

# Grundlagen der Chemie

Skript zum Chemieunterricht von C. Jost  
am [Studienkolleg für ausländische Studierende](#)  
der [Technischen Universität Darmstadt](#)

## Lizenz

Dieses Werk bzw. Inhalt steht unter einer [Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Unported Lizenz](#). Autor: Christof Jost.



## Vorbemerkungen

Dieses Skript enthält sicher einige Fehler. Der Autor übernimmt keine Haftung für die Richtigkeit der Angaben. Informationen über Fehler, sonstige Verbesserungsvorschläge und Kritik bitte an [cjost,aatt@stk.tu-darmstadt.de](mailto:cjost,aatt@stk.tu-darmstadt.de) (statt „aatt“ schreiben Sie natürlich @). Dieses Skript kann den Unterricht am Studienkolleg nicht ersetzen. Grundsätzlich ist es auch kein offizielles Skript des Studienkollegs. Es gibt grob den Inhalt wieder, den der Autor in seinen Chemie-Kursen behandelt. Der von anderen Kolleginnen und Kollegen behandelte Stoff weicht davon ab. Somit können auch insbesondere Feststellungsprüfungen Themen beinhalten, die nicht in diesem Skript behandelt werden. Das Skript enthält in seiner elektronischen Form Verweise auf www-Seiten. Der Autor distanziert sich vorsorglich von diesen Seiten und erklärt lediglich, dass diese zum Zeitpunkt der Verlinkung frei von illegalen und anstößigen Inhalten waren.

Wichtige Definitionen, Modelle usw. sind in grau unterlegten Textboxen untergebracht. Kontrollfragen dienen Ihnen zur Kontrolle, ob Sie das Gelesene aufgenommen haben. Sie stehen in Textboxen und sind mit der Überschrift „Kontrollfragen“ gekennzeichnet. Kontrollfragen sind leicht und nicht auf dem Niveau einer Prüfung. Weiterführende Informationen zu einem bestimmten Thema sind in kleinerer Schrift in Textboxen gesetzt und mit der Überschrift „Exkurs“ gekennzeichnet. Die mit „Exkurs“ gekennzeichneten Boxen können überlesen werden, ohne das Verständnis des restlichen Texts zu gefährden.

## Sicherheit

Der Fluchtweg vom Chemiesaal ist über das Nord-Treppenhaus ins Freie. Zum Sammelpunkt gehen Sie um das Gebäude des Studienkollegs herum, am Haupteingang vorbei ca. 50 m vom Gebäude entfernt. Dort muss vom Dozenten die Anwesenheit kontrolliert werden. Taschen müssen bei einer Evakuierung des Saals stehen bleiben.

Im Chemiesaal befindet sich ein kleiner CO<sub>2</sub>-Feuerlöscher rechts neben der Tafel. Links neben dem Eingang befindet sich eine Löschdecke, die insbesondere zum Löschen brennender Personen geeignet ist. Über dem Eingang befindet sich eine Notdusche, die verwendet werden soll nach versehentlichem starkem Kontakt mit ätzenden oder giftigen Stoffen.

Das Rauchen, Essen und Trinken ist im Chemiesaal verboten!

Es werden im Chemieunterricht niemals Geschmacksproben von Stoffen vorgenommen.

Geruchsproben werden nur auf ausdrückliche Aufforderung durch den Dozenten und nach dessen Anweisung durchgeführt. Insbesondere wird bei einer Geruchsprobe niemals die Nase in ein Gefäß gehalten. Statt dessen wird das Gefäß in ausreichendem Abstand von der Nase gehalten und es wird mit der Hand gefächelt.

## **Inhaltsverzeichnis**

I. Grundlagen.....	3
1. Stoffe, Stoffeigenschaften, Aggregatzustände und Teilchenmodell.....	3
2. Reinstoffe und Gemische.....	6
3. Die chemische Reaktion.....	10
4. Das Rutherfordmodell.....	13
II. Quantitative Beziehungen.....	19
1. Reaktionsgleichungen und Stöchiometrie.....	19
2. Gasgesetze.....	25
3. Luft und Verbrennung.....	33
III. Der Aufbau der Atome.....	37
1. Radioaktivität.....	37
2. Kernkraft und Kernbindungsenergie.....	42
3. Das Schalenmodell.....	47
4. Das Orbitalmodell.....	48
5. Das Periodensystem.....	54
IV. Die chemische Bindung.....	59
1. Die Ionenbindung.....	59
2. Die metallische Bindung.....	65
3. Die Atombindung.....	66
4. Zwischenmolekulare Kräfte.....	74
V. Das chemische Gleichgewicht.....	77
1. Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.....	77
2. Das Massenwirkungsgesetz.....	80
3. Beeinflussung von chemischen Gleichgewichten: Das Prinzip von Le Chatelier.....	82
VI. Säuren und Basen.....	86
1. Saure und alkalische Lösungen.....	86
2. Der pH-Wert.....	88
VII. Elektrochemie.....	96
1. Oxidationszahlen und Redoxreaktionen.....	96
2. Elektrolyse und Faradaysche Gesetze.....	100
3. Galvanische Zellen.....	102
Anhang.....	108
Einheitenvorsätze.....	108
Griechisches Alphabet.....	109
Liste der erwähnten Wissenschaftler.....	112
Runden und Genauigkeit.....	116
Periodensystem der Elemente.....	118
Erläuterungen zum Periodensystem der Elemente.....	119
Literatur.....	120

# I. Grundlagen

## 1. Stoffe, Stoffeigenschaften, Aggregatzustände und Teilchenmodell

### Was ist Chemie?

Definition: Chemie

*Chemie* ist eine Naturwissenschaft, die sich mit den Stoffen und insbesondere mit den Stoffumwandlungen beschäftigt.

