diffusionsvermögen
- hohe Wärmeleitfähigkeit

### Bindungssituation:



Die H-H-Bindung in einem Wasserstoffmolekül ist sehr stark.

### Homolytische Dissoziation:



T [K]	300	1500	2000	3000	4000	5000	6000
Spaltung [%]	$10^{-34}$	$10^{-3}$	0.081	7.85	62.2	95.4	99.3

### Heterolytische Dissoziation:



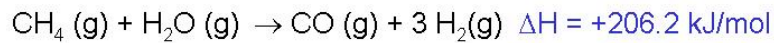
**Darstellung:**

**Ca. 90 % der Wasserstoffproduktion werden aus Wasser mit fossilen Energieträgern (Erdgas, Erdöl) erzeugt**

**Thermische Methan-Zersetzung (1100-1300°C)**

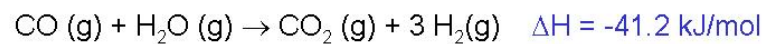


**Steam-Reforming (an Ni-Kontakt bei 900°C)**

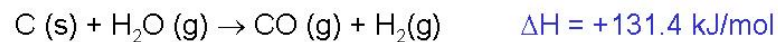


Wasserstoffproduktion auf Basis von Kohlenoxid und Kohle als Energieträger

**Kohlenoxid-Konvertierung (an  $\text{Co}_3\text{O}_4$  bei 450°C)**



**Wassergas**

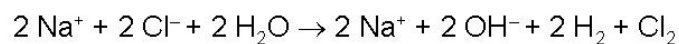


Wassergas ist ein wichtiges Produkt für die Synthese organischer Chemikalien z. B. Methanol

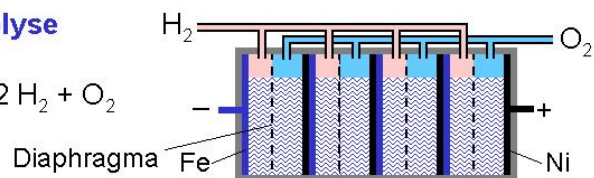
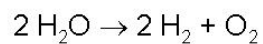
Wasserstoffproduktion auf Basis von elektrischer Energie

- nur bei günstig verfügbarer Elektrizität lohnend
- aber Zukunftsszenario: Wasserstofftechnologie mit „Solarwasserstoff“)

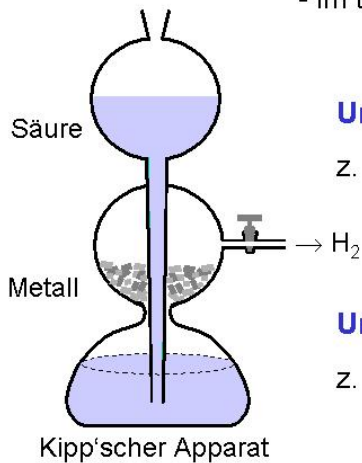
**Chloralkali-Elektrolyse ( $\text{H}_2$  Nebenprodukt der NaOH-Produktion)**



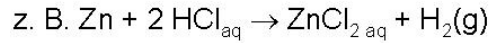
**Wasser-Elektrolyse**



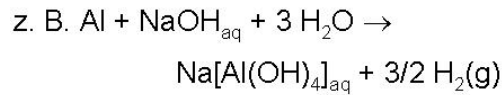
Wasserstoffherstellung aus Metallen  
- im technischen Maßstab bedeutungslos



**Unedle Metalle + Säure**

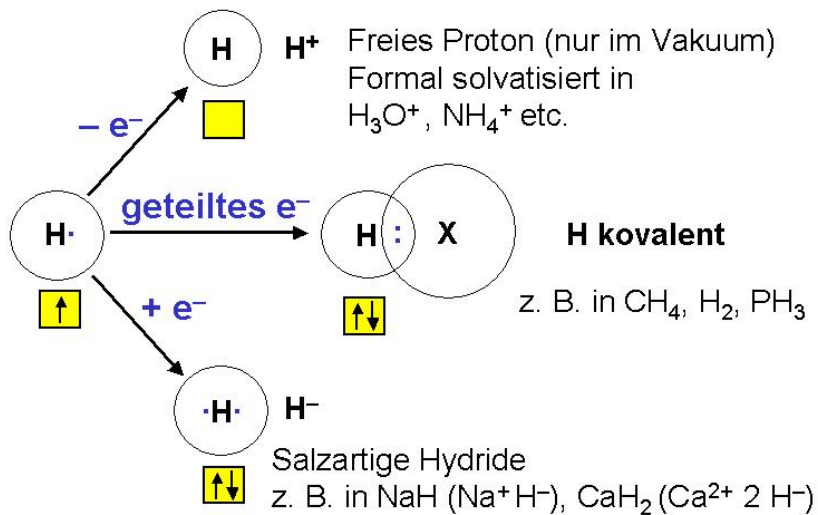


**Unedle Metalle + Lauge**

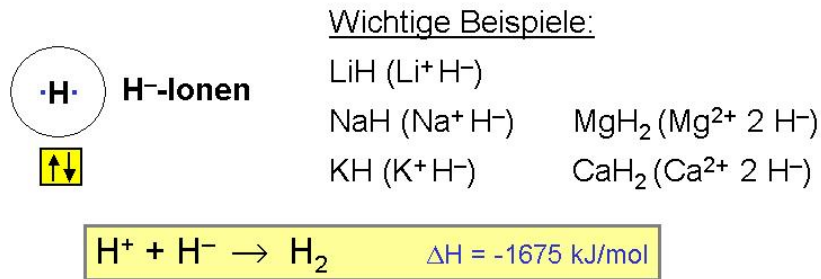


Bei der Umsetzung von Metallen mit Säure kommt es zur Bildung von naszierendem Wasserstoff der (weil atomar oder angeregt) reaktiver ist als der normale Wasserstoff.

**Wasserstoffverbindungen:**

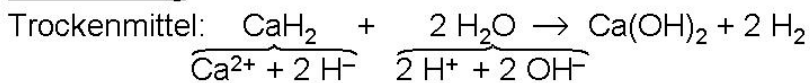


**Hydride:**

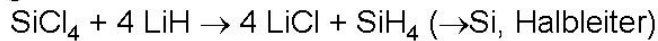


Salzartige Hydride sind sehr reaktiv.

Verwendung:



Übertragung von H<sup>-</sup>:



**Wasserstoffelementverbindungen:**

		gasförmig			flüssig		
HH							He
LiH	BeH <sub>2</sub>	BH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF	Ne
NaH	MgH <sub>2</sub>	AlH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl	Ar
KH	CaH <sub>2</sub>	GaH <sub>3</sub>	GeH <sub>4</sub>	AsH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Se	HBr	Kr
RbH	SrH <sub>2</sub>	InH <sub>3</sub>	SnH <sub>4</sub>	SbH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Te	HI	Xe
CsH	BaH <sub>2</sub>	TlH <sub>3</sub>	PbH <sub>4</sub>	BiH <sub>3</sub>			

**fest**

kovalent, negativ polarisiert	kovalent	kovalent, positiv polarisiert
----------------------------------	----------	----------------------------------

HH							He
LiH	BeH <sub>2</sub>	BH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF	Ne
NaH	MgH <sub>2</sub>	AlH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl	Ar
KH	CaH <sub>2</sub>	GaH <sub>3</sub>	GeH <sub>4</sub>	AsH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Se	HBr	Kr
RbH	SrH <sub>2</sub>	InH <sub>3</sub>	SnH <sub>4</sub>	SbH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Te	HI	Xe
CsH	BaH <sub>2</sub>	TlH <sub>3</sub>	PbH <sub>4</sub>	BiH <sub>3</sub>			

ionisch



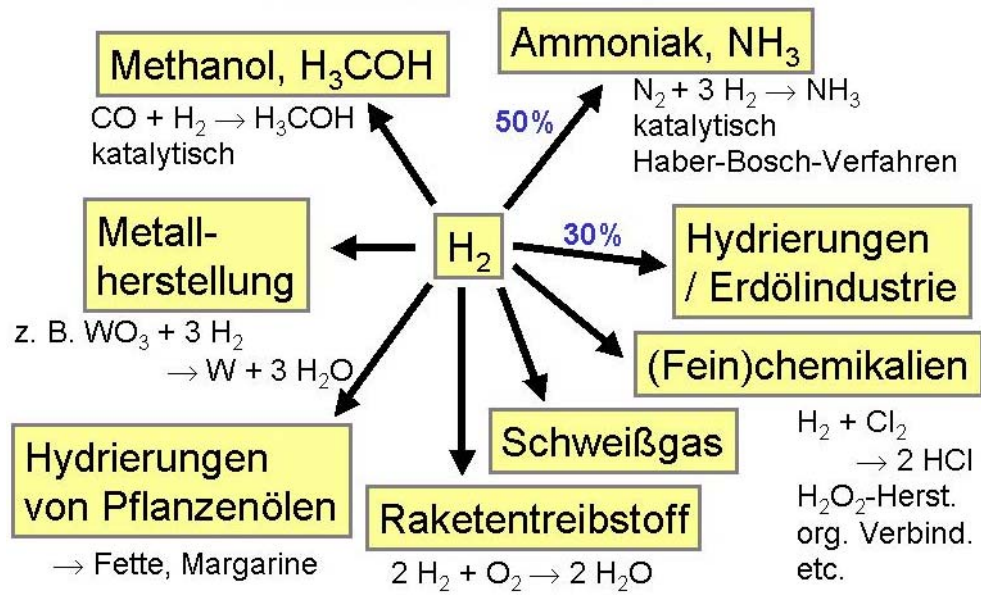
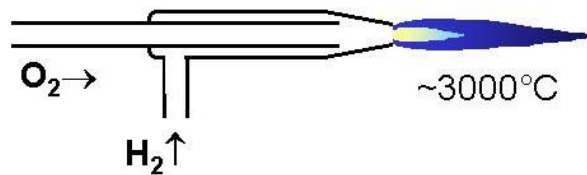
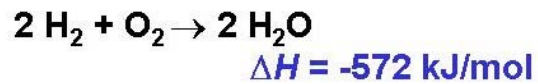


Foto: NASA



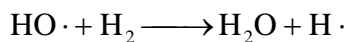
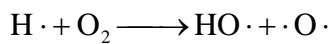
Daniell'scher Hahn

- Autogenes Schweißen
- Bearbeiten hochschmelzender Stoffe, z. B. Quarzglas

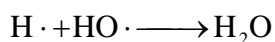
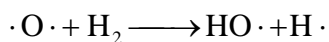
Die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff verläuft als *Kettenreaktion*:



Zündung



Kettenreaktion



Kettenabbruch

## SAUERSTOFF

Sauerstoff gehört als Element mit der Elektronenkonfiguration  $s^2p^4$  zur 6. Hauptgruppe der *Chalkogene* (Erzbildner: O, S, Se, Te, Po)

Sauerstoff besitzt in seinen Verbindungen fast ausschließlich die *Oxidationszahl*: -2.

Ausnahmen:  $F_2O$  (OZ = +2) und Peroxoverbindungen: RO-OR (OZ = -1)

*Vorkommen*: Sauerstoff ist das häufigste Element in der Erdrinde und kommt in Wasser ( $H_2O$ ), Mineralien (Sulfate (z.B.:  $NaSO_4$ ), Carbonate (z.B.:  $CaCO_3$ ), Silikate (aus  $SiO_4^-$  Tetraedern aufgebaut), Quarz ( $SiO_2$ ) u.a.) und in der Atmosphäre ( $O_2$  und  $O_3$ ) vor.

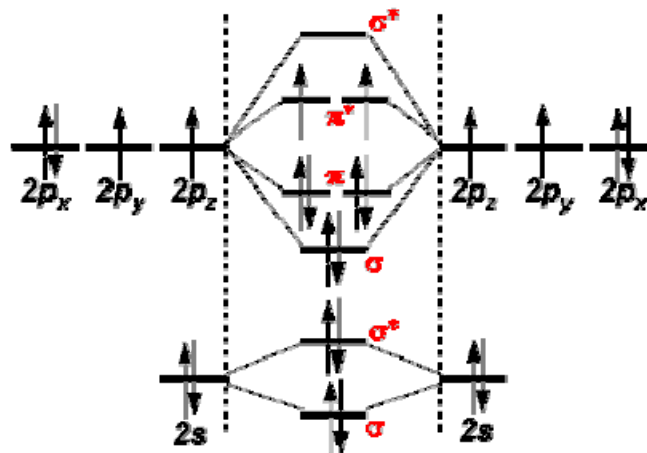
*Isotope*:  $^{16}_8O$  (99.76%),  $^{17}_8O$  (0.038%),  $^{18}_8O$  (0.2%).

### $O_2$

#### **Eigenschaften:**

farbloses, geruchloses Gas, im flüssigen Zustand leicht bläulich.

$O_2$  ist paramagnetisch (Triplettsauerstoff). Erklärung durch MO-Theorie.



Durch Anregung können die ungepaarten Elektronen zu Spinpaarung gebracht werden und man erhält Singlettsauerstoff (besonders reaktiv).

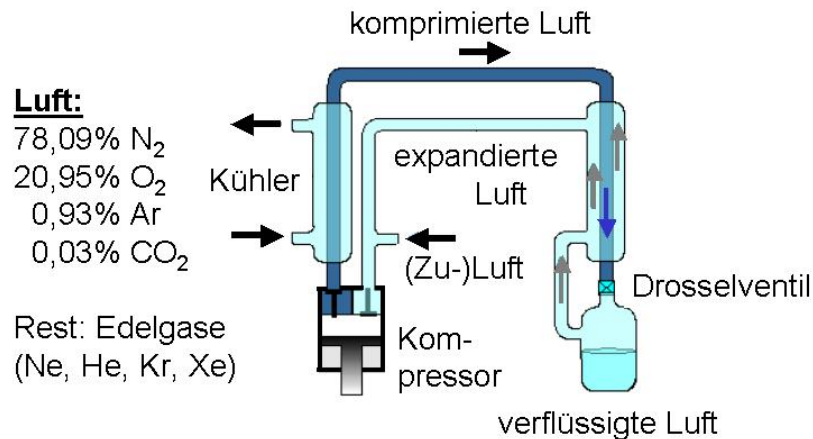
- Luft besteht zu 80% aus  $N_2$
- ⇒ Abkühlung der Verbrennungsgase durch Aufwärmen des  $N_2$
- ⇒ Relativ geringe Flammentemperaturen

#### Reiner Sauerstoff (hohe Konzentration)

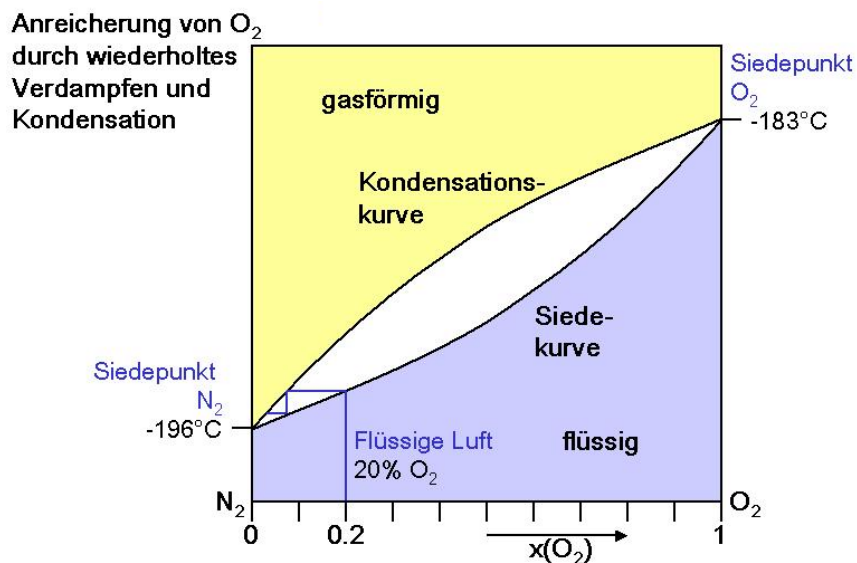
- ⇒ Kein Aufwärmen des  $N_2$
- ⇒ Hohe Flammentemperaturen
- ⇒ stärkere Oxidationswirkung

**Darstellung:** 1. Fraktionierende Kondensation von flüssiger Luft, welche im Linde-Verfahren hergestellt wird.

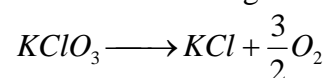
**Linde-Verfahren:** Durch den *Joule-Thompson-Effekt* kommt es beim Entspannen eines komprimierten (nicht idealen) Gases zur Abkühlung, da kinetische Energie aufgewandt werden muss um die Anziehungskräfte zwischen den Teilchen zu überwinden.



