



Edition  
Harri   
Deutsch

# Anorganische Chemie

Ein praxisbezogenes Lehrbuch

von

Volker Wiskamp

**2. vollständig neu bearbeitete Auflage**

VERLAG EUROPA-LEHRMITTEL · Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG  
Düsselberger Straße 23 · 42781 Haan-Gruiten

**Europa-Nr.: 54227**

## **Der Autor**

Prof. Dr. Volker Wiskamp lehrt an der Hochschule Darmstadt Anorganische, Analytische, Organische und Polymerchemie. Sein wissenschaftliches Hauptarbeitsgebiet ist die Didaktik und Methodik der Chemie mit den Schwerpunkten umweltfreundliches Experimentieren, Evaluation der Lehre und Verbesserung der Beziehungen zwischen Schule, Hochschule und Industrie.

2. vollständig neu bearbeitete Auflage 2010

Druck 5 4 3 2

ISBN 978-3-8085-5422-7

Alle Rechte vorbehalten. Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der gesetzlich geregelten Fälle muss vom Verlag schriftlich genehmigt werden.

© 2014 by Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG,  
42781 Haan-Gruiten  
<http://www.europa-lehrmittel.de>

Satz: Prof. Dr. V. Wiskamp, 64287 Darmstadt  
Umschlaggestaltung: braunwerbeagentur, 42477 Radevormwald  
Druck: Medienhaus Plump GmbH, 53619 Rheinbreitbach

# Vorwort

Der Inhalt des vorliegenden Buches ist weitgehend identisch mit dem der Vorlesung über Allgemeine und Anorganische Chemie, die im ersten Semester an der Hochschule Darmstadt für angehende Chemie-Ingenieure gehalten wird und sechs Semesterwochenstunden (jeweils 45 Minuten; 16 Wochen) umfasst.

Das Buch beginnt mit einer Einführung in das Chemische Rechnen und stellt dann den Atombau, das Periodensystem der Elemente, verschiedene chemische Bindungstypen und -theorien sowie Aspekte der Energetik bei chemischen Prozessen vor.

Im zweiten Teil wird die Chemie der wichtigsten Nichtmetalle elementweise behandelt. Dabei wird der Beschreibung großtechnischer Synthesen und Verfahren etwa die gleiche Bedeutung zugemessen wie dem Erarbeiten eines grundsätzlichen Verständnisses für chemische Reaktionsabläufe, Bindungsverhältnisse in und Strukturen von Verbindungen.

Die Chemie der Metalle wird im dritten Teil hingegen mehr unter übergeordneten Aspekten wie Metallsynthesen, Legierungsbildung, Komplexchemie etc. vermittelt.

Im vierten und fünften Teil wird die den Studierenden bis zu dem Zeitpunkt vermittelte Stoffkenntnis unter anderen Gesichtspunkten beleuchtet und vertieft. Einerseits werden die toxischen und ökotoxischen Wirkungen ausgewählter Stoffe und Möglichkeiten der Therapie, Prävention und Schadensbegrenzung bzw. -beseitigung aufgezeigt, andererseits wird die Wichtigkeit solider Stoffkenntnisse als Grundlage der Qualitativen und Quantitativen Analyse betont.

Jedem Kapitel ist eine englischsprachige Zusammenfassung vorangestellt, damit die Studierenden auch mit der internationalen Fachsprache vertraut werden.

Am Ende jedes Hauptkapitels schließen sich Übungsaufgaben an, deren Lösungswege im Anhang skizziert sind, so dass sich die Studierenden auf anstehende Prüfungen vorbereiten können.

Auf einer beiliegenden CD stehen die Zusammenfassungen der einzelnen Kapitel auch auf Deutsch, ein englischsprachiges Glossar mit 168 Stichworten, ein Vokabelverzeichnis (Deutsch/Englisch und Englisch/Deutsch), ein kommentiertes Literaturverzeichnis sowie mögliche Prüfungsfragen und zwei Musterklausuren. Darüber hinaus gibt es weiterführende Kapitel über Wasserchemie, Kernchemie, Anorganische Pigmente, Werkstoffe, Baustoffe, Fasern und Polymere sowie über Metallorganik, die für die Studierenden im Hauptstudium relevant sind.

Die Vorlesung zum Buch ist eine Experimentalvorlesung. Fast alle der insgesamt 69 Experimente wurden gefilmt oder fotografiert; die Filme wurden mit wissenschaftlichen Erklärungen vertont. Auf der CD können sich die Studierenden die Versuche noch einmal anschauen. Gerne können sie die Experimente im Einführungspraktikum anhand der ebenfalls auf der CD befindlichen Anleitungen auch selbst nachstellen.

Auf der CD befinden sich zusätzlich die Skripte zum Einführungspraktikum „Teil I: Allgemeine Chemie“ und „Teil II: Qualitative Anorganische Analyse – das Wesentliche

in Kürze“, in denen die Studierenden das in der Vorlesung Gehörte von der praktischen Seite her vertiefen.

Das vorliegende Buch kann selbstverständlich auch von Chemie-Studierenden an anderen Hochschulen und von sonstigen Chemie-Interessierten als Lektüre und Repetitorium verwendet werden.