Viele Gegenstände des Alltags werden durch Angabe von Stoff und Form charakterisiert, z.B. der Glasstab, die Kupferplatte oder dergleichen. Nach obiger Definition beschäftigt sich die Chemie mit den Stoffen, aus denen die Gegenstände bestehen, also z.B. Glas oder Kupfer, während die Form der Gegenstände für die Chemie keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Die wichtigsten Hilfswissenschaften der Chemie sind die Mathematik und die Physik. Die Chemie selbst wiederum ist eine wichtige Hilfswissenschaft für die Biologie, die Medizin, die Pharmazie, die Geowissenschaften und, als Werkstoffkunde, für die Ingenieurwissenschaften.

Die Chemie wird unterteilt in Teilgebiete wie allgemeine Chemie, anorganische Chemie, organische Chemie, physikalische Chemie, theoretische Chemie und Kernchemie. Dieses Skript beschäftigt sich mit Aspekten dieser Teilgebiete mit Ausnahme der organischen Chemie und der theoretischen Chemie.

### Stoffeigenschaften

Stoffe unterscheidet man durch ihre Eigenschaften. Stoffeigenschaften sind z.B. Farbe, Geruch, Geschmack, Härte, Wärmeleitfähigkeit, elektrische Leitfähigkeit, magnetische Eigenschaften, Schmelztemperatur (bei einem bestimmten Druck), Siedetemperatur (bei einem bestimmten Druck), Dichte, Löslichkeit usw.

Von den meisten Stoffeigenschaften hat man eine unmittelbare Vorstellung. Die Dichte allerdings ist ein etwas abstrakterer Begriff, der daher an dieser Stelle exakt definiert werden soll: Die Dichte  $\rho$ <sup>1</sup> eines Stoffs ist definiert als Masse pro Volumen:

$$\rho = \frac{m}{V} . \text{ Üblich ist die Einheit } \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} , \text{ da sich damit für die meisten Stoffe im festen oder}$$

flüssigen Aggregatzustand günstige Zahlenwerte ergeben, z.B.,  $\rho$  (Blei) = 11,3 g/cm<sup>3</sup>,  
 $\rho$  (Eisen) = 7,9 g/cm<sup>3</sup>,  $\rho$  (Wasser) = 1,0 g/cm<sup>3</sup>.

Jeder Stoff hat eine für ihn charakteristische Kombination von Eigenschaften. Anders ausgedrückt: Zwei verschiedene Stoffe stimmen nie in allen Eigenschaften überein.

---

<sup>1</sup>Der griechische Buchstabe rho, siehe auch [griechische Buchstaben](#) im Anhang

Kontrollfragen:

Warum sind Masse und Aggregatzustand keine Stoffeigenschaften?

Wenn in der Technik leichte Metalle benötigt werden, z.B. für Felgen am Auto oder im Flugzeugbau, so verwendet man oft Magnesium (Dichte  $\rho$  (Magnesium) =  $1,7 \text{ g/cm}^3$ ), Aluminium ( $\rho$  (Aluminium) =  $2,7 \text{ g/cm}^3$ ) oder Titan ( $\rho$  (Titan) =  $4,5 \text{ g/cm}^3$ ). Diese drei Metalle sind optisch nur schwer voneinander zu unterscheiden, denn alle sind silbrig glänzend. Eine Felge aus einem dieser Metalle besitzt ein Volumen von  $2,3 \text{ dm}^3$ . Sie besitzt eine Masse von ca. 6200 g. Aus welchem Metall ist die Felge?

## Teilchenmodell und Aggregatzustand

Grundsätzlich sind zwei verschiedene Vorstellungen der Materie denkbar:

1. Alle Materie ist kontinuierlich. Das heißt, eine Portion eines bestimmten Stoffs kann beliebig oft geteilt werden. Die dabei entstehenden, beliebig kleinen Stoffportionen behalten stets die Eigenschaften des jeweiligen Stoffs. Ein solches Modell der Materie vertrat z.B. der griechische Philosoph [Aristoteles](#) (384 – 322 vor unserer Zeitrechnung) und die meisten europäischen Philosophen des Mittelalters, die sich auf ihn beriefen.
2. Alle Stoffe bestehen aus kleinsten Teilchen. Eine Stoffportion kann man nur solange teilen, bis diese kleinsten Teilchen vorliegen. Teilt man die kleinsten Teilchen, so verändern sich die Stoffeigenschaften. Es liegt also ein neuer Stoff vor.

Diese Idee wurde zuerst von dem griechischen Philosophen [Demokrit](#) (er lebte um das Jahr 450 vor unserer Zeitrechnung) vertreten.

Für die heutige Chemie hat sich die Modellvorstellung 2 von Demokrit als geeigneter erwiesen und wird daher ausschließlich verwendet: Das Teilchenmodell der Materie.

Grundannahmen des Teilchenmodells:

Alle Stoffe bestehen aus kleinsten Teilchen. Die kleinsten Teilchen eines Stoffes sind gleich. Die kleinsten Teilchen verschiedener Stoffe unterscheiden sich in ihrer Masse und ihrer Größe.

Die kleinsten Teilchen ziehen sich gegenseitig an.

Zwischen den Teilchen ist leerer Raum.

Die kleinsten Teilchen befinden sich in ständiger Bewegung.

Kontrollfrage:

Im Zusammenhang mit dem Teilchenmodell ist stets von den „*kleinsten* Teilchen“ die Rede. Die häufige Verwendung des Superlativs ist ein typisches Merkmal moderner Werbesprache. Oft ist der Superlativ gar nicht notwendig und seine ständige Verwendung zeugt von schlechtem Sprachstil. Ist der Superlativ beim Teilchenmodell notwendig oder könnte man genauso gut von „*kleinen* Teilchen“ sprechen?

Aggregatzustände

Stoffe können in verschiedenen Aggregatzuständen vorliegen: fest – flüssig – gasförmig. So kann z.B. Wasser als festes Eis, als flüssiges Wasser oder als gasförmiger Wasserdampf vorliegen. Dennoch handelt es sich in allen drei Fällen um denselben Stoff, nämlich Wasser.