Sauerstoff reagiert mit den meisten Elementen zu Oxiden: Verbrennung, Oxidation, Atmung.



3. Durch thermische Zersetzung sauerstoffreicher Verbindungen:



Die Dissoziation eines  $O_2$ -Moleküls erfordert einen hohen Energieaufwand und dementsprechend sind die erhaltenen Sauerstoffatome sehr reaktiv und kurzlebig.



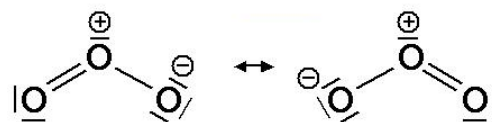
**Verwendung:** Sauerstoff wird in Verbrennungs- u. Oxidationsprozessen vielfach vorteilhaft anstelle von Luft eingesetzt. In der Metallurgie u. Metallbearbeitung verwendet man ihn u.a. bei der Herstellung von Eisen u. **Stahl** sowie zum autogenen Schweißen u. Schneiden. In der chem. Industrie dient  $O_2$  zur Herst. von **Schwefel** u. **Schwefelsäure**, zur katalytische Oxidation von **Ammoniak** bei der Herst. von Salpetersäure, zur **Kohlevergasung**, Gewinnung von Synthesegas usw.

Sauerstoff wird außerdem benötigt zum Schmelzen in der **Glas**-Industrie, von Quarzglas u. Quarzglas (S.-Wasserstoff-Gebläseflamme) u. zur Herst. von künstlichen Rubinen u. Saphiren. Flüssiger Sauerstoff wird zu Sprengzwecken (Oxyliquit) u. als Raketentreibstoff (Lox) verwendet.

Wie bei verschiedenen anderen Elementen findet man auch beim Sauerstoff das Phänomen der *Allotropie*. Das bedeutet, dass das Element in verschiedenen Modifikationen auftreten kann:  $O_2$  und  $O_3$  (Ozon).

### $O_3$

Ozon ist ein äußerst reaktives, sehr giftiges Gas welches als starkes Oxidationsmittel wirkt.

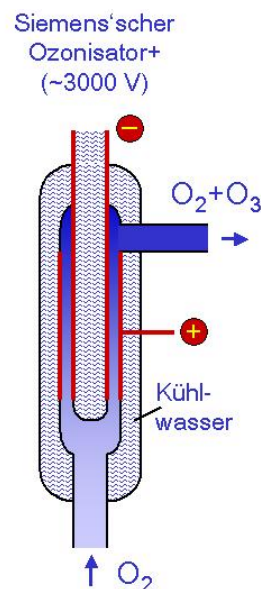


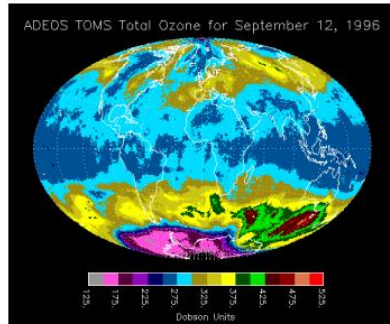
Delokalisierte Bindung  
 $\Rightarrow$  O-O-Abstände gleich lang



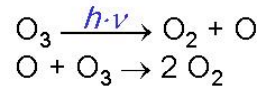
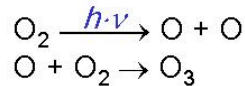
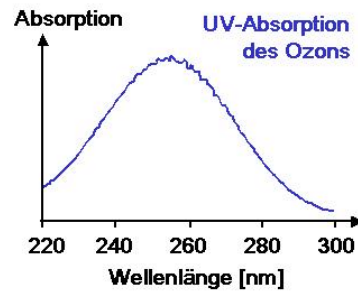
#### Ozon:

- endotherme Substanz
- explosiv
- stark oxidierend  
(Desinfektion von Trinkwasser)

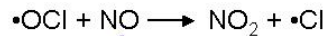
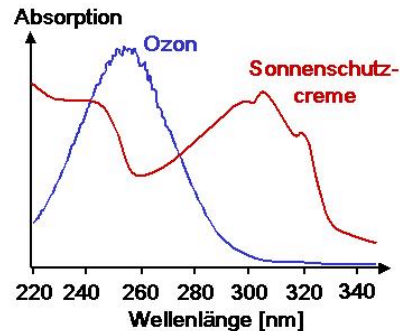
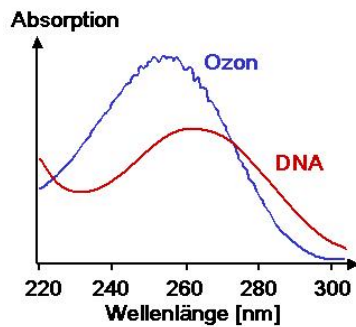




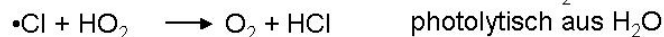
## Ozonloch



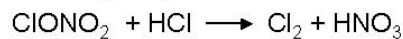
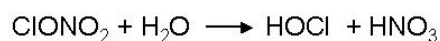
Ozonbildung  $\longleftrightarrow$  Ozonabbau  
Gleichgewicht



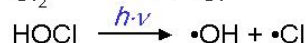
•ohne Licht (Polarnacht):



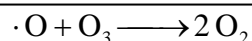
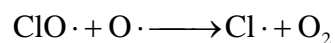
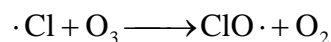
•an den Oberflächen von Aerosolteilchen (Stratosphärenwolken):



•bei Licht (Polartag):



Der Ozonabbau erfolgt als Kettenreaktion bei der durch ein Chlorradikal im Mittel ca.  $10^4$  Ozonmoleküle zerstört werden.



Reaktionskette

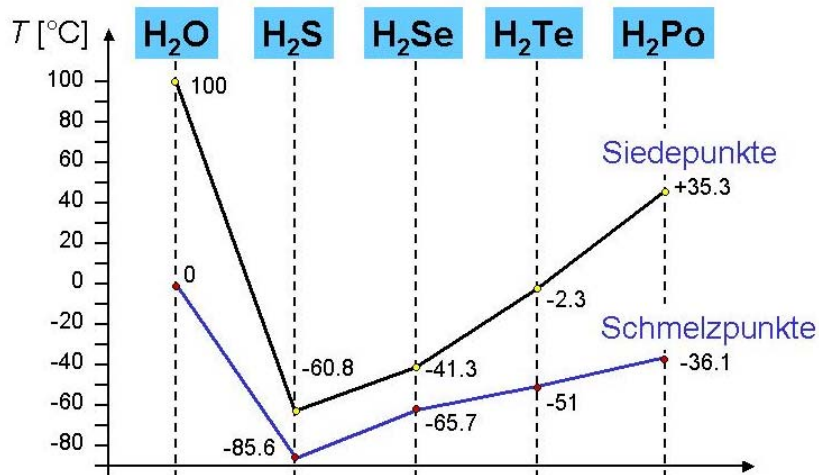
Reaktionsbilanz



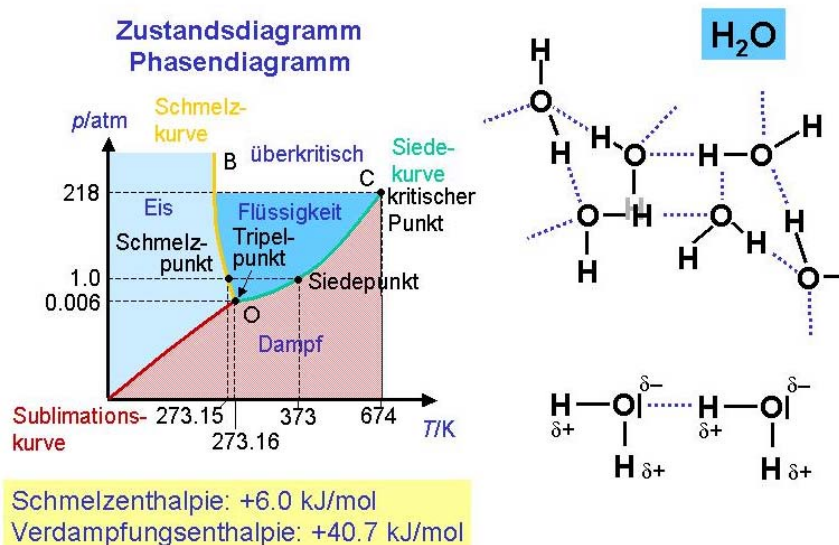
## Wasser

Wasser ist die wichtigste (Sauerstoff-)Verbindung. Die Bindungen im Wasser lassen sich als  $sp^3$ -Hybrid beschreiben. Das heißt es kommt zur Ausbildung eines gewinkelten Moleküls ( $104,5^\circ$ ).

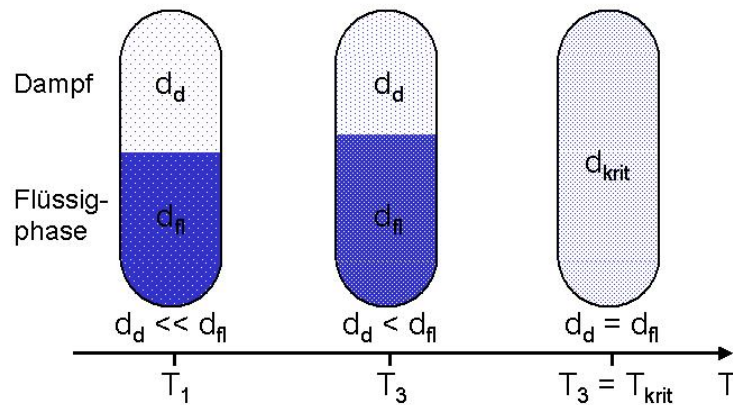
Die Bindungen im Wasser sind sehr stark polar, deshalb werden positive Partialladungen an den Wasserstoffatomen und negative an den Sauerstoffatomen angenommen. Durch diese kommt es zu starken intermolekularen Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen). Diese sind für die anomal hohen Schmelz- ( $0^\circ\text{C}$ ) und Siedepunkte ( $100^\circ\text{C}$ ) verantwortlich.



Von Wasser sind sieben verschiedene Kristallmodifikationen bekannt. Bei der bei Normaldruck auftretenden Phase ist jedes Wassermolekül von vier anderen tetraedrisch umgeben. Jedes Sauerstoffatom ist durch zwei kovalente und durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen an Wasserstoffatome gebunden. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen ist die Struktur sehr locker und nicht sehr dicht. Dadurch tritt das Phänomen auf, dass es beim Schmelzen zur Ausbildung einer Phase mit höherer Dichte kommt (Anomalie des Wassers). Als Konsequenz dieser Anomalie schwimmt Eis auf Wasser und es kommt bei der Anwendung von Druck auf Eis zu einer Verflüssigung.



Für jedes Gas gibt es eine **kritische Temperatur**, oberhalb derer es sich auch unter Anwendung noch so hohen Drucks nicht verflüssigen lässt. Dieser **kritischen Punkt** ist auch charakterisiert von einer **kritischer Dichte** und einem **kritischem Druck**

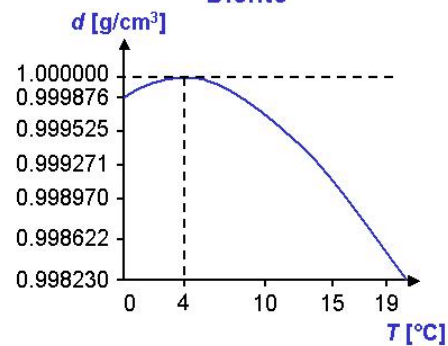


**Spezifische Wärmekapazität**

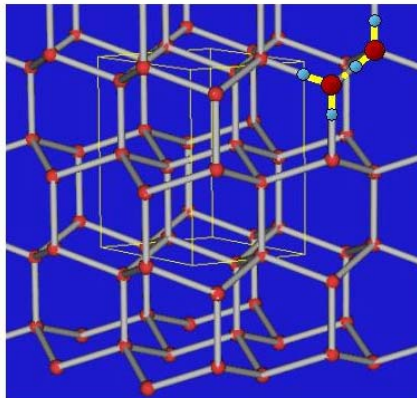
Substanz	$c$ [J/gK]
Kupfer	0.38
Luft	1.01
Glas	0.80
Ziegel	0.92
Wasserdampf	2.01
Eis	2.03
Ethanol	2.42
Holz	2.40
<b>Wasser</b>	<b>4.18</b>

$$c = \frac{Q}{m(t_2 - t_1)}$$

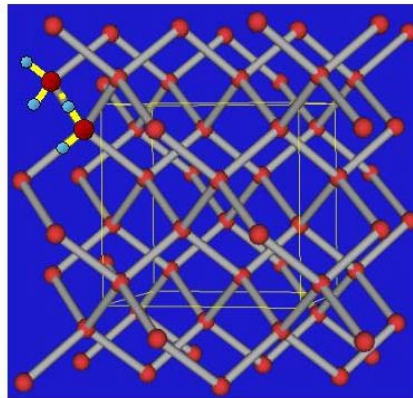
**Dichte**



**Anomalie des Wassers**



hexagonales Eis  $I_H$   
(Tridymit-Struktur)  
„normales Eis“



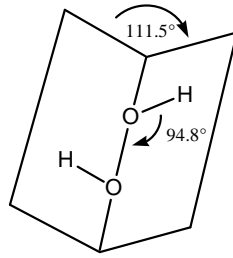
kubisches Eis  $I_C$   
(Cristobalit-Struktur)

## Wasserstoffperoxid

Neben Wasser gibt es eine weitere wichtige Sauerstoff-Wasserstoffverbindung, das Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

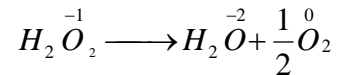
Kp:  $150^\circ\text{C}$

Fp:  $-0.5^\circ\text{C}$



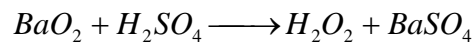
Die Struktur des Wasserstoffperoxid wird als doppelt gewinkelt angenommen.

$H_2O_2$  ist eine instabile Verbindung, die sich durch Metallspuren explosionsartig zersetzen kann. Der entstehende Sauerstoff ist sehr reaktiv und wirkt als Oxidationsmittel.



Die Sauerstoff-Sauerstoffbindung wird als Peroxidbindung bezeichnet und ist relativ schwach.