Darmstadt, im März 2010

Volker Wiskamp

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>ALLGEMEINE CHEMIE</b>	<b>1</b>
<b>1.1</b>	<b>Chemisches Rechnen</b>	<b>1</b>
1.1.1	Das Massenwirkungsgesetz	2
1.1.1.1	Ein Gedankenexperiment	2
1.1.1.2	Ableitung des Massenwirkungsgesetzes	2
1.1.1.3	Gleichgewichtsverschiebungen	3
1.1.2	Grundbegriffe zum chemischen Rechnen	4
1.1.3	Reaktionsgleichungen	8
1.1.4	Umsatzberechnungen	10
1.1.5	Herstellen von und Rechnen mit Lösungen	11
1.1.6	Gase und Gasmischungen	13
1.1.7	Verteilungsgleichgewichte	14
1.1.8	Übungen (Chemisches Rechnen)	15
<b>1.2</b>	<b>Atomaufbau</b>	<b>17</b>
1.2.1	Übungen (Atomaufbau)	21
<b>1.3</b>	<b>Periodensystem der Elemente</b>	<b>22</b>
1.3.1	Aufbau des Periodensystems	22
1.3.2	Elektronenkonfiguration und Eigenschaften der Atome	24
1.3.3	Übungen (Periodensystem)	26
<b>1.4</b>	<b>Chemische Bindung</b>	<b>27</b>
1.4.1	Ionenbindung	28
1.4.2	Kovalente Bindung	29
1.4.3	Metallische Bindung	30
1.4.4	Molekülorbitaltheorie	30
1.4.5	Hybridisierungen	33
1.4.6	Übungen (Chemische Bindung)	35
<b>1.5</b>	<b>Energetik</b>	<b>36</b>
1.5.1	Übungen (Energetik)	40
<b>2</b>	<b>CHEMIE DER NICHTMETALLE</b>	<b>41</b>
<b>2.1</b>	<b>Wasserstoff</b>	<b>41</b>
2.1.1	Technische Synthesen von Wasserstoff	42
2.1.2	Sonstige Synthesen von Wasserstoff	43
2.1.3	Typen von Wasserstoffverbindungen	44

2.1.4	Verwendung von Wasserstoff .....	46
2.1.5	Übungen (Wasserstoff).....	47
<b>2.2</b>	<b>Sauerstoff.....</b>	<b>48</b>
2.2.1	Gewinnung von Sauerstoff .....	48
2.2.2	Atmung .....	49
2.2.3	Weitere Methoden zur Gewinnung von Sauerstoff .....	50
2.2.4	Reaktionen von Sauerstoff .....	50
2.2.5	Wasserstoffperoxid.....	53
2.2.5.1	Synthesen von Wasserstoffperoxid .....	53
2.2.5.2	Nachweis von Wasserstoffperoxid .....	54
2.2.5.3	Reaktionen von Wasserstoffperoxid.....	54
2.2.6	Ozon .....	55
2.2.7	Wasser .....	56
2.2.7.1	Wasserstoffbrückenbindung .....	56
2.2.7.2	Dissoziation des Wassers .....	57
2.2.7.3	Wasser als Lösungsmittel .....	58
2.2.8	Übungen (Sauerstoff) .....	60
<b>2.3</b>	<b>Halogene .....</b>	<b>61</b>
2.3.1	Fluor .....	62
2.3.1.1	Vorkommen und Herstellung von Fluor.....	62
2.3.1.2	Reaktionen von Fluor .....	63
2.3.2	Chlor .....	64
2.3.2.1	Gewinnung von Natriumchlorid.....	64
2.3.2.2	Technische Gewinnung von Chlor .....	64
2.3.2.3	Chemische Methoden zur Chlor-Erzeugung .....	67
2.3.2.4	Reaktionen von Chlor.....	67
2.3.3	Brom.....	69
2.3.4	Iod.....	70
2.3.4.1	Gewinnung von Iod .....	70
2.3.4.2	Eigenschaften von Iod .....	70
2.3.5	Halogenwasserstoffe.....	73
2.3.5.1	Herstellung der Halogenwasserstoffe.....	73
2.3.5.2	Reaktionen der Halogenwasserstoffe .....	74
2.3.6	Halogenide.....	75
2.3.6.1	Synthesen von Halogeniden .....	75
2.3.6.2	Strukturen der Halogenide.....	76
2.3.7	Interhalogene .....	78
2.3.8	Halogensauerstoffsäuren und ihre Salze.....	79
2.3.8.1	Eigenschaften und Strukturen.....	79
2.3.8.2	Synthesen.....	81
2.3.9	Übungen (Halogene).....	81
<b>2.4</b>	<b>Schwefel.....</b>	<b>83</b>
2.4.1	Vorkommen und Gewinnung von Schwefel .....	84
2.4.2	Schwefelmodifikationen.....	84

2.4.3	Reaktionen des Schwefels .....	85
2.4.4	Schwefelwasserstoff .....	86
2.4.5	Schwefeldioxid .....	88
2.4.6	Schwefelsäure .....	89
2.4.7	Gips .....	93
2.4.8	Peroxo(di)schwefelsäure .....	93
2.4.9	Thiosulfat .....	94
2.4.10	Schwefelhalogenide und -oxohalogenide .....	95
2.4.11	Übungen (Schwefel) .....	96
<b>2.5</b>	<b>Stickstoff .....</b>	<b>97</b>
2.5.1	Vorkommen und Eigenschaften von Stickstoff .....	98
2.5.2	Ammoniak .....	99
2.5.3	Hydrazin, Hydroxylamin und Stickstoffwasserstoffsäure .....	103
2.5.4	Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen .....	104
2.5.5	Stickstoff-Halogen-Verbindungen .....	108
2.5.6	Übungen (Stickstoff) .....	109
<b>2.6</b>	<b>Phosphor .....</b>	<b>110</b>
2.6.1	Phosphorgewinnung und -modifikationen .....	111
2.6.2	Phosphorsäure .....	112
2.6.3	Phosphat-Dünger .....	113
2.6.4	Oligo- und Polyphosphorsäuren und ihre Salze .....	114
2.6.5	Phosphorhalogenide .....	115
2.6.6	Übungen (Phosphor) .....	117
<b>2.7</b>	<b>Kohlenstoff .....</b>	<b>118</b>
2.7.1	Sonderstellung des Kohlenstoffs im Periodensystem der Elemente .....	119
2.7.2	Diamant und Graphit .....	120
2.7.2.1	Diamant .....	120
2.7.2.2	Graphit .....	120
2.7.2.3	Vergleich von Diamant und Graphit und deren Umwandelbarkeit .....	122
2.7.3	Kohle, Aktivkohle, Ruß und Pyrokohlenstoff .....	123
2.7.4	Die Kohlenstoffoxide CO und CO <sub>2</sub> .....	125
2.7.4.1	Kohlenstoffmonoxid .....	125
2.7.4.2	Kohlenstoffdioxid .....	127
2.7.4.3	Kalk .....	127
2.7.4.3.1	Kalkbrennen, Kalklöschchen, Kalkmilch .....	127
2.7.4.3.2	Wasserhärte .....	128
2.7.4.4	Soda .....	129
2.7.5	Cyanid, Cyanat und Thiocyanat .....	130
2.7.6	Carbide .....	132
2.7.7	Übungen (Kohlenstoff) .....	132
<b>2.8</b>	<b>Silicium .....</b>	<b>134</b>
2.8.1	Quarz und Kieselsäure .....	135
2.8.2	Gläser .....	136