#### Exkurs: Wasserdampf

Wasserdampf, also gasförmiges Wasser, ist nicht sichtbar und in geringen Mengen stets in der Luft anwesend. Der Nebel, den man über einem Topf mit kochendem Wasser erkennen kann, besteht statt dessen aus kleinen Tröpfchen flüssigen Wassers, die in Luft schweben. Diese Tröpfchen entstehen, wenn Wasserdampf in einiger Entfernung des Topfs abkühlt und dabei kondensiert.

In welchem Aggregatzustand ein Stoff vorliegt hängt von den Druck- und Temperaturbedingungen ab. Bei Normaldruck<sup>2</sup> schmilzt festes Wasser bei 0°C zu flüssigem Wasser, das wiederum bei 100°C zu gasförmigem Wasser verdampft. Einige Stoffe kommen bei Normaldruck nicht im flüssigen Aggregatzustand vor, z.B. Iod. Erhitzt man festes Iod, wo geht es direkt in den gasförmigen Aggregatzustand über. Diesen Vorgang nennt man *Sublimation*. Den umgekehrten Vorgang, bei dem ein gasförmiger Stoff beim Abkühlen direkt in den festen Aggregatzustand übergeht, nennt man *Resublimation*.

#### Exkurs: Trockeneis

Kohlendioxid ist ein bei üblichen Umgebungstemperaturen gasförmiger Stoff, der in kleinen Mengen in der Luft vorkommt (siehe auch [Abschnitt II.3](#)). Bei Abkühlung auf -78°C resublimiert Kohlendioxid zu einem weißen Festkörper, der aussieht wie Eis. Dieses „Trockeneis“ wird als Kühlmittel verwendet, z.B. zur Kühlung von Lebensmitteln auf Flugzeugen. Verglichen mit normalem Eis, also festem Wasser, hat es den Vorteil, dass bei Erwärmung keine Flüssigkeit entsteht, die das Kühlgut durchnässt, sondern nur – durch Sublimation – gasförmiges Kohlendioxid, das leicht entweichen kann.

Einen Überblick über die Aggregatzustandsänderungen gibt Abbildung 1:

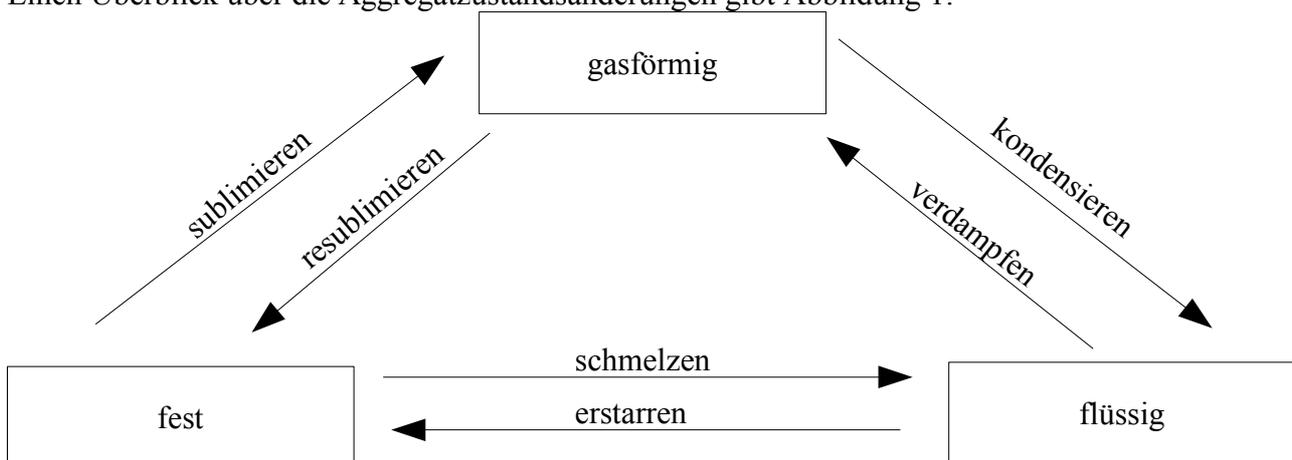


Abbildung 1: Aggregatzustände und ihre Übergänge

#### Exkurs: Konjugation des Verbs „schmelzen“

Bitte beachten Sie, dass „schmelzen“ ein starkes Verb ist: Präsens ich schmelze, du schmilzt, er/sie/es schmilzt, wir schmelzen, ihr schmelzt, sie schmelzen. Präteritum: ich schmolz, du schmolzest, er/sie/es schmolz, wir schmolzen, ihr schmolzt, sie schmolzen, Partizip Perfekt geschmolzen, das Perfekt und Plusquamperfekt wird, wie bei den anderen Verben aus Abbildung 1, mit den entsprechen Formen von „sein“ gebildet, also beispielsweise „das Eis ist geschmolzen“.

Das Konditional „ich schmölze, du schmölzest, er/sie/es schmölze, wir schmölzen, ihr schmölzdet, sie schmölzen“ klingt ein wenig putzig und dürfte in modernem Deutsch im Normalfall mit dem Indikativ Präsens oder dem „unechten“ Konjunktiv mit „würde“ vermieden werden. Sicherlich falsch ist jene Form, die sich bei [Donald Duck](#) findet („Ach, dass mein Herz doch schmülze wie eine saure Sülze!“).

<sup>2</sup> Üblicher Luftdruck auf der Erde. Die genaue Definition spielt hier keine Rolle und wird in [Abschnitt II.2](#) gegeben.

Exkurs: Verdunsten

Stellt man ein Gefäß mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit auf, so „verschwindet“ sein Inhalt scheinbar nach einiger Zeit. Er ist in den gasförmigen Aggregatzustand übergegangen. Ein solches langsames Verdampfen ohne Sieden (d.h. Gasblasenbildung in der Flüssigkeit) nennt man *verdunsten*.

