



Edition
Harri 
Deutsch

Anorganische Chemie

Ein praxisbezogenes Lehrbuch

von

Volker Wiskamp

2. vollständig neu bearbeitete Auflage

VERLAG EUROPA-LEHRMITTEL · Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG
Düsseldorf 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 photographiert; 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

1	ALLGEMEINE CHEMIE	1
1.1	Chemisches Rechnen	1
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
1.2	Atomaufbau	17
1.2.1	Übungen (Atomaufbau)	21
1.3	Periodensystem der Elemente	22
1.3.1	Aufbau des Periodensystems	22
1.3.2	Elektronenkonfiguration und Eigenschaften der Atome	24
1.3.3	Übungen (Periodensystem)	26
1.4	Chemische Bindung	27
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
1.5	Energetik	36
1.5.1	Übungen (Energetik)	40
2	CHEMIE DER NICHTMETALLE	41
2.1	Wasserstoff	41
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
2.2	Sauerstoff.....	48
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
2.3	Halogene	61
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
2.4	Schwefel.....	83
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
2.5	Stickstoff	97
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
2.6	Phosphor	110
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
2.7	Kohlenstoff	118
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 ₂	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
2.8	Silicium	134
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
2.9	Bor.....	141
2.9.1	Borax und Borsäure	142
2.9.2	Diboran	144
2.9.3	Bornitrid	145
2.9.4	Übungen (Bor).....	146
3	CHEMIE DER METALLE.....	147
3.1	Eigenschaften der Metalle	147
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
3.2	Legierungen.....	153
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
3.3	Elektrochemie	160
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
3.4	Rohstoffe für die Metallgewinnung	175
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
3.5 Metallgewinnung	181
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
3.6 Reinigung von Metallen	190
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 Elektrolitische Raffination von Kupfer	194
3.6.7 Übungen (Reinigung von Metallen).....	195
3.7 Komplexe.....	196
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
4 TOXIKOLOGIE UND ÖKOTOXIKOLOGIE.....	212
4.1 Toxikologie	213
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
4.2	Ökotoxikologie	221
4.2.1	Saurer Regen	221
4.2.2	Treibhauseffekt	222
4.2.3	Ozonloch	223
4.2.4	Smog	224
4.3	Übungen (Toxikologie und Ökotoxikologie)	225
5	STOFFCHEMIE ALS GRUNDLAGE DER ANALYTISCHEN CHEMIE ..	228
5.1	Ziele der Analytischen Chemie	228
5.2	Einzelnachweise ausgewählter Ionen	229
5.2.1	Direktnachweise aus der zu untersuchenden Festsubstanz	230
5.2.2	Einzelnachweise aus Lösungen der zu untersuchenden Substanz	232
5.3	Lösen und Aufschließen	233
5.4	Gruppenfällungen	236
5.5	Nachweise nebeneinander vorliegender Stoffe	238
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
5.6	Bestimmung der Bestandteile von Mineralien und Legierungen	241
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
5.7	Übungen (Analytische Chemie)	243
	LÖSUNGEN ZU DEN ÜBUNGSAUFGABEN	246
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

STICHWORTVERZEICHNIS.....	306
----------------------------------	------------

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

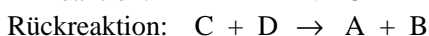
1.1.1.1 Ein Gedankenexperiment

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_{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:

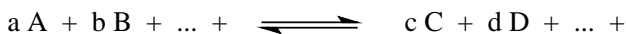
$$\begin{array}{ll} v_{\text{hin}} \sim c_A \cdot c_B & \text{oder} \quad v_{\text{hin}} = k_{\text{hin}} \cdot c_A \cdot c_B \\ v_{\text{rück}} \sim c_C \cdot c_D & \text{oder} \quad v_{\text{rück}} = k_{\text{rück}} \cdot c_C \cdot c_D \end{array}$$

wobei k_{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}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 Na^+ , NH_4^+ , Cl^- oder 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.:

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

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 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 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 (Na_2CO_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.:

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

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

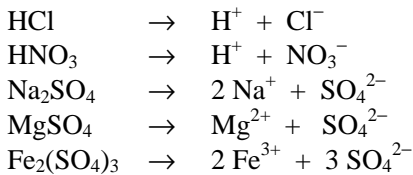
$$\text{gefunden: } w(\text{Cl}) = 59,7 \% \Rightarrow n(\text{Cl}) = \frac{m(\text{Cl})}{M(\text{Cl})} = \frac{59,7 \text{ g}}{35,5 \text{ g/mol}} = 1,68 \text{ mol}$$