2.8.3	Zeolith A.....	137
2.8.4	Asbest .....	139
2.8.5	Silicone .....	140
2.8.6	Übungen (Silicium) .....	140
<b>2.9</b>	<b>Bor.....</b>	<b>141</b>
2.9.1	Borax und Borsäure .....	142
2.9.2	Diboran .....	144
2.9.3	Bornitrid .....	145
2.9.4	Übungen (Bor).....	146
<b>3</b>	<b>CHEMIE DER METALLE.....</b>	<b>147</b>
<b>3.1</b>	<b>Eigenschaften der Metalle .....</b>	<b>147</b>
3.1.1	Wichtige Eigenschaften der Metalle.....	147
3.1.2	Elektronengasmodell .....	148
3.1.3	Bändermodell .....	150
3.1.4	Halbleiter .....	151
3.1.5	Übungen (Eigenschaften der Metalle).....	153
<b>3.2</b>	<b>Legierungen.....</b>	<b>153</b>
3.2.1	Homogene Legierungen .....	154
3.2.2	Heterogene Legierungen .....	155
3.2.3	Intermetallische Phasen .....	155
3.2.4	Anwendungen von Legierungen.....	158
3.2.5	Übungen (Legierungen).....	160
<b>3.3</b>	<b>Elektrochemie .....</b>	<b>160</b>
3.3.1	Elektrochemische Spannungsreihe .....	161
3.3.2	<i>Nernstsche</i> Gleichung.....	167
3.3.3	Batterien .....	168
3.3.4	Korrosion.....	170
3.3.5	Korrosionsschutz .....	171
3.3.5.1	Passiver Korrosionsschutz.....	171
3.3.5.2	Aktiver Korrosionsschutz.....	173
3.3.6	Übungen (Elektrochemie).....	174
<b>3.4</b>	<b>Rohstoffe für die Metallgewinnung .....</b>	<b>175</b>
3.4.1	Vorkommen der Metalle.....	175
3.4.2	Anreicherungsverfahren .....	176
3.4.2.1	Physikalische Trennmethoden.....	176
3.4.2.1.1	Dichtesortierung .....	176
3.4.2.1.2	Magnetische Erzscheidung.....	176
3.4.2.1.3	Elektrostatische Erzscheidung.....	177
3.4.2.1.4	Seigern.....	177
3.4.2.1.5	Flotation.....	178



3.4.2.1.6	Amalgamieren .....	179
3.4.2.1.7	Wasser-Behandlung von Salzsolen .....	179
3.4.2.2	Chemische Trennverfahren.....	179
3.4.2.2.1	Hydroxidlaugung von Aluminium .....	179
3.4.2.2.2	Gewinnung von Magnesiumchlorid aus Meerwasser.....	180
3.4.2.2.3	Säurebehandlung von Kupferkies.....	180
3.4.2.2.4	Cyanidlaugung von Gold und Silber .....	180
3.4.3	Übungen (Rohstoffe für die Metallgewinnung) .....	181
<b>3.5</b>	<b>Metallgewinnung .....</b>	<b>181</b>
3.5.1	Carbothermische Reduktionen .....	182
3.5.1.1	Hochofenprozess zur Eisengewinnung .....	182
3.5.1.2	Siliciumgewinnung nach dem Elektrolichtbogenverfahren .....	184
3.5.1.3	Bleigewinnung .....	184
3.5.2	Reduktionen von Metalloxiden mit Wasserstoff .....	186
3.5.3	Reduktion von Metallverbindungen mit unedlen Metallen.....	186
3.5.3.1	Metallothermische Verfahren .....	186
3.5.3.2	Zementation von Kupfer .....	187
3.5.4	Metallgewinnung durch Elektrolyse von Metallverbindungen .....	187
3.5.4.1	Gewinnungselektrolyse von Kupfer .....	187
3.5.4.2	Schmelzflusselektrolysen .....	188
3.5.5	Übungen (Metallgewinnung).....	189
<b>3.6</b>	<b>Reinigung von Metallen .....</b>	<b>190</b>
3.6.1	Raffination von Roheisen .....	190
3.6.2	Herstellung von hoch reinem Silicium .....	191
3.6.3	Gewinnung von reinem Blei.....	193
3.6.4	Reinigung von Titan durch chemischen Transport.....	193
3.6.5	Reinigung von Nickel über das Metallcarbonyl.....	194
3.6.6	Elektrolytische Raffination von Kupfer .....	194
3.6.7	Übungen (Reinigung von Metallen).....	195
<b>3.7</b>	<b>Komplexe.....</b>	<b>196</b>
3.7.1	Koordinationspolyeder .....	197
3.7.2	Chelatkomplexe.....	197
3.7.3	Isomerie bei Komplexen.....	201
3.7.4	18-Elektronen-Regel .....	203
3.7.5	Kristallfeldtheorie .....	203
3.7.6	Übungen (Komplexe) .....	208
<b>4</b>	<b>TOXIKOLOGIE UND ÖKOTOXIKOLOGIE.....</b>	<b>212</b>
<b>4.1</b>	<b>Toxikologie .....</b>	<b>213</b>
4.1.1	Atemgifte .....	213
4.1.2	Methämoglobinbildner .....	214
4.1.3	Reizstoffe.....	215