Die Aggregatzustände lassen sich im [Teilchenmodell](#) interpretieren (siehe Tabelle 1):

<b>Aggregatzustand</b>	<b>Abstände der kleinsten Teilchen voneinander</b>	<b>Bewegung der kleinsten Teilchen zueinander</b>
<b>fest</b>	klein – die kleinsten Teilchen berühren einander	die kleinsten Teilchen behalten ihre Nachbarn
<b>flüssig</b>	klein – die kleinsten Teilchen berühren einander	die kleinsten Teilchen wechseln ständig ihre Nachbarn
<b>gasförmig</b>	groß – zwischen den kleinsten Teilchen ist viel leerer Raum	die kleinsten Teilchen wechseln ständig ihre Nachbarn

Tabelle 1: Aggregatzustände im Teilchenmodell

Beachten Sie, dass die kleinsten Teilchen gemäß der 4. Grundannahme des Teilchenmodells in ständiger Bewegung sind. Dies ist auch im festen Aggregatzustand der Fall, nur sind diese Bewegungen hier Schwingungen um einen festen Platz im Festkörper.

## 2. Reinstoffe und Gemische

### Homogene und heterogene Gemische

Definition: Reinstoff, Gemisch, Trennung eines Gemisches, Komponenten eines Gemisches

Ein *Reinstoff* besteht aus einer einzigen Art kleinster Teilchen, ein *Gemisch* aus mehreren Arten kleinster Teilchen. Gemische entstehen durch Mischen von Reinstoffen.

In der Natur liegen oftmals Gemische vor. Das *Trennen* eines Gemisches in seine *Komponenten*, also die Reinstoffe, die es aufbauen, wird zur Produktion von Reinstoffen benutzt.

Definition: heterogenes Gemisch

Gemische sind *heterogen*, wenn im Gemisch die Komponenten in größeren Verbänden zusammen bleiben, so dass man das Gemisch, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme eines Mikroskops, als solches erkennen kann.

Z.B. Granit, ein Stein, der z.B. für Bordsteine an den Straßenränder verwendet wird. Bei genauer Betrachtung sieht man, dass er aus Komponenten verschiedener Farbe besteht. Ein anderes Beispiel ist Milch. Bei Betrachtung unter einem Mikroskop kann man erkennen, dass Öltröpfchen im Wasser schwimmen.

Definition: homogenes Gemisch

Gemische sind *homogen*, wenn sie nicht heterogen sind, d.h. wenn die kleinsten Teilchen der Komponenten fein untereinander verteilt sind.

Ein homogenes Gemisch ist beispielsweise eine Kochsalzlösung. Auch unter dem Mikroskop lassen sich keine Kochsalzkristalle im Wasser erkennen.

Gemische kann man auch nach den Aggregatzustand ihrer Komponenten unterteilen. So erhält man eine Vielzahl von Gemischen, über die Tabelle 2 einen Überblick verschafft. Der Begriff „Lösung“ taucht in Tabelle 2 drei Mal auf. Allgemein kann man definieren: Eine Lösung ist ein homogenes Gemisch, an dem mindestens eine flüssige Komponente beteiligt ist.

e-DaF: [Wortschatz: Gehalt – enthalten](#).

Aggregatzustände	fest	flüssig	gasförmig
<b>fest</b>	<u>heterogen</u> : Gemenge Beispiel: Granit <u>homogen</u> : Legierung Beispiel: Stahl (Eisen + Kohlenstoff)	<u>heterogen</u> : Suspension Beispiel: Schwefel + Wasser <u>homogen</u> : Lösung Beispiel: Kochsalz + Wasser	<u>heterogen</u> : Rauch oder Aerosol Beispiel: „Staub“ in der Luft oder Rauch von einem Feuer
<b>flüssig</b>		<u>heterogen</u> : Emulsion Beispiel: Öl + Wasser <u>homogen</u> : Lösung Beispiel: Ethanol + Wasser	<u>heterogen</u> : Nebel oder Aerosol Beispiel: „Nebel“, also Wassertröpfchen in Luft <u>homogen</u> : Lösung Beispiel: Sauerstoff in Wasser
<b>gasförmig</b>			<u>homogen</u> : Gasgemisch Beispiel: Luft

Tabelle 2: Arten von Gemischen

Exkurs: Feste Lösungen

Eine Bedeutungserweiterung erfährt der Begriff „Lösung“, wenn man Legierungen als „feste Lösungen“ bezeichnet. Diese andere Bezeichnung für Legierungen weist darauf hin, dass man Legierungen herstellen kann, indem man die Komponenten flüssig mischt und anschließend abkühlt.

Exkurs: Schaum

Als weiteres Gemisch könnte man noch den Schaum angeben. Ein Schaum ist ein heterogenes Gemisch aus einem Gas und einem Feststoff (z.B. Styropor: Luft in Polystyrol) oder einem Gas und einer Flüssigkeit (z.B. Badeschaum). Ein Schaum besteht aus einzelnen Gasblasen in einer zusammenhängenden flüssigen oder festen „Phase“. Im Gegensatz dazu ist im Aerosol das mit Gas erfüllte Gebiet zusammenhängend, während Flüssigkeit oder Feststoff als einzelne Tröpfchen bzw. Teilchen darin schweben.

Es gibt keine homogenen Gemische eines Gases mit einem Festkörper, da ein Festkörper, dessen kleinste Teilchen einzeln in einem Gas verteilt werden, kein Festkörper mehr ist. Es gibt keine heterogenen Gemische von mehreren Gasen, da in einem Gas der Abstand zwischen den kleinsten Teilchen groß ist und diese ständig durch einander fliegen (siehe Tabelle 2), so dass sich mehrere Gase stets homogen mischen.