Die Herstellung erfolgt aus Peroxiden durch Umsetzung mit Säuren.



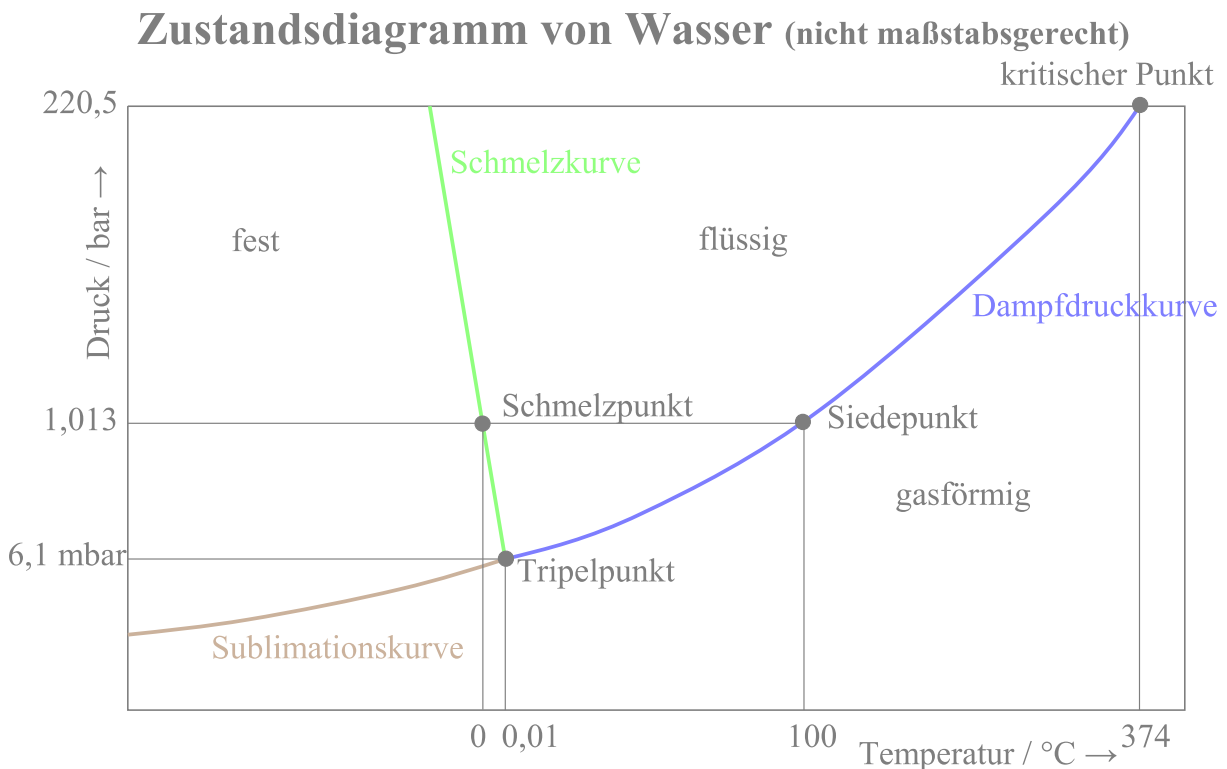
Wegen der starken Oxidationswirkung werden Peroxide häufig als Bleichmittel verwendet (z.B. in Waschmitteln als Perborat:  $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ ).

## Aggregatzustände und Zustandsdiagramme

Elemente sowie chemische Verbindungen können in den drei *Aggregatzuständen*: fest, flüssig und gasförmig auftreten. Der jeweilige Aggregatzustand hängt von Druck und Temperatur ab. Dieser Zusammenhang wird mithilfe eines *Zustandsdiagramms* beschrieben.

An der Oberfläche einer Flüssigkeit treten Moleküle in den Gasraum über (*Verdampfung*). Die verdampften Teilchen üben einen bestimmten Druck (*Dampfdruck*). Ein Teil der Teilchen tritt wieder in die Flüssigkeit ein (Kondensation). Sobald der Anteil der verdampfenden Teilchen gleich dem der kondensierenden ist, ist der *Sättigungsdampfdruck* erreicht. Es herrscht ein Gleichgewichtszustand.

Dieses Gleichgewicht wird im Zustandsdiagramm über die *Dampfdruckkurve* beschrieben. Für eine bestimmte Temperatur gibt es nur einen bestimmten Druck bei dem die beiden Phasen im Gleichgewicht vorliegen. Ist der Druck zu gering, so verdampfen so lange Teilchen bis der entsprechende Sättigungsdampfdruck erreicht ist. Ist der Druck zu hoch so kondensieren entsprechend Teilchen.



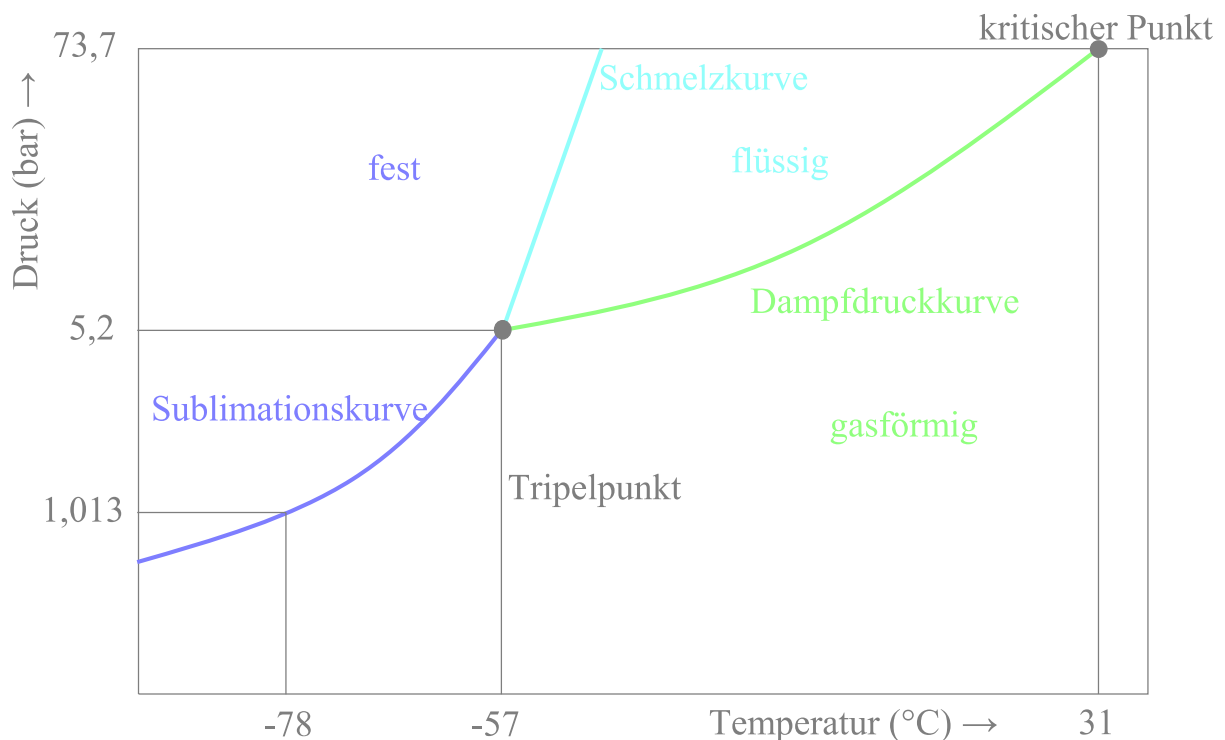
Erhitzt man eine Flüssigkeit in einem offenen System und der Dampfdruck wird gleich groß wie der Luftdruck (1.013 bar = 1 atm) so hat man den *Siedepunkt* der Flüssigkeit erreicht. Für Wasser ist dieser mit 100°C festgelegt worden. Bei niedrigerem Luftdruck sinkt der Siedepunkt.

Bei sehr hohen Dampfdrücken erreicht der Dampf die gleiche Dichte wie die Flüssigkeit und es bildet sich eine einheitliche Phase. Dieser Endpunkt der Dampfdruckkurve wird *kritischer Punkt* genannt. Er ist durch die kritische Temperatur  $T_k$  und den kritischen Druck  $p_k$  definiert. Oberhalb der kritischen Temperatur lassen sich Gase (auch bei beliebig hohem Druck) nicht mehr verflüssigen.

## Kritische Daten einiger Substanzen

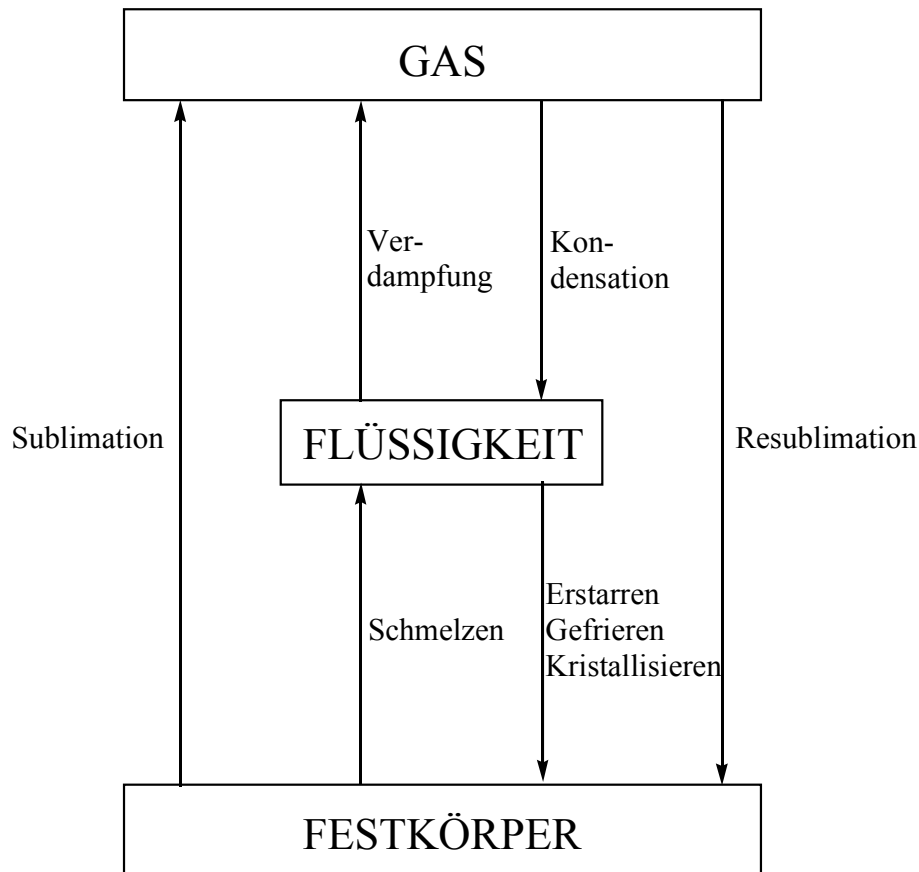
Substanz	Kritischer Druck $p_k$ in bar	Kritische Temperatur $T_k$ in °C
H <sub>2</sub> O	220.5	+374
CO <sub>2</sub>	73.7	+31
N <sub>2</sub>	33.9	-147
H <sub>2</sub>	13.0	-240
O <sub>2</sub>	50.5	-119

## Zustandsdiagramm von CO<sub>2</sub> (nicht maßstabsgerecht)



Auch feste Phasen besitzen einen bestimmten Dampfdruck. Den Vorgang des Übergangs von der festen in die Gasphase bezeichnet man als *Sublimation*. Der Gleichgewichtsdampfdruck zwischen der festen und der Gasphase wird als *Sublimationskurve* bezeichnet.

Der Zusammengang zwischen festen und der flüssigen Phase wird durch die *Schmelzkurve* beschrieben. Die Temperatur bei der eine Substanz bei Standarddruck (1.013 bar) von der festen in die flüssige Phase übergeht (*schmelzen*) wird als *Schmelzpunkt* bezeichnet.



Der Punkt im Zustandsdiagramm wo sich Dampfdruckkurve, Sublimationskurve und Schmelzkurve treffen bezeichnet man als den *Tripelpunkt*. Er kennzeichnet den einzigen Punkt im Diagramm bei dem alle drei Phasen im Gleichgewicht nebeneinander existieren können.

Zum Verdampfen, Schmelzen und Sublimieren muss Energie zugeführt werden. Die dafür notwendigen Energiebeträge werden als *Verdampfungs-, Schmelz- und Sublimationswärme* bezeichnet. Laufen die Phasenumwandlungen unter konstanten Druckverhältnissen ab so werden entsprechend *Verdampfungs-, Schmelz- und Sublimationsenthalpien* definiert. Die gleichen Energiemengen werden beim Kondensieren, Kristallisieren und Resublimieren wieder frei so dass man entsprechende *Kondensations-, Kristallisations- und Resublimationsenthalpien* mit umgekehrtem Vorzeichen findet.

Die Anzahl möglicher Phasen hängt mit der Anzahl variabler Parameter über die *Gibb'sche Phasenregel* zusammen. Diese lautet:

$$P = K - F + 2$$

P = Anzahl der Phasen

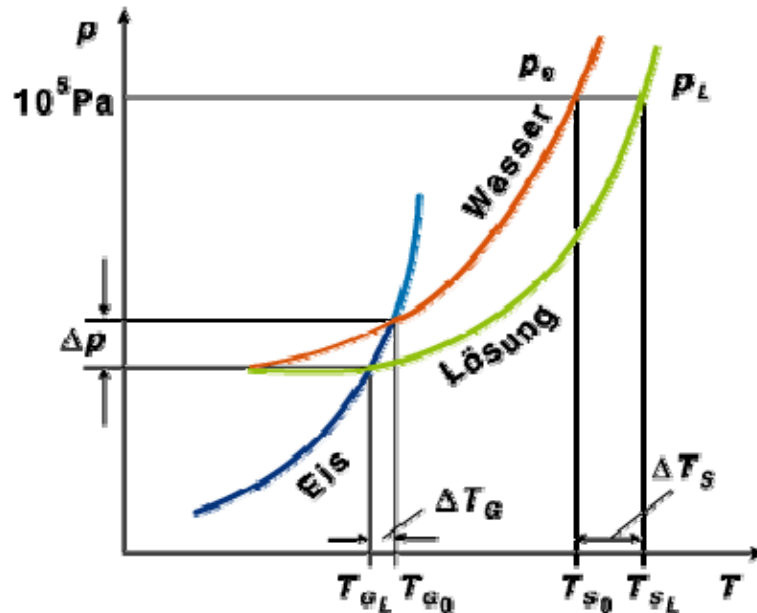
K = Anzahl der *Komponenten*

F = Anzahl der *Freiheitsgrade* (variierbare Größen: Druck, Konzentration, Temperatur)



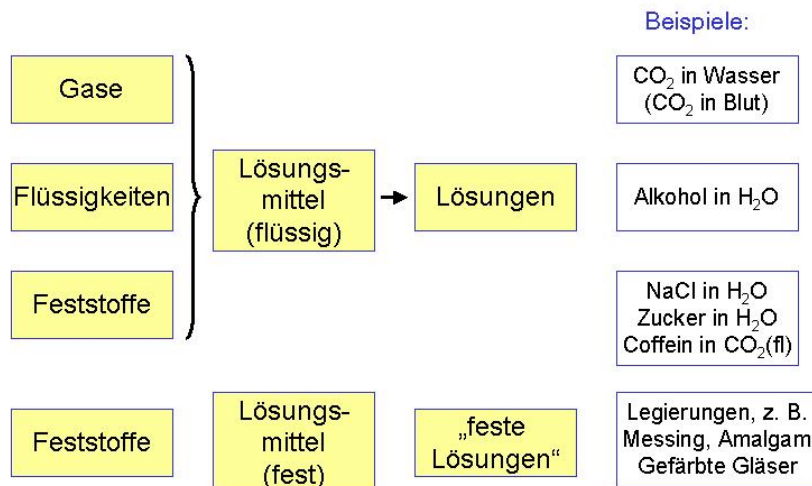
Durch Auflösen eines nichtflüchtigen Stoffes in einem Lösungsmittel wird der Dampfdruck der Lösung kleiner als der des reinen Lösungsmittels. Je konzentrierter die Lösung desto ausgeprägter wird dieser Effekt. Da der Dampfdruck vermindert ist, bedarf es höherer Temperaturen um einen dem Luftdruck äquivalenten Dampfdruck aufzubauen. Dies entspricht einer *Siedepunktserhöhung*.