4.1.4	Flusssäure und Schwefelwasserstoff .....	216
4.1.5	Schwermetalle .....	217
4.1.5.1	Giftige Wirkung von Schwermetallen und Chelatkomplex-Therapie ...	217
4.1.5.2	Blei .....	218
4.1.5.3	Quecksilber .....	219
4.1.5.4	Arsen .....	219
4.1.5.5	Cadmium .....	220
4.1.5.6	Thallium .....	220
<b>4.2</b>	<b>Ökotoxikologie .....</b>	<b>221</b>
4.2.1	Saurer Regen .....	221
4.2.2	Treibhauseffekt .....	222
4.2.3	Ozonloch .....	223
4.2.4	Smog .....	224
<b>4.3</b>	<b>Übungen (Toxikologie und Ökotoxikologie) .....</b>	<b>225</b>
<b>5</b>	<b>STOFFCHEMIE ALS GRUNDLAGE DER ANALYTISCHEN CHEMIE ..</b>	<b>228</b>
<b>5.1</b>	<b>Ziele der Analytischen Chemie .....</b>	<b>228</b>
<b>5.2</b>	<b>Einzelnachweise ausgewählter Ionen .....</b>	<b>229</b>
5.2.1	Direktnachweise aus der zu untersuchenden Festsubstanz .....	230
5.2.2	Einzelnachweise aus Lösungen der zu untersuchenden Substanz .....	232
<b>5.3</b>	<b>Lösen und Aufschließen .....</b>	<b>233</b>
<b>5.4</b>	<b>Gruppenfällungen .....</b>	<b>236</b>
<b>5.5</b>	<b>Nachweise nebeneinander vorliegender Stoffe .....</b>	<b>238</b>
5.5.1	Trennung von Bromid und Iodid .....	238
5.5.2	Trennung von Kupfer und Cadmium .....	239
5.5.3	Trennung von Titan, Eisen, Aluminium und Chrom .....	239
<b>5.6</b>	<b>Bestimmung der Bestandteile von Mineralien und Legierungen .....</b>	<b>241</b>
5.6.1	Calcium- und Magnesiumbestimmung in einem Dolomit .....	241
5.6.2	Kupfer-, Eisen- und Schwefelbestimmung in einem Kupferkies .....	242
5.6.3	Analysen von Bronze und Messing .....	242
<b>5.7</b>	<b>Übungen (Analytische Chemie) .....</b>	<b>243</b>
	<b>LÖSUNGEN ZU DEN ÜBUNGSAUFGABEN .....</b>	<b>246</b>
1.1.8	Chemisches Rechnen .....	246
1.2.1	Atomaufbau .....	249
1.3.3	Periodensystem der Elemente .....	250
1.4.6	Chemische Bindung .....	251

1.5.1	Energetik.....	252
2.1.5	Wasserstoff.....	253
2.2.8	Sauerstoff.....	254
2.3.9	Halogene.....	259
2.4.11	Schwefel .....	264
2.5.6	Stickstoff.....	270
2.6.6	Phosphor .....	272
2.7.7	Kohlenstoff .....	275
2.8.6	Silicium .....	278
2.9.4	Bor .....	280
3.1.4	Eigenschaften der Metalle .....	280
3.2.5	Legierungen .....	281
3.3.6	Elektrochemie.....	282
3.4.3	Rohstoffe für die Metallgewinnung .....	283
3.5.5	Metallgewinnung .....	284
3.6.7	Reinigung von Metallen .....	286
3.7.6	Komplexe .....	287
	Zusammenfassende Übung zur Chemie der Metalle.....	294
4.3	Toxikologie und Ökotoxikologie .....	296
5.7	Analytische Chemie .....	300

<b>STICHWORTVERZEICHNIS.....</b>	<b>306</b>
----------------------------------	------------

## **Zusätzlich auf CD:**

### **Zusammenfassungen der Kapitel 1-5 auf Deutsch**

**Glossar auf Englisch und Fachvokabular** (Deutsch/Englisch und Englisch/Deutsch)

### **Kommentiertes Literaturverzeichnis**

### **Klausuraufgaben und zwei Musterklausuren**

**Experimente zu den Kapiteln 1-5** (Versuchsvorschriften, Fotos und vertonte Filme)

### **Skripte zum Einführungspraktikum**

- Teil I: Allgemeine Chemie
- Teil II: Qualitative Anorganische Analyse – Das Wesentliche in Kürze

### **Weiterführende Kapitel**

- Wasserchemie
- Kernchemie
- Anorganische Pigmente
- Anorganische Polymere
- Werkstoffe, Baustoffe, Fasern
- Metallorganische Chemie

### **Danksagungen und Informationen über den Autor**



# 1 Allgemeine Chemie

## 1.1 Chemisches Rechnen

### Summary

The law of mass action  $\frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} = K$  states that a chemical reaction has taken place if the mathematical product of the amounts of produced substances divided by the mathematical product of the amounts of reactants is constant. The chemical equilibrium is often very temperature-sensitive.

The main purpose of stoichiometry is to describe chemical reactions through their equations and to calculate them.

Chemical reaction equations are balanced if they have the same numbers and types of atoms on both sides, which are, however, differently structured. In a redox reaction one partner is oxidized (the oxidation number increases – loss of electrons), the other partner is reduced (the oxidation number decreases – gain of electrons). Such reactions are best developed by combining two half-reactions. It should be noted that the same number of electrons released in the oxidation half-reaction is used in the reduction half-reaction. By combining the two half-reactions, an *ionic* equation is obtained. This equation can be extended to a *full-reaction* equation.

Chemical reaction equations are the basis for stoichiometric calculations. Reactants are used as mass or volume (conversion via density:  $d = m/V$ ). The chemical equation indicates in which molar proportion the reactants must be weighed in and how much of the products will be received (conversion:  $n = m/M$ . One mole of a substance always equals  $6.022 \cdot 10^{23}$  particles and the molar mass  $M$  is the mass of  $6.022 \cdot 10^{23}$  particles). In a chemical compound each element has a certain mass fraction  $w = \frac{M(\text{element})}{M(\text{chemical bond})}$ . If these fractions are known (e.g. from analysis), the empirical formula of the compound can be calculated.

When working with solutions, the terms mass fraction  $w = \frac{m(\text{solute})}{m(\text{solution})}$  (10 % sodium hydroxide solution) and molar concentration (molarity)  $c = \frac{n(\text{solute})}{V(\text{solution})}$  (1.00 M sodium

hydroxide solution) play an important role. The solubility  $L^*$  indicates the maximum grams of a pure substance that can be dissolved in 100 grams of solvent, e.g. 35.9 g of sodium chloride in 100 g of water. Another important term is the solubility-product constant  $L$ . It indicates an equilibrium between a solid salt (precipitate) and its ions in solution. It provides a quantitative

measure of the solubility of a slightly soluble salt e.g.  $c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-} = 10^{-10} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$ .