#### Exkurs: Emulgatoren

Eine Emulsion aus Wasser und Öl trennt sich recht schnell in eine Ölschicht auf dem Wasser. Ein Stoff, der das Entmischen einer Emulsion verhindert oder verzögert, nennt man *Emulgator*. Innerhalb des Körpers spielt der Stoff Lecithin als Emulgator eine große Rolle. Lecithin hält auch die Emulsion Milch stabil, außerdem wird beim Backen und Kochen das lecithinhaltige Eigelb zum Emulgieren verwendet. In der Lebensmittelindustrie werden auch künstlich erzeugte Emulgatoren verwendet. Ein einfaches Experiment kann man mit Speiseöl, Wasser und Spülmittel zu Hause durchführen: Eine gut durchgerührte Emulsion aus Wasser und Speiseöl entmischt sich langsamer, wenn man einige kräftige Spritzer Spülmittel zugesetzt hat. Spülmittel wirkt als Emulgator.

- Versuch:** Mischen von Ethanol und Wasser  
**Durchführung:** Zwei Messzylinder werden mit je<sup>3</sup> 50 mL Ethanol bzw.<sup>4</sup> 50 mL Wasser gefüllt. Die beiden Flüssigkeiten werden in einen 100-mL-Messzylinder zusammen geschüttet.
- Beobachtung:** Durch Mischen von 50 mL Ethanol mit 50 mL Wasser erhält man statt den erwarteten 100 mL nur 97 mL Gemisch.
- Erklärung:** Die kleinsten Teilchen von Ethanol und Wasser sind unterschiedlich groß. Daher können die kleineren die Zwischenräume zwischen den größeren ausfüllen. Denselben Effekt im makroskopischen Größen kann man beobachten, wenn man 50 mL Erbsen mit 50 mL feinkörnigem Zucker mischt.

#### Exkurs: Ablesen eines Messzylinders

Man beachte, dass die Skalen an Messzylindern so kalibriert (eingestellt) sind, dass an der Unterkante der gekrümmten Wasseroberfläche das Volumen abgelesen wird. Der in Abbildung 2 abgebildete Messzylinder beispielsweise ist mit 12 mL Flüssigkeit gefüllt, *nicht* mit 13 mL.

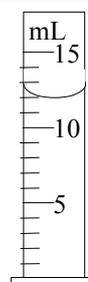


Abbildung 2: Ein Messzylinder

## Versuchsprotokolle

Ein Versuchsprotokoll sollte im Präsens verfasst werden. Dadurch wird betont, dass der Versuch jederzeit von neuem durchgeführt werden kann und dabei im wesentlichen in derselben Art und Weise abläuft und daher dieselben, dauerhaft gültigen Erkenntnisse liefert. Um dies zu unterstreichen, sollte auch nicht in der 1. Person (ich/wir) gesprochen werden, sondern am besten im Passiv, also nicht „ich fülle einen Messzylinder“, sondern „ein Messzylinder wird gefüllt“. Wenn Ihnen das Passiv (noch) zu schwer ist, können Sie notfalls „man“ verwenden (man füllt den Messzylinder“). [e-DaF: Passiv/Partizip 2.](#)

Ein Versuchsprotokoll soll die Teile Durchführung, Beobachtung und Erklärung enthalten. Die Durchführung muss so beschrieben sein, dass der Versuch jederzeit vom Leser problemlos selbst durchgeführt werden könnte. Gegebenenfalls kann eine Skizze dazu beitragen. Um den Teil „Durchführung“ kurz zu halten, darf beim Leser normalerweise Sachkenntnis vorausgesetzt werden und es dürfen Fachbegriffe, insbesondere Namen der benutzten Geräte, verwendet werden.

Die Beobachtung beschränkt sich auf Dinge, die mit den Sinnen, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von Geräten (z.B. Mikroskop, Kamera, Mikrophon...), wahrgenommen werden. In der Erklärung werden die Beobachtungen anschließend unter Zuhilfenahme von Vorwissen und Modellvorstellungen erklärt. Im obigen Versuchsprotokoll spielt insbesondere das [Teilchenmodell](#) eine große Rolle bei der Erklärung. Ein Vermischen von Beobachtung und Erklärung ist oft Ursache für die Fehlinterpretation von Versuchen und muss daher vermieden werden.

<sup>3</sup> „je“ bedeutet 50 mL Spiritus *und* 50 mL Wasser, *nicht* also insgesamt 50 mL der Flüssigkeiten.

<sup>4</sup> übliche Abkürzung für „beziehungsweise“

## Trennung von Gemischen

Gemische können mittels physikalischer Methoden in ihre Komponenten mehr oder minder vollständig getrennt werden:

Eine Suspension aus Sand und Wasser könnte man z.B. durch *Filtrieren* trennen. Dabei werden die unterschiedlichen Teilchengrößen von Wasser und Sand ausgenutzt. Beachten Sie, dass beim Sand mit „Teilchen“ hier nicht die „kleinsten Teilchen“ gemeint sind, sondern Sandkörner. Ein Sandkorn besteht aus sehr viel „kleinsten Sandteilchen“. Würden die kleinsten Teilchen eines Feststoffs einzeln in einer Flüssigkeit vorliegen, so würde es sich nicht um eine Suspension, sondern um eine Lösung handeln. Eine Lösung kann nicht durch Filtrieren getrennt werden. Wer es nicht glaubt, der soll zu Hause eine Kochsalzlösung herstellen und durch einen Kaffeefilter filtrieren. Es ist dann zu beobachten, ob das filtrierte Wasser noch salzig schmeckt und ob im Filterpapier Salz zurück bleibt.