Die Temperatur bei der die feste und die flüssige Phase nebeneinander existieren ist bei Lösungen geringer. Es kommt daher zu einer *Schmelzpunktserniedrigung*.

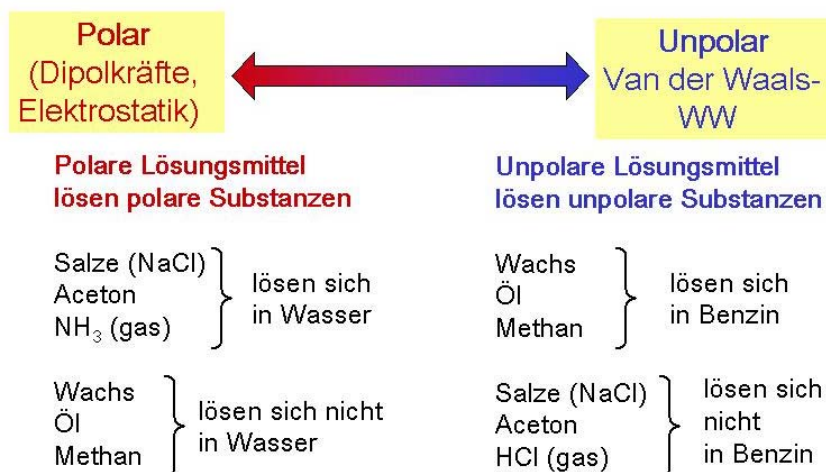


### Lösungen

*Lösungen* sind homogene Gemische. Die im Überschuss vorliegende Komponente bezeichnet man als *Lösungsmittel*, die weiteren Komponenten als *gelöste Stoffe*.

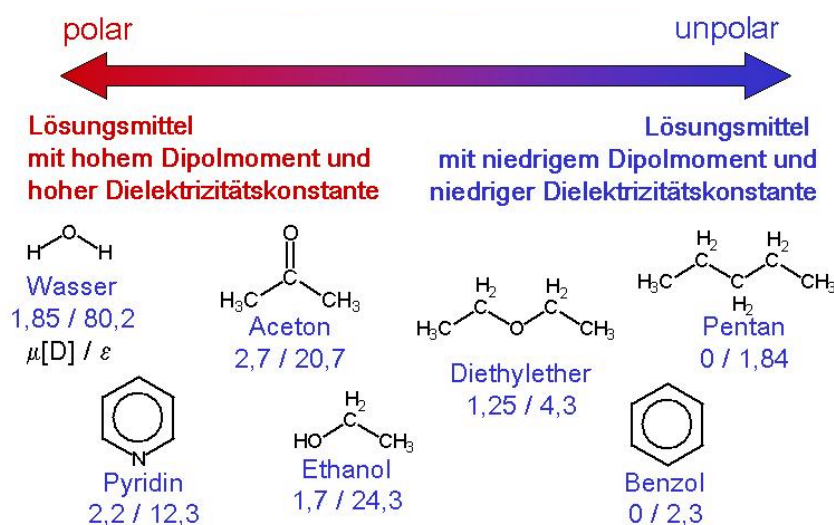


Im Regelfall entscheidet die *Polarität* des Lösungsmittels (LM) über seine Fähigkeit Stoffe zu lösen. Dabei findet man, dass polare Lösungsmittel polare Substanzen lösen und umgekehrte unpolare Lösungsmittel unpolare Substanzen lösen. (d.h. ähnliches löst sich in ähnlichem).



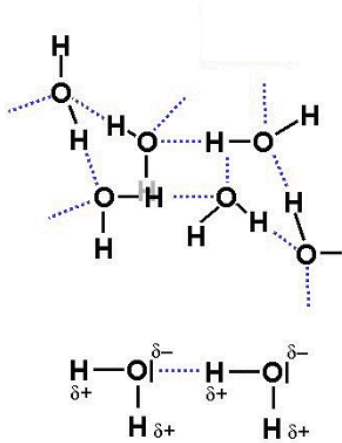
#### Wasser als Lösungsmittel:

Wasser ist das wichtigste Lösungsmittel. Durch den stark polaren Charakter der Bindung zwischen den Sauerstoff- und Wasserstoffatomen besitzt Wasser ein ausgeprägtes Dipolmoment. Die Dipole eines Moleküls erleben eine elektrostatische Anziehung zu anderen Molekülen. (H-Brückenbindung).



#### Arten der intermolekularen Wechselwirkung

Art		Wirkung / d	Bindungsstärke (kJ/mol)
Ion	Ion	1/d	Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> 250
Ion	Dipol	1/d <sup>2</sup>	Na <sup>+</sup> -OH 15
Ion	Induz. Dipol	1/d <sup>4</sup>	K <sup>+</sup> -SF 5
Dipol	Dipol	1/d <sup>6</sup>	HCl-HCl 5-20
			H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O
Ind. Dipol	Induz. Dipol		He-He 2

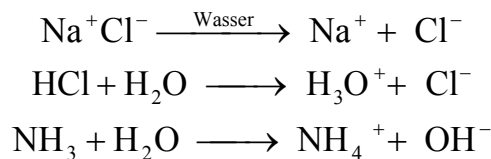


Wasserstoffbrückenbindungen findet man nicht nur im Wasser sondern auch in Alkoholen (ROH), Aminen (R<sub>2</sub>NH) und Halogenwasserstoffen.

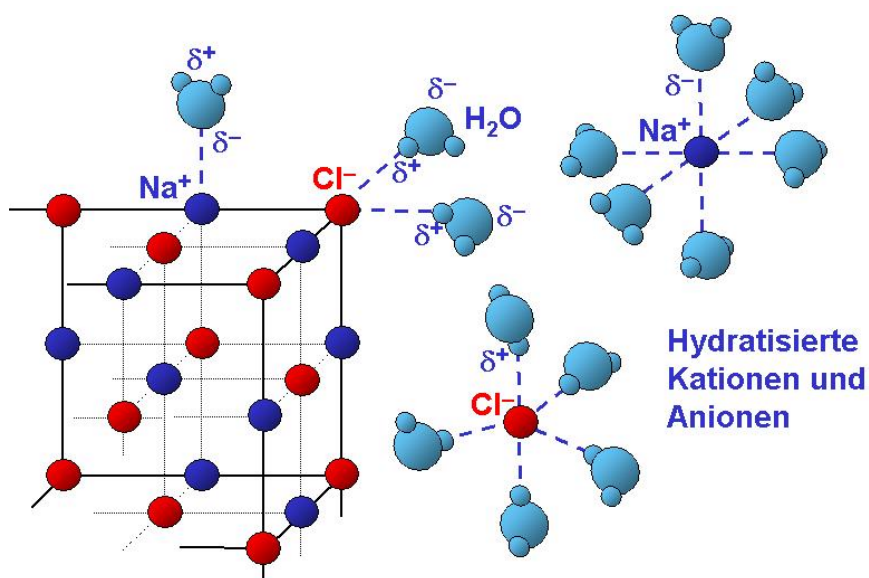
In vielen biologischen Prozessen wirken Wasserstoffbrückenbindungen strukturbildend (NH<sup>+</sup>⋯O=C bei Proteinen). Der Bruch der Wasserstoffbrückenbindungen in diesen Stoffen wird als Denaturierung bezeichnet.

Bei wässrigen Lösungen (Wasser als Lösungsmittel) findet man einerseits Lösungen die den elektrischen Strom nicht leiten (*Nichtelektrolyte*) wie Zucker oder Alkohol. In diesen Fällen werden die Verbindungen unter Erhalt ihrer (molekularen) Struktur gelöst und von Wassermolekülen umschlossen.

Andere Verbindungen lösen sich in Wasser unter Bildung frei beweglicher Ionen. Diese Stoffe bezeichnet man als *Elektrolyte*, da die entstehenden Ionen als *Ladungsträger* den elektrischen Strom leiten.



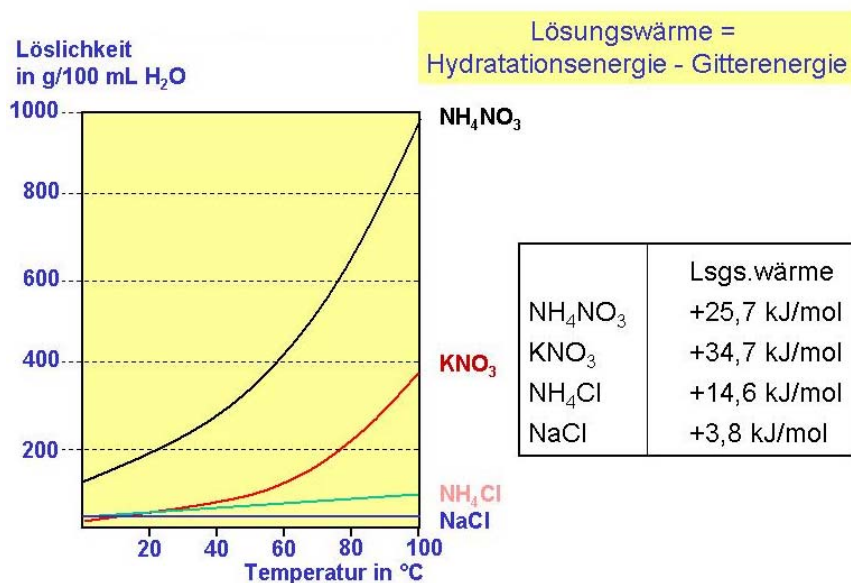
Alle Ionen sind von einer Hülle von Wassermolekülen umgeben (hydratisiert), da zwischen den geladenen Ionen und den Dipolen des Wassers anziehende Wechselwirkungen auftreten. Bei der Hydratation wird Energie frei (*Hydratationsenergie*). Diese ist umso größer je kleiner und höher geladen das Ion ist.



## Hydratationsenthalpien einiger Ionen (kJ/ mol)

H <sup>+</sup>	-1092	Ca <sup>2+</sup>	-1577	Cl <sup>-</sup>	-381
Li <sup>+</sup>	-519	Ba <sup>2+</sup>	-1305	Br <sup>-</sup>	-347
Na <sup>+</sup>	-406	Al <sup>3+</sup>	-4665	I <sup>-</sup>	-305
K <sup>+</sup>	-322	F <sup>-</sup>	-515		

Im Zuge der Auflösung eines Salzes muss durch die Hydratationsenergie die *Gitterenergie*, welche frei wird wenn Ionen sich zu einem Gitter anordnen, überwunden werden. Ist die Gitterenergie groß im Vergleich zur Hydratationsenergie so ist das Salz schwerlöslich. Ist die Hydratationsenergie jedoch größer als die Gitterenergie so wird die freiwerdende Energie als *Lösungswärme* abgegeben.



In wässrigen Lösungen ablaufende Reaktionen sind Ionenreaktionen, die so schnell ablaufen, dass mit einer sofortigen Einstellung des Gleichgewichts zu rechnen ist.

Ist die Ionenkonzentration in einer Lösung so klein, dass keine Wechselwirkungen zwischen den Ionen existieren so spricht man von *idealen Lösungen*.

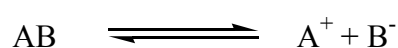
Treten Wechselwirkungen interionischer Natur auf so findet man, dass die *wirksame Konzentration* oder *Aktivität* geringer als die tatsächliche Konzentration ist.

Die Aktivität  $a$  ergibt sich dann durch das Produkt von Konzentration  $c$  mit dem Aktivitätskoeffizienten  $f$ .

$$a = c \cdot f$$

Die maximale Menge eines Stoffes die sich in einem Lösungsmittel löst ist eine stoffspezifische Konstante und wird *Löslichkeit* genannt.

Enthält eine Lösung die maximal lösliche Stoffmenge, so spricht man von einer *gesättigten Lösung*. Gesättigte Lösungen stehen mit einem Bodensatz des gelösten Stoffes im Gleichgewicht.

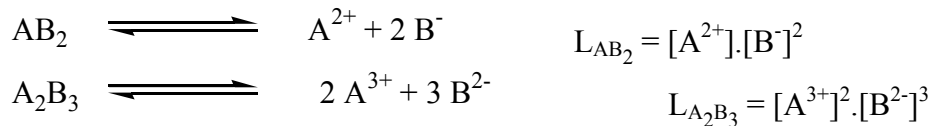


Durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes kommt man zu einer Formulierung:

$$L_{AB} = [A^+].[B^-]$$

wobei  $[A^+]$  und  $[B^-]$  die Konzentrationen der Ionen und  $L_{AB}$  das *Löslichkeitsprodukt* der Verbindung AB ist.  $L_{AB}$  ist eine temperaturabhängige aber Substanzspezifische Konstante.

Im Massenwirkungsgesetz werden die Konzentrationen reiner fester Stoffe als 1 definiert.