A solution can be diluted or concentrated by adding or removing some of the pure solvent. It is also possible to mix solutions of different concentrations and then calculate the concentration of the new solution:  $m_1 \cdot w_1 + m_2 \cdot w_2 + \dots + m_i \cdot w_i = m_M \cdot w_M$ ;  $m_M = m_1 + m_2 + \dots + m_i$

The Ideal Gas Law ( $PV = nRT$ ) is the basis for the stoichiometric calculations of gases. It states that one mole of an ideal gas has a molar volume of 22.4 liters if the temperature is 0 °C (= 273.15 K) and the pressure is 1 atmosphere (= 1.01325 bar).

The distribution of a substance in two not mixable solvents (extraction) can be calculated from the constant amount of the substance,  $n(A)_{\text{complete}} = n(A)_{\text{in phase 1}} + n(A)_{\text{in phase 2}}$ , and the

distribution coefficient:  $K = \frac{c_A \text{ in the upper phase}}{c_A \text{ in the lower phase}}$

## 1.1.1 Das Massenwirkungsgesetz

### 1.1.1.1 Ein Gedankenexperiment

Beginnen wir mit einem Gedankenexperiment. Ein leerer Reaktor wird mit bestimmten Mengen der Komponenten A und B gefüllt und sofort verschlossen. Nach einer ausreichenden Zeit wird das geschlossene System geöffnet und der Inhalt analysiert. Die qualitative Analyse liefert das Ergebnis, dass sich im Reaktor vier verschiedene Stoffe A, B, C und D befinden. Durch eine (halb)quantitative Analyse wird festgestellt, dass von den neuen Stoffen C und D (Produkte) recht viel entstanden, während von den ursprünglich eingesetzten Stoffen A und B (Edukte) nur noch wenig vorhanden ist.

Ein zweites Experiment mit den isolierten Stoffen C und D wird durchgeführt. Der evakuierte Reaktor wird mit definierten Mengen der Komponenten C und D gefüllt und sofort geschlossen. Nach der gleichen, ausreichend langen Zeit wie im ersten Experiment wird das Reaktionsgefäß geöffnet und sein Inhalt analysiert. Qualitativ werden neben den beiden Ausgangsmaterialien C und D zwei Produkte A und B gefunden. Die (halb)quantitative Analyse sagt, dass von C und D noch recht viel vorhanden, während von A und B nur wenig entstanden ist.

### 1.1.1.2 Ableitung des Massenwirkungsgesetzes

Obwohl in beiden Gedankenexperimenten in 1.1.1.1 völlig verschiedene Ausgangsstoffe, A und B bzw. C und D, verwendet wurden, sind die Ergebnisse identisch. Da dem System ausreichend Reaktionszeit gegeben wurde, kann man einen Gleichgewichtszustand durch ein Wechselspiel von Hin- und Rückreaktion beschreiben:



Die Reaktionen laufen mit bestimmten Geschwindigkeiten  $v_{\text{hin}}$  und  $v_{\text{rück}}$  ab. Diese hängen vor allem von den Anzahlen der im Reaktor (konstantes Volumen) vorhandenen Teilchen A und B bzw. C und D ab. Denn die Grundvoraussetzung für eine chemische

Reaktion ist, dass die Teilchen ausreichend heftig und mit einer günstigen räumlichen Orientierung zusammenstoßen, und die Wahrscheinlichkeit dafür ist um so größer, je mehr Teilchen beider Sorten (hohe Konzentrationen) vorhanden sind. Die Geschwindigkeit der Hinreaktion ist also proportional zu den Konzentrationen ( $c$ ) von A und B, die der Rückreaktion entsprechend proportional zu den Konzentrationen von C und D:

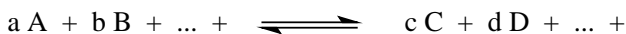
$$\begin{array}{ll} v_{\text{hin}} \sim c_A \cdot c_B & \text{oder} \quad v_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} \cdot c_A \cdot c_B \\ v_{\text{rück}} \sim c_C \cdot c_D & \text{oder} \quad v_{\text{rück}} = k_{\text{rück}} \cdot c_C \cdot c_D \end{array}$$

wobei  $k_{\text{hin}}$  und  $k_{\text{rück}}$  Proportionalitätskonstanten sind. Im Gleichgewicht, d. h., wenn die chemische Reaktion abgelaufen ist, gilt:

$$v_{\text{hin}} = v_{\text{rück}} \Rightarrow k_{\text{hin}} \cdot c_A \cdot c_B = k_{\text{rück}} \cdot c_C \cdot c_D \Rightarrow \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} = K$$

$K$  ist die thermodynamische **Gleichgewichtskonstante**.

Im hier geschilderten Beispiel handelt es sich um den speziellen Fall, dass jeweils zwei unterschiedliche Teilchen zu zwei anderen Teilchen reagieren. Da Teilchen aber auch in anderen Zahlenverhältnissen (stöchiometrische Faktoren  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  etc.) miteinander reagieren können, lautet eine allgemeine chemische Reaktionsgleichung:



und das **Massenwirkungsgesetz** (MWG) dazu:

$$\frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} = K$$

Chemische Reaktionen sind abgelaufen, d. h. im Zustand eines Gleichgewichtes, wenn das mathematische Produkt der Stoffmengen der entstandenen Stoffe (Produkte) geteilt durch das mathematische Produkt der Stoffmengen der eingesetzten Stoffe (Edukte) konstant ist. Stöchiometrische Faktoren gehen als Exponenten der Stoffmengen in das Massenwirkungsgesetz ein.