- Eine Suspension aus Sand und Wasser könnte man auch durch *Sedimentieren und Dekantieren* trennen. Man lässt den Sand absetzen und gießt das Wasser darüber ab. Diese Trennmethode nutzt die unterschiedlichen Dichten der beiden Stoffe aus.
- Aus einem Gemenge aus Nägeln und Sägespänen<sup>5</sup> könnte man durch *Schwimmtrennung* die Komponenten erhalten: Das Gemenge wird in Wasser gegeben, die Sägespäne schwimmen und können abgeschöpft werden, die Nägel gehen unter. Dieses Trennverfahren nutzt die unterschiedliche Dichte der Komponenten.
- Ein Gemenge aus Nägeln und Sägespänen könnte auch durch *Sieben* getrennt werden. Hier werden, ähnlich wie beim Filtrieren, die unterschiedlichen Teilchengrößen genutzt.
- Das Gemenge aus Nägeln und Sägespänen könnte auch durch *magnetische Trennung* unter Ausnutzung der unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften der Komponenten getrennt werden. Dieses Trennverfahren wird auch angewendet, um eisenhaltige Dosen zur Wiederverwertung aus Hausmüll abzutrennen.
- Eine Emulsion aus Öl und Wasser könnte man durch *Abscheiden*, z.B. im Scheidetrichter, trennen. Dabei nutzt man die unterschiedlichen Dichten der Komponenten.
- Tinten und Filzstiftfarben sind oft Gemische verschiedener Farbstoffe. Sie können durch *Papierchromatographie* aufgetrennt werden. Eine einfache Papierchromatographie kann man mit einem Streifen Papiertaschentuch als Träger und Wasser als Laufmittel durchführen. Man bringt einen Farbpunkt auf den Streifen Papiertaschentuch auf und hängt diesen dann in ein Gefäß mit Wasser, so dass der Farbpunkt sich oberhalb der Wasseroberfläche befindet. Das Papiertaschentuch saugt sich dann voll, wobei der Farbpunkt verwischt wird und dabei in mehrere Farben aufspaltet. Das Trennprinzip beruht auf der unterschiedlich starken Adsorption (Anhaftung) der Farbstoffe an das Papier. Der Begriff „Chromatographie“ leitet sich vom griechischen „Chromos“ für „Farbe“ ab, er hat aber eine Bedeutungserweiterung erfahren und bezeichnet nicht mehr nur Auftrennungen von Farbstoffgemischen. Von Chromatographie spricht man nun immer, wenn ein zu trennendes Gemisch auf einem Träger aufgebracht wird und aufgrund unterschiedlicher Adsorption durch ein Laufmittel unterschiedlich gut „mitgenommen“ wird. Die Chromatographie dient nicht dazu, eine Komponente des Gemischs in großen Mengen als Reinstoff zu gewinnen, sondern der Analyse eines Gemischs, also der Untersuchung dessen Zusammensetzung.
- Wäsche wird in der Waschmaschine beim Schleudern von Wasser getrennt. In der Chemie heißt dieses Trennverfahren *Zentrifugieren*. Hier wird, wie beim Filtrieren oder Sieben, die unterschiedliche Teilchengröße als Trennprinzip benutzt. Anderen Varianten des Zentrifugierens liegen andere Trennprinzipien zugrunde.
- Um aus einer Salzlösung, z.B. Meerwasser, Salz zu gewinnen, kann man sie *eindampfen*. Dabei wird die Lösung zum Sieden gebracht, wobei das Wasser verdunstet und das Salz schließlich zurück bleibt. Trennprinzip sind die unterschiedlichen Siedetemperaturen der Komponenten.
- Will man aus einer Lösung auch die leichter flüchtige Komponente (d.h. diejenige mit der niedrigeren Siedetemperatur) als Reinstoff erhalten, aus einer Salzlösung z.B. das Wasser, so

---

5 Sägespäne sind die kleinen Holzstückchen, die beim Sägen von Holz entstehen.

muss man eine *Destillation* durchführen. Wie beim Eindampfen beruht das Trennprinzip auf den unterschiedlichen Siedetemperaturen der Komponenten. Der Unterschied zum Eindampfen liegt darin, dass die verdampfte, leichter flüchtige Komponente aufgefangen und in einem Kühler abgekühlt wird, sodass sie kondensiert und als so genanntes *Destillat* aufgefangen werden kann. Eine typische Anwendung ist das destillieren von Wein, einem Gemisch von Wasser, Ethanol („Alkohol“) und diversen Farb- und Aromastoffen zu „Weinbrand“. Der Weinbrand ist dabei das Destillat. Er besteht zu einem viel höheren Anteil aus Ethanol als der Wein, da Ethanol niedriger siedet als Wasser. Außerdem gehen einige der Aromastoffe ins Destillat über. Eine vollständige Trennung von Ethanol und Wasser ist aber durch Destillation nicht möglich. Die industriell<sup>6</sup> wichtigste Anwendung der Destillation ist die Trennung von Erdöl in einer Raffinerie in Kerosin, Benzin, leichtes Heizöl, schweres Heizöl und Asphalt. Erdöl ist ein Gemisch von sehr vielen Komponenten. Die daraus gewonnenen Stoffe wie z.B. Benzin sind keine Reinstoffe, sondern selbst Gemische, aber von Stoffen mit ähnlichen Eigenschaften.

Außer den genannten gibt es eine Vielzahl weiterer Trennverfahren. Insbesondere gibt es von allen Trennverfahren etliche Varianten und es kommen industriell auch oft raffinierte Kombination von Trennverfahren zum Einsatz.

Kontrollfragen:

Welche Komponente erhält man beim Destillieren einer Kochsalzlösung als Destillat? Warum?

Erklären Sie drei der genannten Trennverfahren in Ihren eigenen Worten. Welches sind jeweils die Trennprinzipien?

### **3. Die chemische Reaktion**

#### **Definition der chemischen Reaktion**

Versuch: Erhitzen von Kupfer und Schwefel

Durchführung: Ein Stück Kupferblech und ein Spatel voll Schwefelpulver werden in ein Reagenzglas gegeben und über dem Gasbrenner erhitzt.

Beobachtung: Der Schwefel wird flüssig. Dann glüht das Kupferblech auf. Zurück bleibt ein blauschwarzer, spröder Feststoff.

Erklärung: Es ist ein neuer Stoff entstanden. Die ursprünglichen Stoffe Kupfer und Schwefel sind dabei verschwunden. Dass es sich um einen neuen Stoff handeln muss, folgt aus den Eigenschaften: z.B. ist keiner der Ausgangsstoffe<sup>7</sup> blauschwarz, auch kann diese Farbe nicht durch Mischen des rötlich-glänzenden Kupfers mit dem gelben Schwefel erzeugt werden.