Löslichkeitsprodukte einiger Verbindungen:

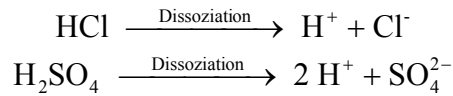
<b>Verbindung</b>	<b>Formel</b>	<b><math>K_L</math></b>
Aluminiumhydroxid	Al(OH) <sub>3</sub>	1,0 · 10 <sup>-33</sup>
Bariumcarbonat	BaCO <sub>3</sub>	8,1 · 10 <sup>-9</sup>
-fluorid	BaF <sub>2</sub>	1,7 · 10 <sup>-6</sup>
-sulfat	BaSO <sub>4</sub>	1,1 · 10 <sup>-10</sup>
Blei(II) -bromid	PbBr <sub>2</sub>	7,9 · 10 <sup>-5</sup>
-chlorid	PbCl <sub>2</sub>	1,6 · 10 <sup>-5</sup>
-fluorid	PbF <sub>2</sub>	3,7 · 10 <sup>-8</sup>
-iodat	Pb(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,6 · 10 <sup>-13</sup>
-iodid	PbI <sub>2</sub>	1,4 · 10 <sup>-8</sup>
-sulfat	PbSO <sub>4</sub>	1,6 · 10 <sup>-8</sup>
-sulfid	PbS	3,4 · 10 <sup>-28</sup>
Calciumcarbonat	CaCO <sub>3</sub>	8,7 · 10 <sup>-9</sup>
-fluorid	CaF <sub>2</sub>	4,0 · 10 <sup>-11</sup>
-hydroxid	Ca(OH) <sub>2</sub>	5,5 · 10 <sup>-6</sup>
-sulfat	CaSO <sub>4</sub>	2,4 · 10 <sup>-5</sup>
Eisen(II) -hydroxid	Fe(OH) <sub>2</sub>	1,6 · 10 <sup>-14</sup>
-sulfid	FeS	6,3 · 10 <sup>-18</sup>
Eisen(III)-hydroxid	Fe(OH) <sub>3</sub>	2,0 · 10 <sup>-39</sup>
Kupfer(I)-bromid	CuBr	4,2 · 10 <sup>-8</sup>
-chlorid	CuCl	1,0 · 10 <sup>-6</sup>
-iodid	CuI	5,1 · 10 <sup>-12</sup>
-sulfid	Cu <sub>2</sub> S	2,0 · 10 <sup>-47</sup>
Kupfer(II)-iodat	Cu(IO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,4 · 10 <sup>-7</sup>
-oxalat	CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,9 · 10 <sup>-8</sup>
-sulfid	CuS	8,5 · 10 <sup>-45</sup>
Magnesiumammoniumphosphat	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	2,5 · 10 <sup>-13</sup>
-carbonat	MgCO <sub>3</sub>	1,0 · 10 <sup>-5</sup>
-fluorid	MgF <sub>2</sub>	6,4 · 10 <sup>-9</sup>
-hydroxid	Mg(OH) <sub>2</sub>	1,1 · 10 <sup>-11</sup>
Nickel(II)-hydroxid	Ni(OH) <sub>2</sub>	6,5 · 10 <sup>-18</sup>
Quecksilber(I)-chlorid	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1,3 · 10 <sup>-18</sup>

-iodid	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	1,2 · 10 <sup>-28</sup>
Quecksilber(II)-sulfid	HgS (schwarz)	1,6 · 10 <sup>-52</sup>
	HgS (rot)	1,4 · 10 <sup>-53</sup>
Silberbromid	AgBr	7,7 · 10 <sup>-13</sup>
-carbonat	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6,2 · 10 <sup>-12</sup>
-chlorid	AgCl	1,6 · 10 <sup>-10</sup>
-hydroxid	AgOH	1,5 · 10 <sup>-8</sup>
-iodid	AgI	1,5 · 10 <sup>-16</sup>
-sulfid	Ag <sub>2</sub> S	6,3 · 10 <sup>-51</sup>
bei 25°C		

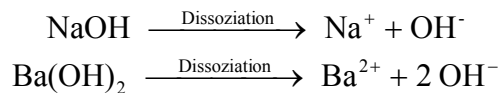


## Säuren und Basen

Nach der ersten allgemein gültigen Säure-Base Theorie von Arrhenius sind Säuren Wasserstoffverbindungen, die in wässriger Lösung durch Dissoziation  $H^+$ -Ionen bilden.

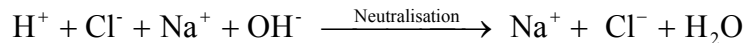


Als Basen definiert Arrhenius Hydroxide, die in wässriger Lösung durch Dissoziation  $OH^-$ -Ionen bilden.



Dementsprechend sind für die sauren Eigenschaften die  $H^+$ -Ionen und für die basischen Eigenschaften einer Lösung die  $OH^-$ -Ionen verantwortlich.

Wird ein mol einer Säure mit 1 mol einer Base umgesetzt so entsteht eine Lösung die weder sauer noch basisch reagiert.



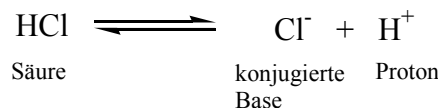
Diese Umsetzung, bei der gleiche Mengen Säure und Base zu einem Salz und Wasser reagieren wird als *Neutralisation* bezeichnet.

Durch die dabei freiwerdende *Neutralisationswärme* ist diese Reaktion energetisch unter Normalbedingungen stark begünstigt.

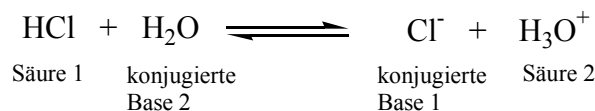


Nach der allgemeineren *Theorie von Brönsted* sind Säuren Stoffe die  $H^+$ -Ionen (Protonen) abspalten können und Basen jene Stoffe die  $H^+$ -Ionen (Protonen) aufnehmen können.

Daraus ergibt sich, dass HCl eine Säure ist, weil es  $H^+$ -Ionen abspalten kann. Das bei dieser Reaktion entstehende  $Cl^-$ -Ion ist eine Base, da es imstande ist  $H^+$ -Ionen aufzunehmen. Die durch Protonenabspaltung entstehende Base bezeichnet man als die *konjugierte Base* der Säure. Beide zusammen werden als *Säure-Base Paar* bezeichnet.



Da freie Protonen in kondensierter Materie unter Normalbedingungen nicht existieren, muss diese Reaktion mit einer zweiten verknüpft sein, bei der das Proton mit einer Base reagiert. Diese Reaktion erfolgt in wässriger Lösung mit dem Lösungsmittel, welches als Base wirkt.



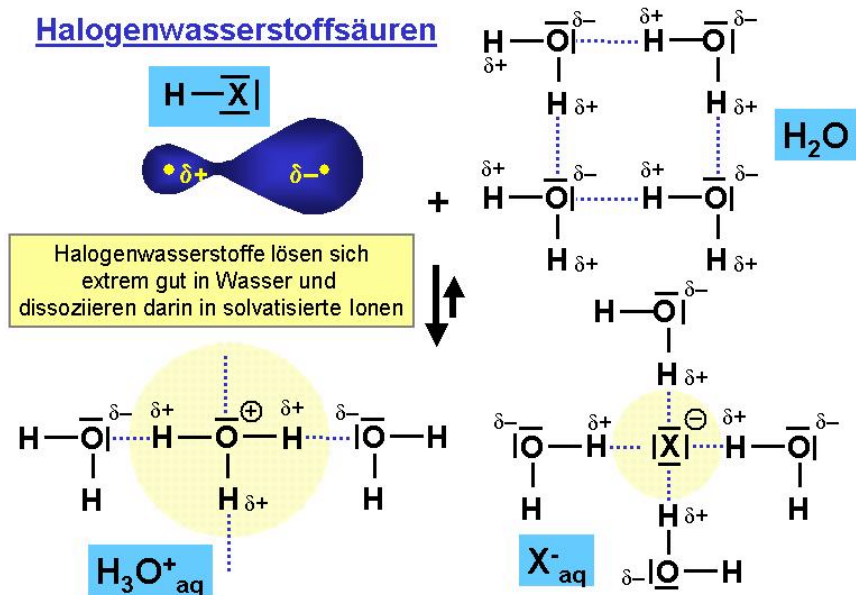
Man bezeichnet diese Reaktion als *Protolyse*. An Protolyse-Reaktionen sind immer zwei Säure-Base-Paare beteiligt zwischen denen ein Gleichgewicht existiert.

Bei Verbindungen mit starker Tendenz zur Abgabe von Protonen (*starke Säuren*) entstehen viele  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen die für das saure Verhalten der Lösung verantwortlich sind. Umgekehrt hat das entstehende Chloridion nur eine geringe Tendenz zur Aufnahme von Protonen (*schwache Base*).

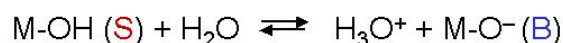
In analoger Weise ist bei *schwachen Säuren* nur eine geringe Tendenz zur Protonenabgabe zu beobachten, während die konjugierten Basen dieser Verbindungen *stark basisch* reagieren, d.h. eine hohe Bereitschaft zur Protonenaufnahme zeigen.

Die Theorie von Brönsted unterscheidet sich von der Arrhenius Theorie als sie den Säure-Base Begriff nicht als Stoffklasse definiert sondern einer bestimmten Reaktivität oder Funktionalität zuordnet.

Nach dem Säurerest A von HA unterscheidet man eine Reihe von unterschiedlichen Säuretypen:



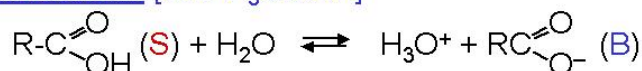
### Hydroxosäuren [z.B. $\text{Si}(\text{OH})_4$ ]



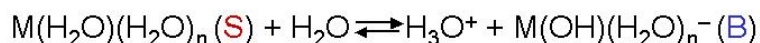
### Oxosäuren [z.B. $\text{H}_2\text{SO}_4$ ]



### Carbonsäuren [z.B. $\text{H}_3\text{COOH}$ ]



### Aquasäuren [z.B. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ]

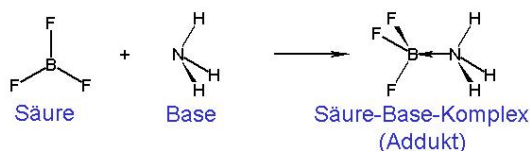


Daneben gibt es eine weitere, noch allgemeinere Säure-Base Theorie von *Lewis*. Danach ist nicht mehr das Proton das Teilchen auf dem das Säure Base-Konzept beruht sondern das Elektron.

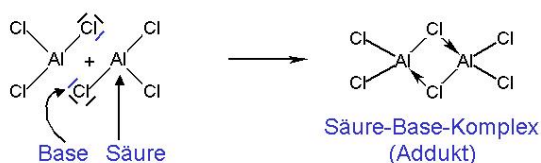
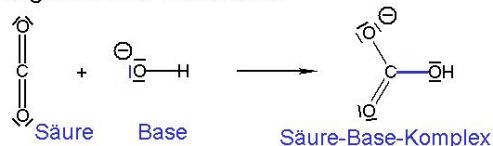
Nach Lewis sind Säuren Elektronenakzeptoren und Basen Elektronendonoren. Erstere besitzen für gewöhnlich eine Elektronenlücke und letztere mindestens ein freies Elektronenpaar.

Das Konzept der *Lewis-Basen* und Säuren ist wesentlich universeller anwendbar als jene von Arrhenius und Brönsted.

Elektronenmangelverbindungen:

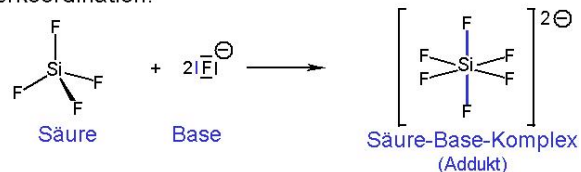


Umordnung von Elektronenoktets:



Erweiterung der Koordinationssphäre

Hyperkoordination:

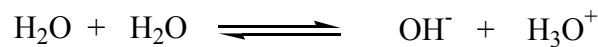


### *pH-Wert*

Je mehr  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen eine Lösung enthält umso saurer ist sie. Als Maß des Säuregrads wird deshalb die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionenkonzentration bzw. meist der negative dekadische Logarithmus dieses Wertes angegeben.

$$\text{pH} = -\lg\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \text{ mol l}^{-1}}\right)$$

In Wasser gibt es ein Protolysegleichgewicht bei dem H<sub>2</sub>O sowohl als Säure als auch als Base fungieren kann. (*Autoprotolyse*) Verbindungen mit dieser Eigenschaft bezeichnet man als *amphother*.



Darauf kann das MWG angewandt werden. Da sich die Konzentration des Lösungsmittels (55 mol l<sup>-1</sup>) praktisch nicht ändert wird dieser Term in die Konstante miteinbezogen.

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K_c \quad [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_c [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w$$

K<sub>w</sub> wird als das *Ionenprodukt* des Wassers bezeichnet.

Bei 25°C beträgt der Wert von K<sub>w</sub>: 1.0 · 10<sup>-14</sup> mol<sup>2</sup> l<sup>-2</sup>

Das Produkt der OH<sup>-</sup> und der H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Konzentrationen ist in wässriger Lösung konstant.

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

Dies hat zur Folge, dass die beiden Konzentrationen wechselseitig von einander abhängig sind.

Ungefähre pH-Werte von gängigen Stoffen und Chemikalien:

Salzsäure 35%:	pH = -1	Bier:	pH = 5
Salzsäure 3,5%:	pH = 0	Hautoberfläche:	pH = 5,5
Salzsäure 0,35%:	pH = 1	Mineralwasser:	pH = 6
Magensäure:	pH = 1	reines Wasser:	pH = 7
Zitronensaft:	pH = 2	Blut:	pH = 7,4
Essigessenz:	pH = 2	sauberes Seewasser:	pH = 8,3
Essig:	pH = 3	Darmsaft:	pH = 8,3
Coca Cola:	pH = 3	Waschmittellösung:	pH = 10
Wein:	pH = 4	Natronlauge 3%:	pH = 14
saure Milch:	pH = 4,5	Natronlauge 30%:	pH = 15

Liegt das Gleichgewicht der Reaktion von HA mit Wasser weit auf der rechten Seite dann ist HA eine starke Säure. Liegt es eher auf der linken Seite so ist HA eine schwache Säure.

Durch die Größe der Gleichgewichtskonstante lässt sich die Stärke einer Säure quantifizieren.

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_s$$

Die Konstante K<sub>s</sub> wird als Säurekonstante bezeichnet. Wie beim pH-Wert wird sie meist in Form ihres negativen dekadischen Logarithmus ausgedrückt.

$$\text{pK}_s = -\lg K_s$$

Säuren deren  $pK_S$ -Werte unter  $-2$  liegen, sind starke Säuren und dissoziieren praktisch vollständig.

Die pH-Wertbestimmung solcher Säuren ist einfach da der pH-Wert dem negativen dekadischen Logarithmus der Säurekonzentration entspricht.

$$\text{pH (starke Säure)} = -\lg c_{\text{Säure}}$$

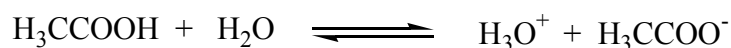
$pK_S$ - und  $pK_B$ -Werte einiger Säuren und Basen:

	sehr starke	starke	schwache	sehr schwache
$K_S / K_B$	>100	>1	<1	<100
$pK_S / pK_B$	<-2	<0	>0	>+2
Säuren	HClO <sub>4</sub> HCl H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> HI	HNO <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> CCOOH H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , HF	H <sub>2</sub> S NH <sub>3</sub>
Basen	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup> aus LiCH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> <sup>-</sup> H <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup> in NaOH, KOH, Ca(OH) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup> H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub>	F <sup>-</sup> Cl <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

Die Säure / Basenstärke ist begrenzt durch das Medium.  
In Wasser ist H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> die stärkste Säure und OH<sup>-</sup> die stärkste Base.

Bei der Berechnung von pH-Werten von Säure, die nicht vollständig dissoziieren, muss das MWG angewandt werden.

Beispiel: Essigsäure H<sub>3</sub>CCOOH



Darauf kann das MWG angewandt werden. Da sich die Konzentration des Lösungsmittels (55 mol l<sup>-1</sup>) praktisch nicht ändert wird dieser Term in die Konstante miteinbezogen.