### 1.1.1.3 Gleichgewichtsverschiebungen

Mehr als das Vorliegen mehrere Stoffe nebeneinander im thermodynamischen Gleichgewicht interessiert es den Industriechemiker, dass sich die von ihm eingesetzten Edukte möglichst quantitativ umsetzen und die erwünschten Produkte in hohen Ausbeuten isolieren lassen. Deshalb versucht er Gleichgewichtszustände zu „verschieben“. Wenn er mehr Ausgangsstoff in seinen Reaktor einspeist, muss sich auch mehr Produkt bilden. (Die Mathematik muss nämlich stimmen: Wenn der Nenner des MWG wegen der höheren Eduktmenge größer wird, muss auch der Zähler größer werden, d. h., es muss mehr Produkt entstehen.) Diese Vorgehensweise ist natürlich durch das Fassungsvermögen des Reaktors limitiert.

Wenn möglich, wird ein Produzent eher versuchen, eine entstehende Verbindung abzudestillieren oder auszufällen. Dadurch entfernt er diese unmittelbar nach ihrer

Bildung aus dem Reaktor und schützt sie vor der Rückreaktion. (Dadurch, dass die Konzentration der Produkte im Zähler des MWG immer sehr niedrig gehalten wird, muss auch die der Edukte im Nenner niedrig werden, um der mathematischen Gleichung gerecht zu werden. In der Chemikersprache heißt dies: Die Edukte müssen abreagieren.)

Eine ganz andere Möglichkeit, auf die Lage eines chemischen Gleichgewichtes Einfluss zu nehmen, besteht in der Wahl der Reaktionstemperatur. Gleichgewichtszustände sind nämlich stark temperaturabhängig. Eine Daumenregel lautet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10 Kelvin verdoppelt wird.

Ein Chemiker muss sich bei allen Operationen, die er durchführt, bewusst sein, dass jede chemische Reaktion durch ihr Massenwirkungsgesetz und ihre thermodynamische Gleichgewichtskonstante bestimmt ist. Deshalb darf das Massenwirkungsgesetz als ein Grundgesetz der Chemie aufgefasst werden.

## 1.1.2 Grundbegriffe zum chemischen Rechnen

Bei der Ableitung des Massenwirkungsgesetzes im Kapitel 1.1.1 wurden Begriffe wie Teilchen(zahl), Stoffmenge, Konzentration, stöchiometrischer Faktor oder Reaktionsgleichung benutzt, die im Folgenden näher erläutert und erweitert werden, so dass vor allem Reaktionsgleichungen aufgestellt und Ansätze berechnet werden können.

Wichtig ist der **Satz von der Erhaltung der Masse**: Materie kann weder gewonnen werden noch verloren gehen. Bei einer chemischen Reaktion ist die Masse der Ausgangsstoffe gleich der Masse der Endstoffe. (Die Umwandlung von Masse in Energie nach  $E = m \cdot c^2$  ( $c$  ... Lichtgeschwindigkeit) spielt bei chemischen Reaktionen keine Rolle.)

Ein weiterer, für den Chemiker bedeutender Satz ist der **Satz von den konstanten und multiplen Proportionen**: Chemische Verbindungen enthalten die in ihnen gebundenen Elemente in immer gleichen Massenverhältnissen. Die Stoffmengenverhältnisse lassen sich durch kleine, ganze Zahlen ausdrücken. Eine Verbindung besteht aus mindestens zwei Atomen. Diese können identisch – dann spricht man von einer Elementverbindung, z. B.  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  – oder verschieden sein. Im Wasser,  $H_2O$ , ist das Stoffmengenverhältnis  $n(O)/n(H) = 1/2$ , weil die Verbindung aus einem Atom Sauerstoff und zwei Atomen Wasserstoff zusammengesetzt ist, und das Massenverhältnis  $m(O)/m(H) = 16/2 = 8$ , weil die molare Masse (s. u.) von Sauerstoff 16 g/mol und die von Wasserstoff, die zweimal eingeht, 1 g/mol beträgt.

Bei chemischen Reaktionen werden **Stoffportionen** ein- und umgesetzt. Diese können als **Masse**  $m$  (Einheit kg oder g, z. B. 50 g Schwefelsäure), **Volumen**  $V$  (Einheit  $m^3$ , l oder ml, z. B. 1 Liter Wasser) oder **Stoffmenge**  $n$  (Einheit mol, z. B. 0,5 mol Soda) angegeben werden.

**1 mol** bezeichnet die Masse von  **$6,022 \cdot 10^{23}$  Einzelteilchen**. (Die Zahl  $6,022 \cdot 10^{23}$  heißt *Avogadro-Konstante* oder *Loschmidt-Zahl*. Eine andere Definition der Stoffmenge orientiert sich an dem Bezugssystem  $^{12}C$  und lautet: 1 mol ist die Stoffmenge eines



Systems, das aus ebenso vielen Einzelteilchen besteht, wie Atome in 12 Gramm des Kohlenstoffisotops  $^{12}\text{C}$  enthalten sind.)

**Einzelteilchen** sind z. B. **Atome** und ihre Untereinheiten (**Protonen**, **Neutronen** und **Elektronen**) **Radikale**, **Verbindungen** und **Ionen**. Ionen sind positiv (**Kationen**) oder negativ (**Anionen**) geladene Atome oder Atomgruppen, beispielsweise  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Die Masse von  $6,022 \cdot 10^{23}$  gleichen Einzelteilchen bezeichnet man als **molare Masse**  $M$  (Einheit g/mol). Die **molaren Massen der Elemente** sind u. a. im Periodensystem (s. Kapitel 1.3) aufgelistet. Sie sind unterschiedlich genau bekannt, z. B.  $M(\text{H}) = 1,0079$  g/mol,  $M(\text{Ca}) = 40,08$  g/mol,  $M(\text{C}) = 12,011$  g/mol,  $M(\text{O}) = 15,9994$  g/mol,  $M(\text{P}) = 30,97367$  g/mol,  $M(\text{Pb}) = 207,2$  g/mol. Dass die molaren Massen nicht exakt ganze Zahlen aufweisen, liegt daran, dass die Elemente verschiedene **Isotope** (Atome mit gleicher Protonen und Elektronen-, aber unterschiedlicher Neutronenzahl, s. Kapitel 1.2.) in unterschiedlichen Mengenverhältnissen aufweisen.