Es hat eine *chemische Reaktion* von Kupfer und Schwefel zu einem neuen Stoff stattgefunden. Der neue Stoff heißt Kupfersulfid, genauer blaues Kupfersulfid oder Kupfer(I)-sulfid.

---

<sup>6</sup> in der Industrie

<sup>7</sup> Die Ausgangsstoffe sind die Stoffe, mit denen man beginnt, hier also Kupfer und Schwefel.

Definition: Chemische Reaktion, Edukte, Produkte

Eine *chemische Reaktion* ist ein Vorgang, bei dem neue Stoffe entstehen, während gleichzeitig die Ausgangsstoffe verschwinden. Die neu entstandenen Stoffe nennt man *Produkte*, die Ausgangsstoffe *Edukte*.

## Energie und chemische Reaktion

Definition: Aktivierungsenergie

Oft müssen die Edukte wie im obigen Beispiel erhitzt werden, um eine chemische Reaktion in Gang zu setzen. Man sagt, es muss *Aktivierungsenergie* zugeführt werden. Außer in Form von Wärme kann diese Aktivierungsenergie auch in anderer Form zugeführt werden, z.B. als Licht oder Elektrizität.

Definition: exotherme und endotherme Reaktionen

Unabhängig davon, dass eine Reaktion durch Zuführen von Aktivierungsenergie in Gang gesetzt wird, kann durch eine Reaktion Wärme an die Umgebung abgegeben werden, in diesem Fall spricht man von einer *exothermen Reaktion*, oder es kann Wärme verbraucht werden, dann spricht man von einer *endothermen Reaktion*.

Die Beispielreaktion von Kupfer und Schwefel zu Kupfersulfid ist – obwohl man Aktivierungsenergie benötigt – eine exotherme Reaktion. Dies kann man daran erkennen, dass die Reaktion, nachdem sie einmal in Gang gesetzt ist, weiterläuft, auch wenn man das Reagenzglas aus der Brennerflamme nimmt, da die bei der Reaktion frei werdende Wärme die noch vorhandenen Edukte *aktiviert*. Ein Beispiel aus dem Alltag für eine exotherme Reaktion ist ein Grillfeuer: Hier findet eine Reaktion zwischen dem Holz und Sauerstoff, einem Bestandteil der Luft statt, wobei als Produkte Asche und diverse Gase, vor allem Kohlendioxid, entstehen. Obwohl man das Feuer anzünden, also aktivieren muss, wird letztlich Wärme frei.

Das Grillen des Fleisches dagegen ist eine endotherme Reaktion: Das rohe, rote Fleisch wird braun, was anzeigt, dass neue Stoffe entstehen unter Verschwinden der Ausgangsstoffe, also eine chemische Reaktion stattfindet. Diese Reaktion stoppt aber, sobald man das Fleisch vom Feuer nimmt, also die Wärmezufuhr unterbricht.

Definition: Enthalpie

Wenn eine exotherme Reaktion stattfindet, so kann man sich vorstellen, dass die bei der Reaktion frei gewordene Wärme zunächst in den Edukten steckt, bei der Reaktion von Kupfer und Schwefel zu Kupfersulfid also in dem Gemisch aus Kupfer und Schwefel. Die Wärmemenge, die in einem Stoff steckt, nennt man *Enthalpie*. Das Formelzeichen für die Enthalpie ist  $H$ . Bei der Reaktion wird nun Wärme an die Umgebung abgegeben. Daher „enthalten“ das Produkt oder die Produkte der Reaktion, in diesem Fall also das Kupfersulfid, nur noch eine geringere Wärmemenge oder Enthalpie. Berechnet man den Enthalpieunterschied  $\Delta H = H(\text{Produkte}) - H(\text{Edukte})$  der Reaktion, so ergibt sich ein negativer Wert. Man schreibt dafür  $\Delta H = -$ . Bei einer endothermen Reaktion dagegen steckt in den Produkten mehr Enthalpie als in den Edukten und es ergibt sich  $\Delta H = +$ . Die Enthalpie ist eine Form der Energie und wird dementsprechend in der Einheit J (Joule, nach [James Prescott Joule](#), 1818 – 1889) gemessen. In diesem Zusammenhang sei auf den Physikunterricht des 2. Semesters verwiesen.

Die Enthalpieumsätze einer chemischen Reaktion können in *Energiediagrammen* dargestellt werden. Dabei wird auf der waagrechten Achse der Reaktionsverlauf, im Prinzip also die Zeit, die die Reaktion beansprucht, aufgetragen, auf der senkrechten Achse die Enthalpie H. Zu Anfang liegen die Edukte vor, diese werden also links eingetragen. Zum Schluss liegen die Produkte vor, die daher rechts eingetragen werden. Bei einer exothermen Reaktion sind die Edukte reicher an Enthalpie als die Produkte, da während der Reaktion Wärme an die Umgebung abgegeben wird. Deswegen liegen die Edukte höher als die Produkte (siehe Abbildung 3a). Der Enthalpieunterschied  $\Delta H$  ist daher negativ, symbolisiert durch den Pfeil nach unten. Bei einer endothermen Reaktion (siehe Abbildung 3b) dagegen sind die Produkte reicher an Enthalpie als die Edukte, da die Stoffe während der Reaktion Wärmeenergie aufnehmen. Die Produkte sind daher höher als die Edukte eingetragen. Der Enthalpieunterschied  $\Delta H$  ist daher positiv, symbolisiert durch einen Pfeil nach oben. Die Aktivierungsenergie ist jeweils die Enthalpiedifferenz zwischen dem höchsten Punkt der Kurve und den Edukten. Sie kann unterschiedlich groß sein, eventuell auch sehr klein bei einer Reaktion, die fast von selbst in Gang kommt, niemals aber negativ.