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{CCOO}^-]}{[\text{H}_3\text{CCOOH}]} = K_S = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

Da H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und H<sub>3</sub>CCOO<sup>-</sup>-Ionen in zwangsläufig in gleichen Konzentrationen entstehen gilt:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{CCOO}^-] \quad \text{daher} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_s[\text{H}_3\text{CCOOH}]$$

Weil sich bei geringer Dissoziation die Konzentration der Säure kaum ändert gilt näherungsweise  $c_{\text{Säure}} = [\text{H}_3\text{CCOOH}]$  und daher:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_s[\text{H}_3\text{CCOOH}]} \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_s - \lg c_{\text{Säure}}}{2}$$

Für die Protolysereaktion von HA kann der Protolysegrad wie folgt definiert werden:

$$\text{Protolysegrad } \alpha = \frac{\text{Konz. protolysierter HA Moleküle}}{\text{Konz. der HA Moleküle vor der Protolyse}}$$

$$\alpha = \frac{c - [\text{HA}]}{c} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{[\text{A}^-]}{c}$$

Wendet man das MWG an so folgt:  $K_s = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha^2 c^2}{c - \alpha c} = c \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$

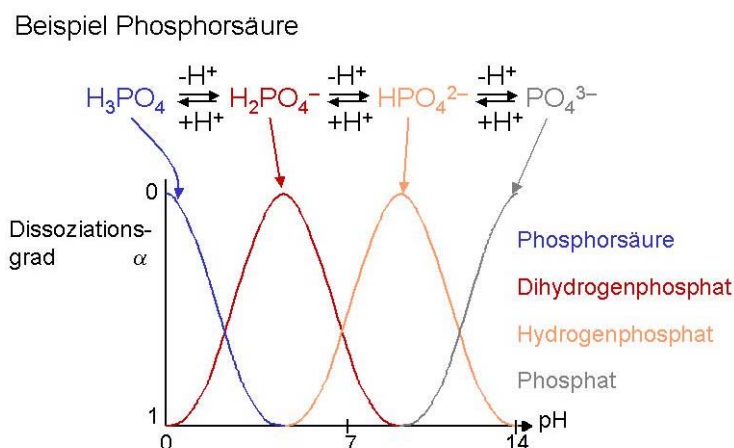
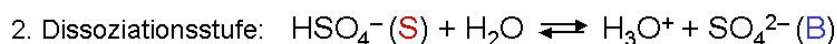
Bei schwachen Säuren gilt:  $\alpha \ll 1$  und daher:  $\alpha = \sqrt{\frac{K_s}{c}}$

Diese Beziehung die als *Ostwaldsches Verdünnungsgesetz* bezeichnet wird zeigt, dass der Protolysegrad schwacher Säure mit höherer Verdünnung steigt.



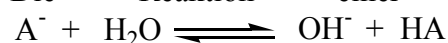
Säuren die mehrere Protonen abspalten können werden als mehrbasige Säuren bezeichnet (z.B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Dabei sind für die unterschiedlichen Protonen unterschiedliche  $\text{pK}_\text{S}$ -Werte zu veranschlagen. Es gilt  $K_\text{S}(1) > K_\text{S}(2) > K_\text{S}(3)$ . Das gleiche gilt auch für Basen.

### Mehrbasige Säuren $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{H}_2\text{SO}_3$ , $\text{Si}(\text{OH})_4$



### *pH von Basen und Salzen*

Die Reaktion einer Base führt zum Protolysegleichgewicht:



Daraus folgt: 
$$K_\text{B} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$K_\text{B}$  wird als *Basenkonstante* bezeichnet mit:

$$\text{p}K_\text{B} = -\lg K_\text{B}$$

Zwischen  $K_\text{B}$  und  $K_\text{W}$  besteht folgender Zusammenhang:

$$K_\text{S} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_\text{B} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Als Produkt von  $K_\text{B}$  mit  $K_\text{S}$  ergibt sich:

$$K_\text{B} \cdot K_\text{S} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{A}^-][\text{HA}]} = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_\text{W} \quad \text{und} \quad \text{p}K_\text{S} + \text{p}K_\text{B} = 14$$

Beispiel Natriumacetat:  $\text{H}_3\text{CCOONa}$



$$K_B = \frac{[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{CCOOH}]}{[\text{H}_3\text{CCOO}^-]}$$

Wegen  $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{CCOOH}]$  gilt  $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B[\text{H}_3\text{CCOO}^-]}$  und  $\text{pOH} = \frac{\text{p}K_B - \lg c_{\text{Base}}}{2}$

und wegen  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$   $\text{pH} = 14 - \frac{\text{p}K_B - \lg c_{\text{Base}}}{2}$

Beispiel Ammoniumchlorid:  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Beim Lösen von Ammoniumchlorid erfolgt vollständige Dissoziation.  $\text{Cl}^-$  ist eine sehr schwache Base und deshalb nicht zu berücksichtigen.  $\text{NH}_4^+$  ist eine Brönsted Säure und deshalb gilt:

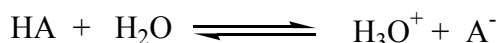
$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Wegen  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NH}_3]$  gilt:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_S[\text{NH}_4^+]}$  und  $\text{pH} = \frac{\text{p}K_S - \lg c_{\text{Salz}}}{2}$

### *Pufferlösungen*

Als *Puffer* werden Lösungen bezeichnet, die auch bei Zugabe größerer Mengen Säure oder Base ihren pH-Wert nur unwesentlich verändern. Sie bestehen aus einer schwachen Säure (Base) und einem Salz dieser Säure (Base).

Die Funktion des Puffers wird durch die Anwendung des MWG deutlich.



$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \text{ daraus folgt: } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_S \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \text{ und } \text{pH} = \text{p}K_S + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

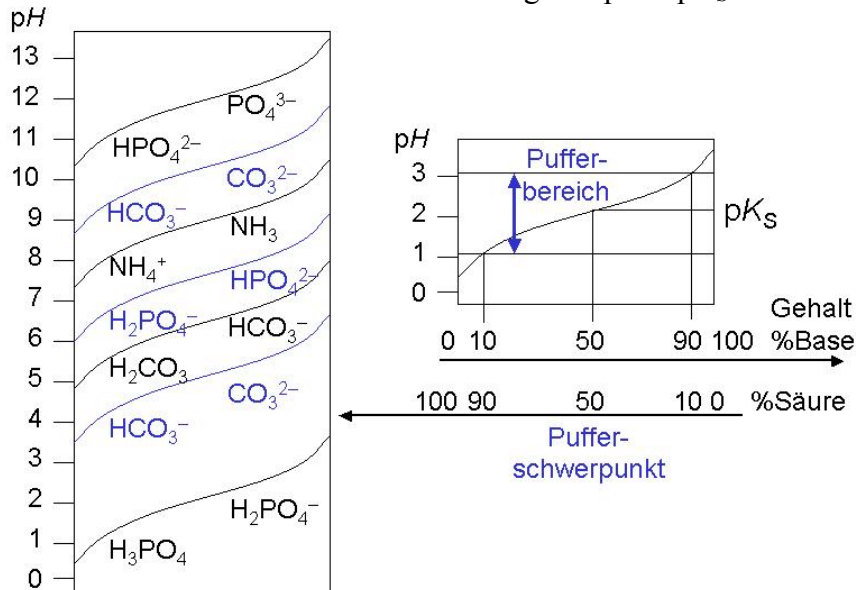
Bei einem 1:1 Gemisch einer Säure mit ihrem Salz ist daher der pH-Wert der Lösung gleich dem  $\text{p}K_S$ -Wert. Dadurch dass Konzentrationsänderungen von  $[\text{HA}]$  und  $[\text{A}^-]$  logarithmisch in die Gleichung eingehen ändert sich auch bei einem Verhältnis 1:10 bzw. 10:1 der pH-Wert um  $\pm 1$ .

Beim Versetzen mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen reagieren diese mit  $\text{A}^-$  zu  $\text{HA}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (Gleichgewicht geht nach links). Wird  $\text{OH}^-$  zugegeben so erfolgt eine Reaktion mit  $\text{HA}$  zu  $\text{A}^-$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . In beiden Fällen puffert das System die Änderung des pH-Wertes ab.

Der Bereich in dem der Puffer wirkt wird durch die Pufferkurve beschrieben.

Die Menge an Puffer bestimmt die *Pufferkapazität*. Die beste Wirkung haben äquimolare

Mischungen von Säure und Salz. Ihr Pufferbereich liegt bei  $\text{pH} = \text{pK}_S$ .



Beispiel: Ein Puffer mit 1mol Natriumacetat und 1mol Essigsäure hat einen pH-Wert von 4.75. Wie ändert sich der pH-Wert bei Zugabe von 0.1 mol HCl?

Die durch Protolyse von HCl entstandenen 0.1 mol  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen reagieren mit 0.1 mol Acetat zu Essigsäure. Die Konzentration der Acetationen wird damit um 0.1 mol verringert, jene der Essigsäure um 0.1 mol erhöht.

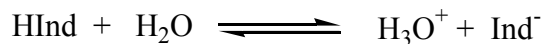
$$\text{pH} = 4.75 + \lg \frac{[1 - 0.1]}{[1 + 0.1]} = 4.66$$

Bei Vorliegen von 1 mol Essigsäure ohne Acetat würde die Zugabe von 0.1 mol HCl einen pH-Wert von 1 verursachen.

### Indikatoren

Säure-Base *Indikatoren* sind Substanzen deren Lösungen bei einem bestimmten pH-Wert die Farbe ändern. Die Farbänderung erfolgt in einem für den jeweiligen Indikator charakteristischen Bereich.

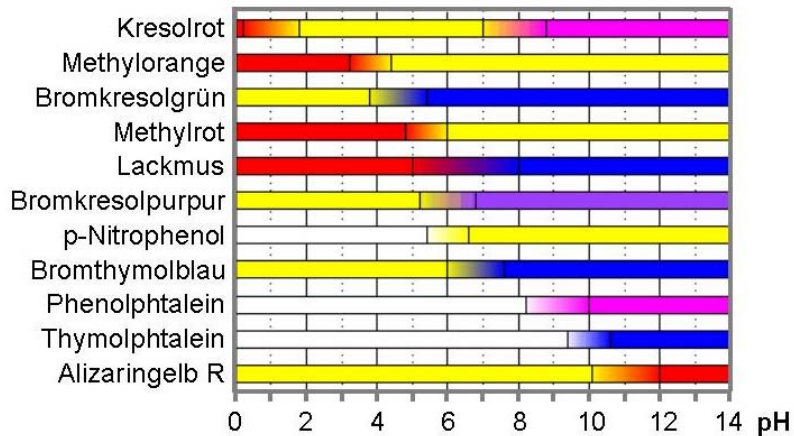
Indikatoren sind Säure-Basen Paare bei denen die Säure eine andere Farbe hat als konjugierte Base. in wässriger Lösung existiert das Gleichgewicht.



Analog zu anderen Säuren gilt

$$K_S(\text{HInd}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad \text{und} \quad \text{pH} = \text{pK}_S(\text{HInd}) + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

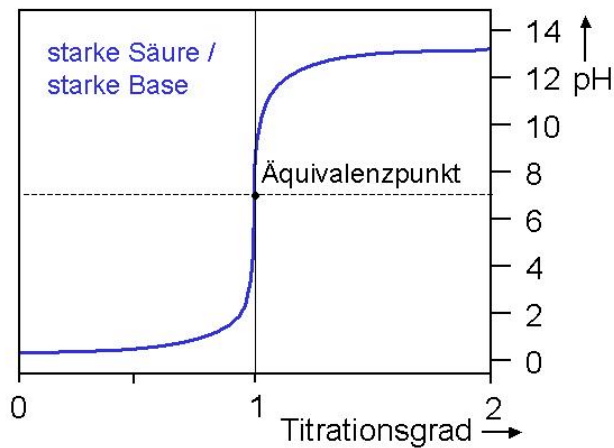
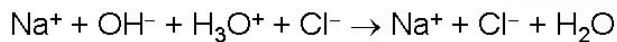
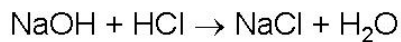
Bei einem Verhältnis von  $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$  von 10:1 ist nur die Farbe von  $\text{Ind}^-$  wahrnehmbar. Bei einem Verhältnis von 1:10 erkennt man hingegen nur die Farbe von HInd. Bei dazwischen liegenden Verhältnissen treten Mischfarben auf. Man bezeichnet diesen Bereich als den Umschlagsbereich. Dieser liegt bei  $\text{pH} = \text{pK}_S(\text{HInd}) \pm 1$ .



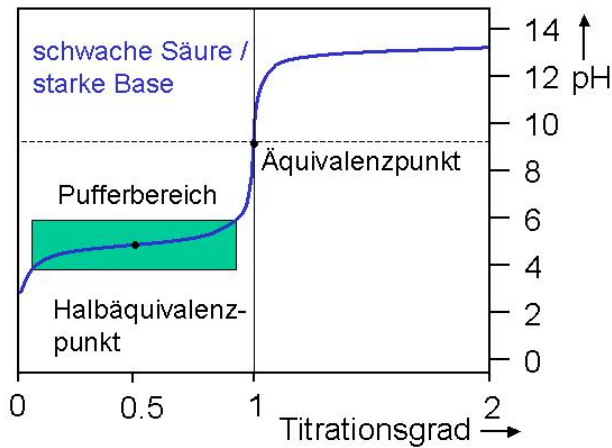
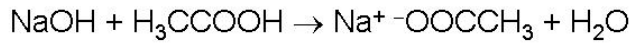
Zur groben pH-Wert Bestimmung verwendet man Universalindikatorpapier, ein mit mehreren Indikatoren imprägniertes Papier, das einen pH-Bereich von 1 bis 14 abdeckt.

### *Titrationen*

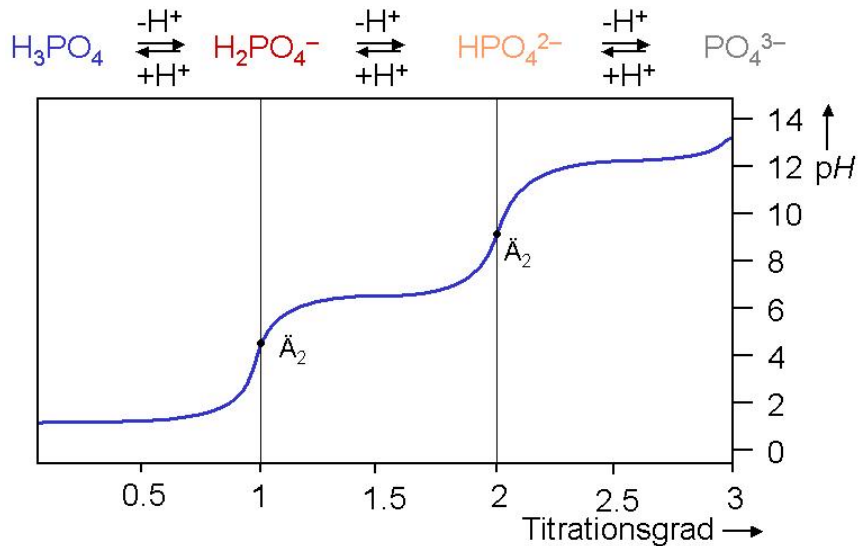
Die Bestimmung des Gehalts an Base bzw. Säure in einer Lösung wird als *Titration* bezeichnet. Die übliche Vorgangsweise dabei ist eine Neutralisation mit einer abgemessenen Menge einer entsprechenden Säure bzw. Base. Die damit einhergehende meist plötzliche pH-Änderung wird mit einem Indikator detektiert.



Bei der Titration einer starken Säure mit einer starken Base erfolgt Neutralisation bis die Säure gänzlich verbraucht ist. An diesem Punkt (Äquivalenzpunkt) bewirkt die Zugabe weiterer Base eine starke pH-Änderung ins basische.