Die **molare Masse einer Verbindung** berechnet sich durch Addition der molaren Massen der in ihr enthaltenen Atome unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Faktoren und der Genauigkeit der molaren Massen der einzelnen Elemente, z. B.:

$$M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 3 \cdot M(\text{Ca}) + 2 \cdot M(\text{P}) + 8 \cdot M(\text{O}) = (3 \cdot 40,08 + 2 \cdot 30,97 + 8 \cdot 16,00) \text{ g/mol} \\ = 310,18 \text{ g/mol}$$

Der **Massenanteil eines Elementes in einer Verbindung** ist definiert als

$$w = \frac{M(\text{Element})}{M(\text{Verbindung})}$$

Der Massenanteil von Natrium in Natriumchlorid berechnet sich demgemäß zu

$$w = \frac{M(\text{Na})}{M(\text{NaCl})} = \frac{22,99 \text{ g/mol}}{58,44 \text{ g/mol}} = 39,34 \%$$

und der von Calcium im Calciumphosphat zu

$$w = \frac{3 \cdot M(\text{Ca})}{M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)} = \frac{3 \cdot 40,08 \text{ g/mol}}{310,18 \text{ g/mol}} = 38,76 \%$$

Die molare Masse eines aus einem Atom entstandenen Kations ist geringer als die des entsprechenden Atoms, denn einem  $\text{Na}^+$ -Kation beispielsweise fehlt ein Elektron gegenüber dem Na-Atom. Analog gilt, dass ein aus einem Atom hervorgegangenes Anion eine größere molare Masse aufweist als das korrespondierende Atom. Ein  $\text{Cl}^-$ -Anion beispielsweise verfügt über ein Elektron mehr als das Cl-Atom. Da die **Masse eines Elektrons** aber mit  $1/1837,4$  der Masse eines H-Atoms (s. Kapitel 1.2) im Vergleich zur Masse der Kerne der Ionen sehr klein ist, können die molaren Massen von Ionen für fast alle Ansatzberechnungen im Labor und in der industriellen Produktion in sehr guter Näherung den molaren Massen der neutralen Atome bzw. Atomgruppen gleichgesetzt werden.

Die Stoffportionen Masse, Volumen und Stoffmenge lassen sich ineinander umrechnen. Masse und Volumen eines Stoffes stehen über die **Dichte**  $d$  (Einheit kg/l oder g/ml) miteinander in Beziehung:

$$d = \frac{m}{V}$$

So berechnet sich z. B. die Masse von 100 ml konzentrierter Schwefelsäure der Dichte 1,83 g/ml zu  $m = 1,83 \text{ g/ml} \cdot 100 \text{ ml} = 183 \text{ g}$ .

Zwischen den Stoffportionen Masse und Stoffmenge besteht über die molare Masse folgende Beziehung:

$$n = \frac{m}{M}$$

Beispielsweise haben 100 g Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) die Stoffmenge  $n = \frac{100 \text{ g}}{106 \text{ g/mol}} = 0,94 \text{ mol}$ .

Der Chemiker steht häufig vor der Aufgabe, eine Verbindung, die er aus ihm bekannten Ausgangsstoffen synthetisiert hat, durch eine Formel zu beschreiben. Er führt dazu eine **Elementaranalyse** durch, die ihm sagt, welche Massenanteile  $w$  die in der Probe enthaltenen Stoffe besitzen. Diese kann er dann in Stoffmengen  $n$  umrechnen. Deren Vergleich liefert die stöchiometrischen Faktoren der Verbindung, so dass er eine **empirische Formel** angeben kann, z. B.:

$$\text{gefunden: } w(\text{S}) = 27,0 \% \Rightarrow n(\text{S}) = \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})} = \frac{27,0 \text{ g}}{32,0 \text{ g/mol}} = 0,84 \text{ mol}$$

$$\text{gefunden: } w(\text{O}) = 13,5 \% \Rightarrow n(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{13,5 \text{ g}}{16,0 \text{ g/mol}} = 0,84 \text{ mol}$$

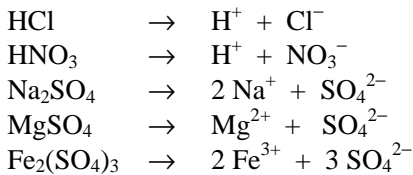
$$\text{gefunden: } w(\text{Cl}) = 59,7 \% \Rightarrow n(\text{Cl}) = \frac{m(\text{Cl})}{M(\text{Cl})} = \frac{59,7 \text{ g}}{35,5 \text{ g/mol}} = 1,68 \text{ mol}$$

$$\underline{\Sigma = 100,2 \%} \Rightarrow \text{Im Rahmen der Messgenauigkeit handelt es sich um eine einheitliche Verbindung.}$$

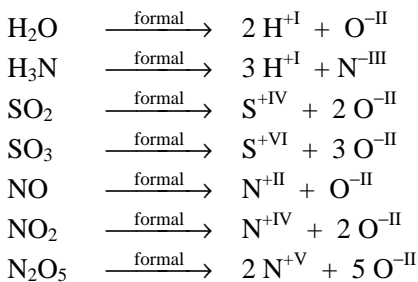
Da die Elemente im molaren Verhältnis  $0,84/0,84/1,68 = 1/1/2$  vorliegen, ergibt sich die empirische Formel  $[\text{SOCl}_2]_x$ . Eine Aussage über  $x$ , d. h., ob die Verbindung monomer ( $\text{SOCl}_2$ ), dimer ( $\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$ ) etc. ist, kann erst erfolgen, wenn auch das Ergebnis einer **Molmassenbestimmung** der Verbindung vorliegt. Diese liefert hier den Befund:  $M = 119 \text{ g/mol}$ , so dass die Verbindung als  $\text{SOCl}_2$ , Thionylchlorid, bezeichnet werden darf.

In chemischen Verbindungen haben die darin vorhandenen Elemente bestimmte **stöchiometrische Wertigkeiten**. So ist z. B. der Phosphor im  $\text{PCl}_3$  dreiwertig, im  $\text{PCl}_5$  hingegen fünfwertig.