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

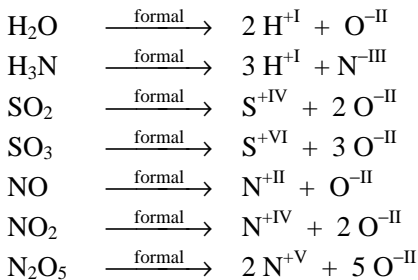
Da die Elemente im molaren Verhältnis $0,84/0,84/1,68 = 1/1/2$ vorliegen, ergibt sich die empirische Formel $[\text{SOCl}_2]_x$. Eine Aussage über x , d. h., ob die Verbindung monomer (SOCl_2), dimer ($\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$) etc. ist, kann erst erfolgen, wenn auch das Ergebnis einer **Molmassenbestimmung** der Verbindung vorliegt. Diese liefert hier den Befund: $M = 119 \text{ g/mol}$, so dass die Verbindung als SOCl_2 , Thionylchlorid, bezeichnet werden darf.

In chemischen Verbindungen haben die darin vorhandenen Elemente bestimmte **stöchiometrische Wertigkeiten**. So ist z. B. der Phosphor im PCl_3 dreiwertig, im PCl_5 hingegen fünfwertig.

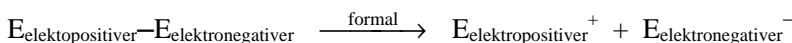
Viele Verbindungen dissoziieren – beim Lösen in Wasser – in Kationen und Anionen (die Ionen liegen dann in solvatisierter Form, d. h. von Wassermolekülen umgeben, vor. Die korrekte Schreibweise, z. B. $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, wird hier und im Folgenden meistens zu Mg^{2+} vereinfacht):



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:



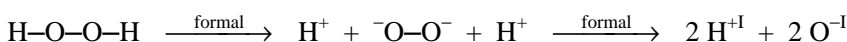
ergeben sich die rechts oben angeführten **Formladungen**, die auch als **Oxidationszahlen oder -stufen** bezeichnet werden. Um sie von echten Ladungszahlen zu unterscheiden, formuliert man sie mit römischen Zahlen. Bei der formalen Trennung einer Bindung in ein Anion und ein Kation (heterolytische Spaltung) 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:



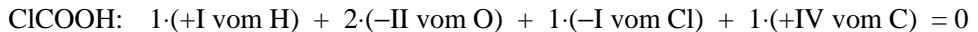
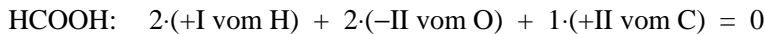
Die **Elektronegativität** (nach *Pauling*) beschreibt die Kraft eines im Molekül gebundenen Atoms, Elektronen des Moleküls an sich zu ziehen. Das Fluor ist das elektronegativste Element. In all seinen Verbindungen mit anderen Elementen nimmt es deshalb die Oxidationsstufe $-I$ ein. Um die Elektronegativität 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:

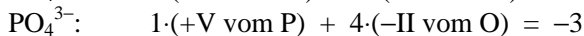
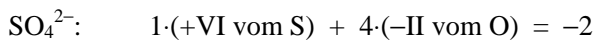
- Atome in Elementverbindungen, z. B. H_2 , O_2 , O_3 , N_2 , S_8 , P_4 , haben die Oxidationszahl 0.
- Sind in einem Molekül zwei oder mehr Atome des gleichen Elementes gebunden, so liefert diese Bindung keinen Beitrag zur Oxidationszahl, z. B.:



- Wasserstoff hat meistens die Oxidationszahl +I (Ausnahme in Hydriden wie LiH: -I).
- Sauerstoff hat meistens die Oxidationszahl -II (Ausnahmen z. B.: H₂O₂: -I, OF₂: +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^{+I}, Cl^{-I}
- 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 ₃	Phosphor(III)-chlorid	veraltet: Phosphor <u>tr</u> ichlorid
PCl ₅	Phosphor(V)-chlorid	veraltet: Phosphor <u>pent</u> a-chlorid
SO ₂	Schwefel(IV)-oxid	veraltet: Schwefel <u>d</u> ioxid
SO ₃	Schwefel(VI)-oxid	veraltet: Schwefel <u>tri</u> oxid
Na ₂ SO ₃	Natriumsulfat(IV)	veraltet: Natriumsulf <u>it</u>
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat(VI)	veraltet: Natriumsulf <u>at</u>
NaClO	Natriumchlorat(I)	veraltet: Natrium <u>hypo</u> chlorit
NaClO ₂	Natriumchlorat(III)	veraltet: Natrium <u>ch</u> lorit
NaClO ₃	Natriumchlorat(V)	veraltet: Natrium <u>chl</u> orat
NaClO ₄	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.