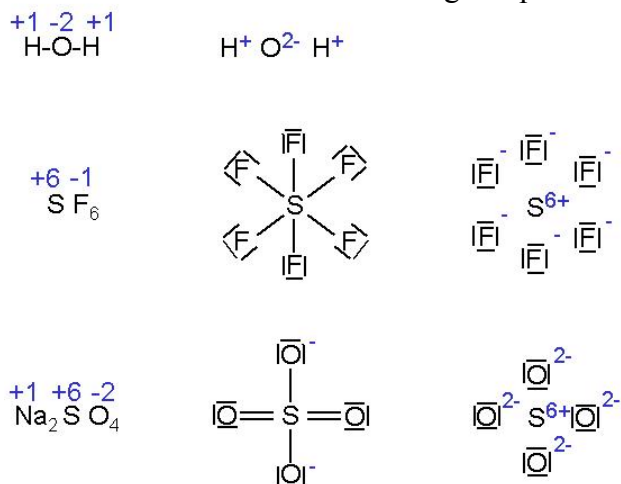
Bei der Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base erfolgt durch die Neutralisation und die Bildung des Salzes der schwachen Säure die Ausbildung eines Puffersystems. Erst wenn dieses erschöpft ist, d.h. die Säure gänzlich neutralisiert ist, ist der Äquivalenzpunkt erreicht. Ab dann bewirkt die Zugabe weiterer Base eine starke pH-Änderung ins basische.



Bei mehrbasigen Säuren wie der Phosphorsäure findet man ein Titrationsverhalten wie es mehreren schwachen Säuren entsprechen würde.

## Redox-Reaktionen

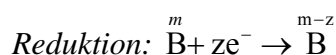
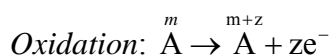
Statt des Begriffs der Wertigkeit oder Valenz wird meist der Begriff der *Oxidationszahl* verwendet. Dabei wird die Bindung zwischen Atomen dergestalt aufgeteilt, dass die Bindungselektronen dem stärker elektronegativen Element zugeschlagen werden. Durch diesen formalen Prozess entstehen Ionen. Die Ionenladung entspricht der Oxidationszahl.



Die meisten Elemente treten in mehreren Oxidationszahlen auf.

s <sup>1</sup>	s <sup>2</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>
Li +1	Be +2			
Na +1	Mg +2	Al +3	Si (+2) +4	
K +1	Ca +2	Ga +3	Ge +2 +4	As +3 +5
Rb +1	Sr +2	In +1 +3	Sn +2 +4	Sb +3 +5
Cs +1	Ba +2	Tl +1 +3	Pb +2 +4	Bi +3 +5

Historisch gesehen hat sich der Begriff der Oxidation aus der Umsetzung (Verbrennung) mit Sauerstoff ergeben. Der Begriff Reduktion wurde als Entzug von Sauerstoff verstanden. Heute versteht man darunter, dass im Fall der *Oxidation* ein Element Elektronen abgibt (seine Oxidationszahl erhöht) und im Falle der *Reduktion* Elektronen aufnimmt (seine Oxidationszahl reduziert).

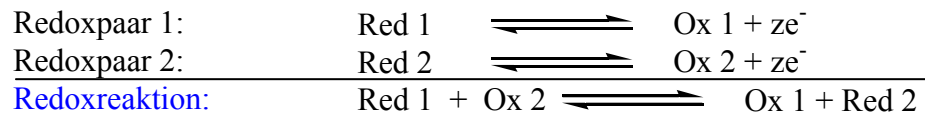


Allgemein gilt: reduzierte Form  $\rightleftharpoons$  oxidierte Form + z e<sup>-</sup>

Die oxidierte und die reduzierte Form bilden zusammen ein sogenanntes *Redoxpaar*

Da freie Elektronen in der Natur normalerweise nicht vorkommen, muss eine Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion immer mit einer anderen Reduktions- bzw. Oxidationsreaktion

gekoppelt sein. Diese gekoppelte Reaktion von zwei Redoxpaaren wird *als Redoxreaktion* bezeichnet.



Je stärker bei einem Redoxpaar die Tendenz der reduzierten Form ist Elektronen abzugeben, desto geringer ist die Tendenz der oxidierten Form Elektronen aufzunehmen.

Nach dieser Tendenz kann man die Redoxpaare in einer Reihe anordnen.

*Redoxreihe:*

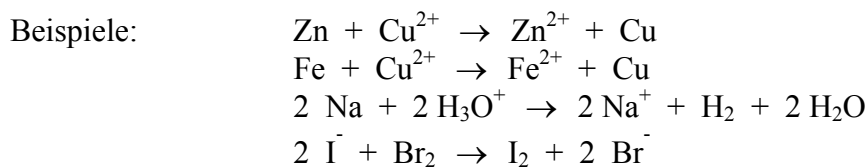
	Reduzierte Form	$\rightleftharpoons$	Oxidierte Form	+ Elektronen	
	Na	$\rightleftharpoons$	Na <sup>+</sup>	+ e <sup>-</sup>	
	Zn	$\rightleftharpoons$	Zn <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	
	Fe	$\rightleftharpoons$	Fe <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	
	H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	$\rightleftharpoons$	2 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	
	2 I <sup>-</sup>	$\rightleftharpoons$	I <sub>2</sub>	+ 2 e <sup>-</sup>	
	Cu	$\rightleftharpoons$	Cu <sup>2+</sup>	+ 2 e <sup>-</sup>	
	Fe <sup>2+</sup>	$\rightleftharpoons$	Fe <sup>3+</sup>	+ e <sup>-</sup>	
	2 Br <sup>-</sup>	$\rightleftharpoons$	Br <sub>2</sub>	+ 2 e <sup>-</sup>	
	2 Cl <sup>-</sup>	$\rightleftharpoons$	Cl <sub>2</sub>	+ 2 e <sup>-</sup>	

↑  
 Zunehmend  
 reduzierende  
 Wirkung
 

 ↓  
 Zunehmend  
 oxidierende  
 Wirkung

Je höher ein Redoxpaar in der Redoxreihe steht, umso stärker reduzierend wirkt seine reduzierte Form. Umgekehrt wirkt die oxidierte Form eines Redoxpaares umso stärker oxidierend je tiefer das Paar in der Redoxreihe steht.

Freiwillig laufen nur Redoxprozesse einer reduzierten Form mit einer oxidierten Form deren Paar in der Redoxreihe weiter unten steht.



Bei der Aufstellung von Redoxgleichungen ist es erforderlich die stöchiometrischen Koeffizienten zu finden, die es erlauben zwei Redoxpaare zu einer Redoxreaktion zu koppeln.

*Vorgangsweise zum Erstellen einer Redoxgleichung:*

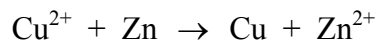
1. Bestimmung der Oxidationszahlen der oxidierten und reduzierten Formen
2. Aus der Differenz der Oxidationszahlen ergibt sich die Anzahl der zu übertragenden Elektronen.



3. Prüfung der Elektroneutralität: Auf beiden Seiten der Gleichung muss die gleiche Ladung vorliegen. Ladungsdifferenzen werden in saurer Lösung durch Zugabe von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen und in basischer Lösung durch  $\text{OH}^-$ -Ionen ausgeglichen.
4. Prüfung der Stoffbilanz: Auf beiden Seiten der Gleichung muss die gleiche Anzahl an Atomen eines Elements vorkommen. Ein allfälliger Ausgleich erfolgt durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen.

### Galvanische Elemente

Taucht man einen Zinkstab in eine  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen enthaltende Lösung so kommt es zur Redoxreaktion:



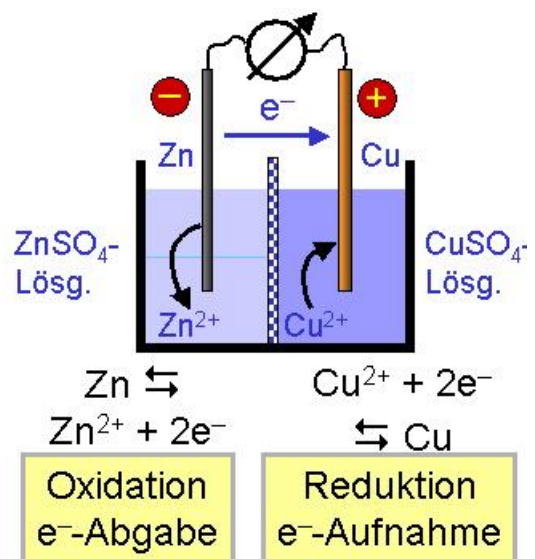
Auf dem Zinkstab scheidet sich metallisches Kupfer ab und Zn geht als  $\text{Zn}^{2+}$  in Lösung.

Diese Redoxreaktion kann man in einer Anordnung ablaufen lassen, die als Galvanisches Element bezeichnet wird.

Dabei taucht ein Zinkstab in eine Lösung von  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen und ein Kupferstab in eine Lösung von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen. Dabei sind die beiden Redoxpaare:  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  involviert. Die beiden Reaktionsräume sind durch ein poröses Diaphragma getrennt, das den Durchtritt von Anionen erlaubt getrennt (Daniell-Element).

Werden nun die beiden Metallstäbe mit einem Leiter verbunden so fließen Elektronen vom Zink zum Kupfer. Zwischen den beiden Elektroden tritt eine Potentialdifferenz auf die als *Elektromotorische Kraft* (EMK) bezeichnet wird. Aufgrund dieser Kraft kann das Element elektrische Arbeit leisten.

Chemisch gesehen werden die Zinkatome durch den Elektronenverlust oxidiert und lösen sich als  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen. An der Cu-Kathode werden durch den Elektronenüberschuss  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zu metallischem Kupfer reduziert.



Der Ladungsausgleich der nötig wird da der Reaktionsraum 1 negative Ladung in Form von Elektronen an den Reaktionsraum 2 abgibt wird durch eine Wanderung von Anionen durch das Diaphragma in den Reaktionsraum 1 erzielt.

Die Richtung der Reaktion lässt sich durch die Redoxreihe erklären.

Unterschiedliche Redoxpaare zeigen unterschiedlich starkes Reduktions- bzw. Oxidationsvermögen. Ein quantitatives Maß hierfür stellt das sog. *Redoxpotential* eines Redoxsystems dar. Es wird durch die Nernstsche Gleichung beschrieben.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

T = Temperatur

R = Gaskonstante

F = Faraday-Konstante  
(96487 As mol<sup>-1</sup>)

Bei gleichen Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Form erhält man das sogenannte *Normalpotential* oder *Standardpotential*.

Der Ausdruck RT/F (bei Standardbedingungen: 25°C) und die Umwandlung von ln nach lg führt zu einer leicht veränderten Gleichung:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059 \text{ (V)}}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

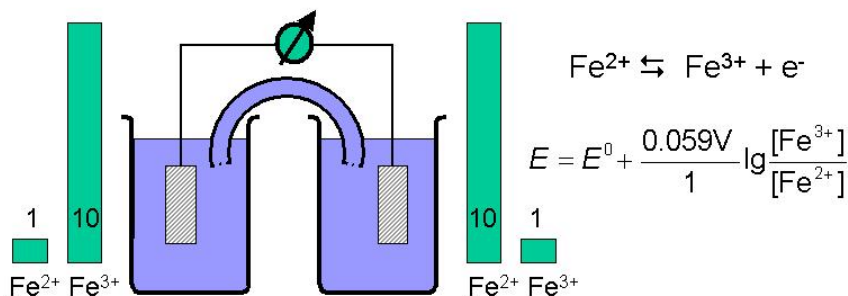
Mit der Nernstschen Gleichung können die Redoxpotentiale von Halbelementen und durch Differenz dieser Potentiale auch die Spannungen von galvanischen Elementen erhalten werden.

Redoxpaar	Redoxpotential bei 25°C	Standardpotential
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^{-}$	$E = E^{\circ} + \frac{0.059 \text{ (V)}}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$	$E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.76 \text{ V}$
$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e^{-}$	$E = E^{\circ} + \frac{0.059 \text{ (V)}}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]$	$E_{\text{Cu}}^{\circ} = +0.34 \text{ V}$

$$\Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0.059 \text{ (V)}}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

Da das Elektrodenpotential auch von der Ionenkonzentration abhängig ist können galvanische Elemente gebaut werden, die aus gleichen Halbelementen bestehen, bei denen jedoch die Ionenkonzentrationen unterschiedlich sind. Eine solche Anordnung bezeichnet man als *Konzentrationskette*.

Durch den Elektronenfluss kommt es zu einer Angleichung der Konzentrationen in den einzelnen Reaktionsräumen und damit zu einer immer weiter verminderten Spannung. Bei vollständig gleichen Konzentrationen wird die EMK null.



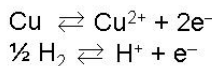
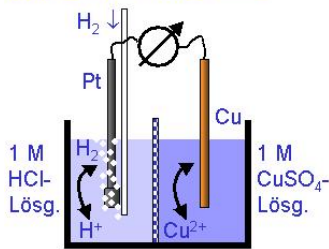
$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\text{linkesHalbelement}} - E_{\text{rechtesHalbelement}} \\ &= E^{\circ} + \frac{0.059 \text{ V}}{1} \lg \frac{10}{1} - E^{\circ} - \frac{0.059 \text{ V}}{1} \lg \frac{1}{10} \\ &= \underbrace{\phantom{0.059 \text{ V}}}_{0.059 \text{ V}} + \underbrace{\phantom{0.059 \text{ V}}}_{+0.059 \text{ V}} = 0.118 \text{ V} \end{aligned}$$

Ähnlich wie die Enthalpie einer Verbindung nur als Relativwert bestimmt werden kann, ist es auch nicht möglich das Potential eines einzelnen Redoxpaares zu bestimmen. Lediglich die Gesamtspannung eines galvanischen Elements also die Differenzspannung zweier Redoxpaare kann bestimmt werden.

Aus diesem Grund misst man die Potentialdifferenz verschiedener Redoxpaare gegen ein Bezugsredoxsystem dessen Potential willkürlich als 0 V definiert wird.

Dieses Bezugssystem ist die *Standardwasserstoffelektrode*.

Standardwasserstoffelektrode  
 $p(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$   
 $a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/L}$

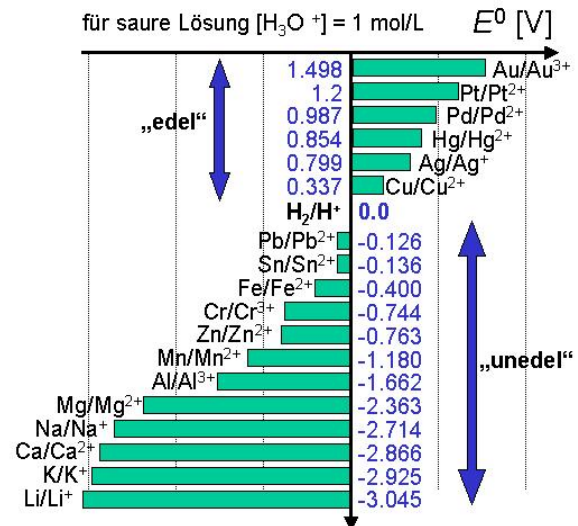


Bei diesem Elektrodensystem wird ein platinierter Platinstab in eine saure Lösung ( $c = 1 \text{ mol/l}$ ) eingetaucht und mit Wasserstoff umspült ( $p_{\text{H}_2}$ ). Es stellt sich das Potential des Redoxsystems:  $\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$  ein.

Die Standardpotentiale von Redoxpaaren erhält man nun durch Messung der EMK eines Halbelements gegen die Standardwasserstoffelektrode.

Aus den gegen die Standardwasserstoffelektrode gemessenen Potentialen kann man eine Redoxreihe erhalten die als *elektrochemische Spannungsreihe* bezeichnet wird.