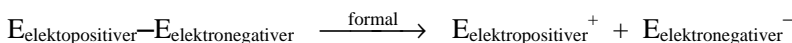
Viele Verbindungen dissoziieren – beim Lösen in Wasser – in Kationen und Anionen (die Ionen liegen dann in solvatisierter Form, d. h. von Wassermolekülen umgeben, vor. Die korrekte Schreibweise, z. B.  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ , wird hier und im Folgenden meistens zu  $\text{Mg}^{2+}$  vereinfacht):



Die resultierenden (ein- oder mehratomigen) Ionen weisen **Ladungszahlen** auf, die mit rechts oben angegebenen arabischen Zahlen beschrieben sind. Neben den Verbindungen, die praktisch vollständig dissoziieren, gibt es andere, die dies nicht oder kaum tun. Dazu gehören z. B. Wasser, Ammoniak oder verschiedene Schwefel- und Stickstoffoxide. Wenn man diese Stoffe dennoch formal in Anionen und Kationen zerlegt, gemäß:



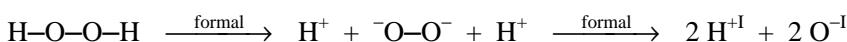
ergeben sich die rechts oben angeführten **Formladungen**, die auch als **Oxidationszahlen oder -stufen** bezeichnet werden. Um sie von echten Ladungszahlen zu unterscheiden, formuliert man sie mit römischen Zahlen. Bei der formalen Trennung einer Bindung in ein Anion und ein Kation (heterolytische Spaltung) werden dem jeweils elektronegativeren Bindungspartner beide (durch den Valenzstrich symbolisierten) Bindungselektronen zugeordnet, womit er eine negative Formalladung übernimmt, während am elektropositiveren Bindungspartner eine positive Formalladung zurück bleibt:



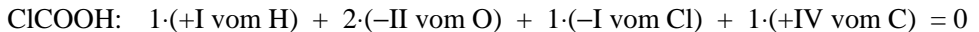
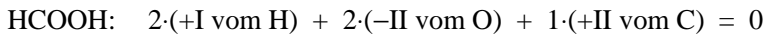
Die **Elektronegativität** (nach *Pauling*) beschreibt die Kraft eines im Molekül gebundenen Atoms, Elektronen des Moleküls an sich zu ziehen. Das Fluor ist das elektronegativste Element. In all seinen Verbindungen mit anderen Elementen nimmt es deshalb die Oxidationsstufe  $-I$  ein. Um die Elektronegativität anderer Elemente mit der des Fluors vergleichen zu können, ordnete *Pauling* dem Fluor die Elektronegativität 4,0 zu. Sauerstoff hat die Elektronegativität 3,4, Schwefel 2,5, Wasserstoff 2,2, Kalium 0,8 etc.

Zur **Bestimmung von Oxidationszahlen** gibt es folgende Regeln:

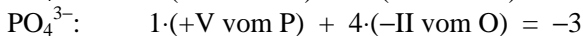
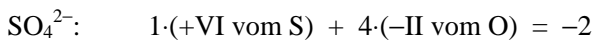
- Atome in Elementverbindungen, z. B.  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{S}_8$ ,  $\text{P}_4$ , haben die Oxidationszahl 0.
- Sind in einem Molekül zwei oder mehr Atome des gleichen Elementes gebunden, so liefert diese Bindung keinen Beitrag zur Oxidationszahl, z. B.:



- Wasserstoff hat meistens die Oxidationszahl +I (Ausnahme in Hydriden wie LiH: -I).
- Sauerstoff hat meistens die Oxidationszahl -II (Ausnahmen z. B.: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: -I, OF<sub>2</sub>: +II).
- Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome einer ungeladenen Atomgruppe ist 0, z. B.:



- Die Ladung eines einatomigen Ions ist gleich der Ladung des Ions, z. B. Na<sup>+I</sup>, Cl<sup>-I</sup>
- Bei einem mehratomigen Ion ist die Summe der Oxidationszahlen aller Atome des Ions gleich der Ladungszahl des Ions, z. B.:



Oxidationszahlen sind u. a. bei der Benennung (**Nomenklatur**) chemischer Verbindungen wichtig, z. B.:

PCl <sub>3</sub>	Phosphor(III)-chlorid	veraltet: Phosphor <u>tr</u> ichlorid
PCl <sub>5</sub>	Phosphor(V)-chlorid	veraltet: Phosphor <u>pent</u> a-chlorid
SO <sub>2</sub>	Schwefel(IV)-oxid	veraltet: Schwefel <u>d</u> ioxid
SO <sub>3</sub>	Schwefel(VI)-oxid	veraltet: Schwefel <u>tri</u> oxid
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Natriumsulfat(IV)	veraltet: Natriumsulf <u>it</u>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Natriumsulfat(VI)	veraltet: Natriumsulf <u>at</u>
NaClO	Natriumchlorat(I)	veraltet: Natrium <u>hypo</u> chlorit
NaClO <sub>2</sub>	Natriumchlorat(III)	veraltet: Natrium <u>ch</u> lorit
NaClO <sub>3</sub>	Natriumchlorat(V)	veraltet: Natrium <u>chl</u> orat
NaClO <sub>4</sub>	Natriumchlorat(VII)	veraltet: Natrium <u>per</u> chlorat

## 1.1.3 Reaktionsgleichungen

Ausgehend von der Kenntnis, welche Stoffe bei einer chemischen Reaktion eingesetzt wurden und welche neuen Stoffe entstanden sind, kann eine Reaktionsgleichung formuliert werden. Dabei ist darauf zu achten, dass auf der linken (Edukt-) und rechten (Produkt-)Seite des Reaktionspfeils die gleichen Atome in gleicher Anzahl, aber unterschiedlich miteinander verknüpft vorliegen. Bei chemischen Reaktionen können nämlich weder Atome verloren gehen noch gewonnen, sondern lediglich umgruppiert werden. (Wenn eingesetzte Atome verschwinden und neue entstehen, liegt keine chemische Reaktion, sondern eine Kernreaktion vor. Ein prominentes Beispiel dafür ist die Spaltung von Uran zu Barium und Krypton, die in einem ergänzenden Kapitel über Kernchemie auf der CD ausführlicher behandelt wird.) Deshalb müssen ggf.