Red. Form	Ox. Form	z	E°
S <sup>2-</sup>	S	+2e <sup>-</sup>	-0,48
H <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+2e <sup>-</sup>	0
SO <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + 4H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+2e <sup>-</sup>	+0,17
2I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub>	+2e <sup>-</sup>	+0,54
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+2e <sup>-</sup>	+0,68
NO + 6H <sub>2</sub> O	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 4H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+3e <sup>-</sup>	+0,96
2Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub>	+2e <sup>-</sup>	+1,07
6H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub> + 4H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+4e <sup>-</sup>	+1,23
2Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub>	+2e <sup>-</sup>	1,36
3H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> + 2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+2e <sup>-</sup>	+2,07
2F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub>	+2e <sup>-</sup>	+2,87



Mithilfe der Spannungsreihe ist es möglich vorherzusagen welche Redoxreaktionen möglich sind.

In starken Säuren ist das Potential H<sub>2</sub>/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ca. 0V und daher geben alle Metalle, die in der Spannungsreihe oberhalb dieses Systems stehen Elektronen an H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ab und entwickeln Wasserstoff. Man bezeichnet diese Metalle als *unedle Metalle*.

Im Fall von Wasser ist die H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionenkonzentration viel geringer und dies führt dazu dass der konzentrationsabhängige Term des Potentials dieses zu einem Wert von -0.41 V verschiebt. Dies führt dazu, dass Metalle wie Zinn, Blei und Eisen zwar unter sauren Bedingungen aber nicht unter neutralen oxidiert werden.

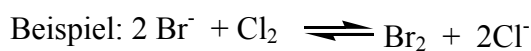
Manche Metalle verhalten sich gegenüber Wasser und Säure anders als es nach der Spannungsreihe zu erwarten wäre. Das Standardpotential von  $\text{Al}/\text{Al}^{3+}$  beträgt beispielsweise  $-1.66 \text{ V}$ . Dieser Wert weist es als vergleichsweise unedles Metall aus. Der Grund für dieses unerwartete Verhalten liegt in der Ausbildung einer unlöslichen Oxidschicht an der Oberfläche. Dieser Effekt wird als *Passivierung* bezeichnet. Die Oxidschicht wird von Base gelöst. Das Redoxpotential einer stark basischen Lösung ist ca.  $-0.77 \text{ V}$ . Daraus folgt, dass sich Aluminium in stark basischer Lösung unter Wasserstoffentwicklung löst.

Auch Redoxreaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen. Ein Gleichgewicht liegt vor wenn die beiden Potentiale gleich groß sind.

$$E_1^\circ + \frac{0.059 \text{ (V)}}{z} \lg \frac{[\text{Ox 1}]}{[\text{Red 1}]} = E_2^\circ + \frac{0.059 \text{ (V)}}{z} \lg \frac{[\text{Ox 2}]}{[\text{Red 2}]}$$

$$E_2^\circ - E_1^\circ = \frac{0.059 \text{ (V)}}{z} \lg \frac{[\text{Ox 1}][\text{Red 2}]}{[\text{Red 1}][\text{Ox 2}]}$$

$$E_2^\circ - E_1^\circ = \frac{0.059 \text{ (V)}}{z} \lg K \qquad (E_2^\circ - E_1^\circ) \frac{z}{0.059 \text{ (V)}} = \lg K$$



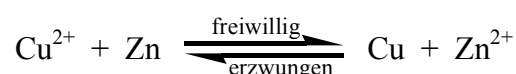
$$(1.36 \text{ V} - 1.07 \text{ V}) \frac{2}{0.059 \text{ (V)}} = 7.10^9$$

Aus diesem Beispiel sieht man, dass selbst bei sehr geringen Potentialdifferenzen sehr hohe Gleichgewichtskonstanten resultieren und damit die Reaktionen praktisch vollständig ablaufen.

### ***Elektrolyse***

Im Gegensatz zu galvanischen Elementen, wo die Redoxreaktionen freiwillig ablaufen ist es im Fall der *Elektrolyse* möglich durch Zufuhr elektrischer Arbeit Reaktionen in die umgekehrte Richtung zu ermöglichen.

Am Beispiel der Reaktion:



erkennt man, dass die Umkehr der freiwilligen Reaktion durch Anlegen einer Gleichspannung bei der der negative Pol an der Zinkelektrode liegt, erzwungen werden kann. Diesen Vorgang bezeichnet man als *Elektrolyse*.

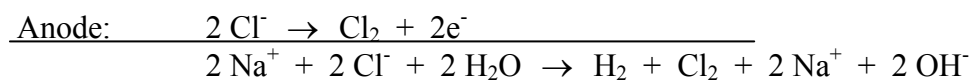
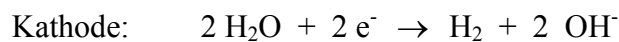
Die angelegte Spannung (Zersetzungsspannung) muss mindestens so groß sein wie die vom galvanischen Element gelieferte. In der Praxis zeigt sich, dass eine höhere Spannung erforderlich ist.

Bei der Elektrolyse werden mit wachsender Spannung die einzelnen Ionen nacheinander abgeschieden. An der Kathode werden zuerst die Kationen der Ionensorte mit dem positivsten Potential abgeschieden, an der Anode die Anionen mit den negativsten Redoxpotential.

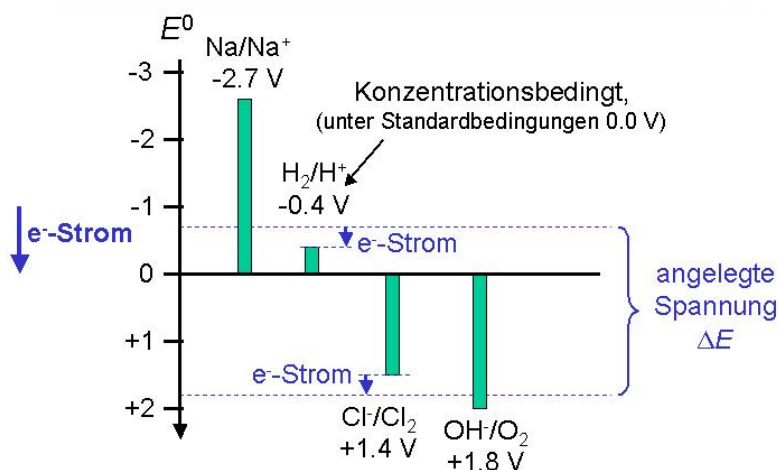
Durch diese Tatsache sollte es eigentlich **nicht** möglich sein, in wässriger Lösung Metalle mit einem Potential unter  $-0.41\text{ V}$  abzuscheiden, da sich bei diesem Potential  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen zu Wasserstoff zersetzen sollten.

Aufgrund gewisser kinetischer Effekte (hohe Aktivierungsenergie) ist die Zersetzungsspannung bei der Bildung von Gasen häufig um einiges höher als nach der Spannungsreihe erwartet. Diesen Effekt bezeichnet man als *Überspannung*. Dadurch gelingt es beispielsweise Zn aus wässriger Lösung abzuscheiden, obwohl das Redoxpotential mit  $-0.76\text{ V}$  um ca.  $0.3\text{ V}$  negativer liegt als jenes von Wasser.

Bei der *Chloralkalielektrolyse* wird eine wässrige Lösung von Natriumchlorid elektrolysiert. Folgende Reaktionen laufen an den Elektroden ab:



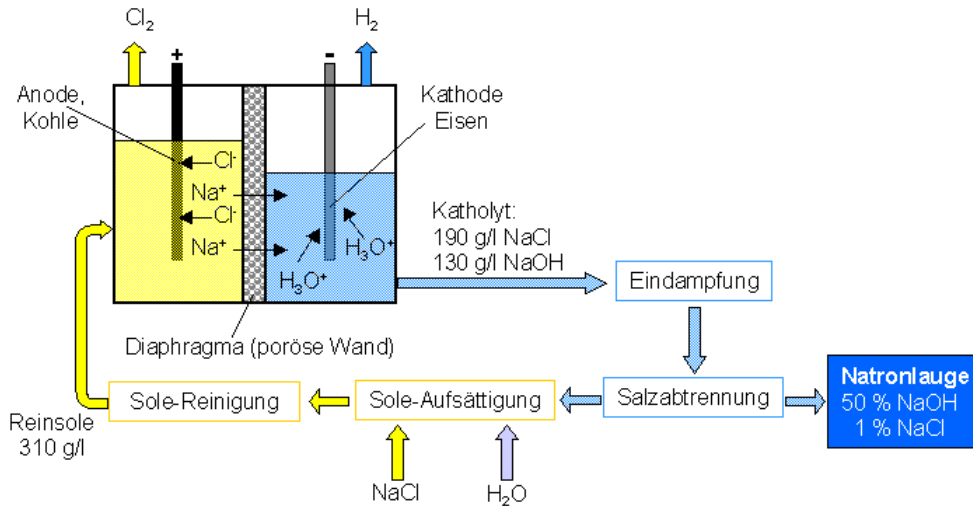
Bei der Reaktion entsteht als Wasserstoff, Chlor und Natronlauge.



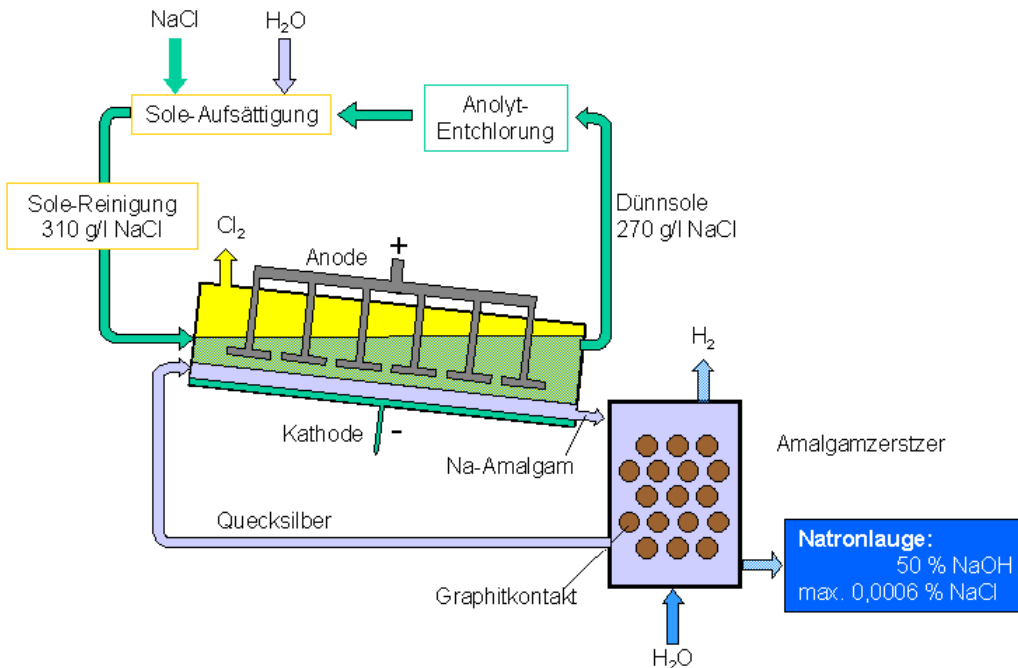
Weder  $\text{Na}^+$  noch  $\text{OH}^-$  werden unter diesem Potential entladen

Es gibt drei vorwiegend verwendete industrielle Verfahren zur Chloralkalielektrolyse.

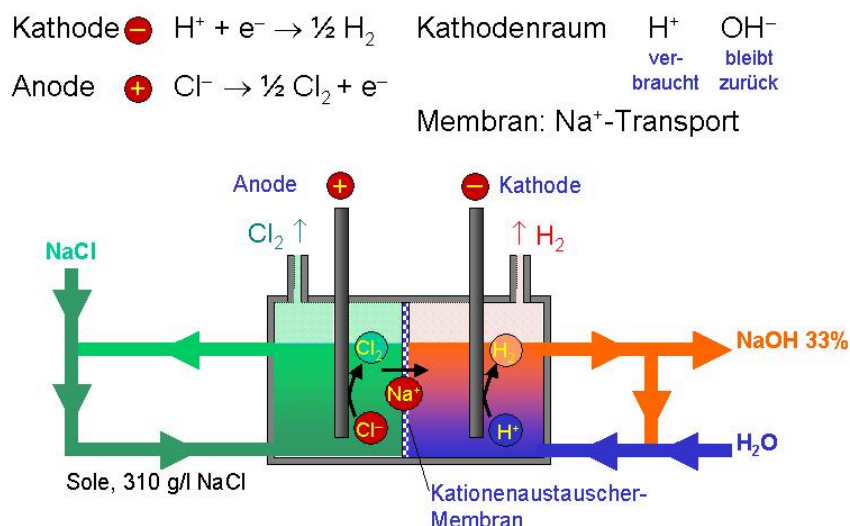
Beim *Diaphragmaverfahren* sind die Reaktionsräume durch ein Diaphragma getrennt. Durch dieses wandern die Chloridionen in den Kathodenraum und die Hydroxidionen in den Anodenraum. Man erhält eine verdünnte (15%) Lauge, die eingedampft wird wobei das Salz wieder ausfällt und regeneriert wird.



Beim *Quecksilberverfahren* wird als Kathode Quecksilber verwendet. Wegen der hohen Wasserstoffüberspannung bildet sich nicht Wasserstoff sondern Natrium, welches sich im Quecksilber als Amalgam löst. Dieses Amalgam wird in der Folge mit Wasser zu Natronlauge und Wasserstoff umgesetzt, so dass trotzdem die gleichen Produkte entstehen wie bei den anderen Verfahren. Man erhält bei diesem Verfahren eine hochwertige chloridfreie Lauge.



Auch das *Membranverfahren* liefert eine chloridfreie Lauge. Dies wird durch Verwendung einer ionenselektiven Membran erreicht, die nur für Natriumionen durchgängig ist. Obwohl die Membranen sehr teuer sind, entfällt das Problem der Umweltbelastung durch Quecksilber.

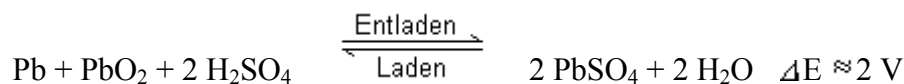
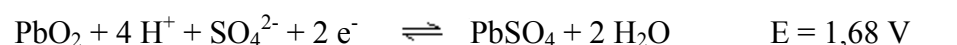


### Elektrochemische Spannungsquellen

Bei den Galvanischen Elementen unterscheidet man Primär- und Sekundärelemente. Bei beiden erfolgt Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie.

Bei den *Sekundärelementen (Akkumulatoren)* ist es jedoch möglich den bei der Stromentnahme ablaufenden Vorgang durch Zufuhr von Elektrischer Energie (Aufladen) umzukehren.

Der *Bleiakkumulator* besteht aus einer Bleielektrode und einer Bleidioxidelektrode. Als Elektrolyt wird 20%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet.



Bei der Entladung wird Schwefelsäure verbraucht und Wasser gebildet. Dadurch verringert sich die Dichte der Schwefelsäure. Somit kann an der Dichte der Säure der Ladungsgrad kontrolliert werden.

Beim Laden (Elektrolyse) wird Blei und Bleidioxid abgeschieden. Wegen der hohen Wasserstoffüberspannung kommt es nicht zur Abscheidung von Wasserstoff. Durch Verunreinigung im Elektrolyt kann diese Überspannung herabgesetzt werden und der Akkumulator kann dann nicht mehr geladen werden.