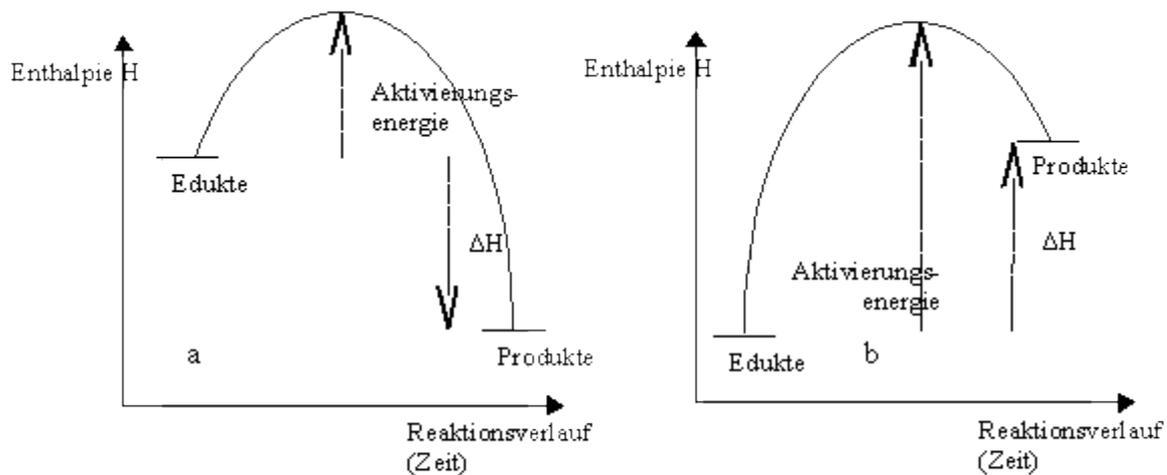
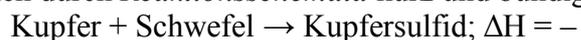


Abbildung 3: Energiediagramme

Reaktionen können durch *Reaktionsschemata* kurz und bündig dargestellt werden, z.B.



Gelesen: Kupfer und Schwefel reagieren zu Kupfersulfid in einer exothermen Reaktion.

Chemische Reaktionen sind prinzipiell umkehrbar. Eine Reaktion, der Umkehrung leicht zu zeigen ist, ist die Reaktion von blauem Kupfersulfat-Hydrat zu Kupfersulfat und Wasser. Um die Reaktion durchzuführen, muss man ständig stark erhitzen, was den endothermen Charakter der Reaktion verrät.



Das entstehende Kupfersulfat ist ein hellgrauer Stoff mit nur leichtem bläulichen Einschlag. Das entstehende Wasser entweicht teilweise als Wasserdampf, teilweise kondensiert es als flüssiges Wasser an kälteren Teilen des Reagenzglases. Gibt man nun zu dem entstandenen Kupfersulfat wiederum Wasser, so entsteht wieder Kupfersulfat-Hydrat. Die Aktivierungsenergie ist sehr niedrig, da die Reaktion bei Raumtemperatur ohne Energiezufuhr in Gang kommt. Eine starke Erwärmung des Reagenzglases zeigt den exothermen Charakter der Reaktion an.



## Unmöglichkeit der Erzeugung von Energie „aus dem Nichts“

Bei allen Paaren von Umkehrreaktionen ist stets eine Reaktion exotherm, die andere endotherm. Misst man die Enthalpieumsätze, so findet man, dass diese sogar betragsmäßig gleich sind, nur eben unterschiedliche Vorzeichen besitzen. Es ist also nicht möglich, durch das Durchführen einer Reaktion und das anschließende Durchführen der Umkehrreaktion Energie zu gewinnen.

Energiegewinnung durch chemische Reaktionen, z.B. das Verbrennen von Kohle oder Öl, ist also – leider – eine Einbahnstraße: Die Edukte, von denen es nur eine begrenzte Menge gibt, werden immer weniger, statt dessen werden z.T. unerwünschte Produkte, z.B. Kohlendioxid immer mehr. Die jeweiligen Rückreaktionen, die z.B. die Rückgewinnung von Kohle ermöglichen und das unerwünschte Kohlendioxid beseitigen würden, sind zwar theoretisch durchführbar. Man müsste aber dafür genau die Energie wieder investieren, die man für andere Zwecke (Stromerzeugung, Heizung, Fortbewegen eines Fahrzeugs...) nutzen wollte.

## 4. Das Rutherfordmodell

### Ladung

Die kleinsten Teilchen von Stoffen können sehr verschieden sein. Bei einigen Stoffen, z.B. Gold oder Eisen, sind die kleinsten Teilchen sogenannte *Atome*. Goldatome sind natürlich anders als Eisenatome, sind aber prinzipiell genauso aufgebaut. Die kleinsten Teilchen von Wasser dagegen sind *Moleküle*. Sie unterscheiden sich prinzipiell von Atomen, ein Molekül ist nämlich aus mehreren Atomen aufgebaut (näheres in [Kapitel 4, Abschnitt 3](#)). Generell gilt: Die kleinsten Teilchen eines Stoffs sind entweder aus Atomen aufgebaut oder sind selbst Atome<sup>8</sup>. Atome sind daher von zentralem Interesse. Der Aufbau der Atome wird in diesem Abschnitt untersucht.

Reibt man einen Stift aus Kunststoff in den Haaren, so kann dieser Stift anschließend kleine Papierstücke anziehen. Man sagt, der Stift ist nun *elektrisch geladen*. Man kann zeigen, dass es zwei Arten elektrischer Ladung gibt. Man spricht von *positiver* und *negativer* elektrischer Ladung. Die Einheit der elektrischen Ladung ist Coulomb, C (nach [Charles Augustin de Coulomb](#), 1736 – 1806).

Positive und negative Ladungen (gleichen Betrags) heben sich gegenseitig auf<sup>9</sup>.

Gleichnamig geladene Körper (also zwei positiv geladene Körper oder zwei negativ geladene Körper) stoßen sich ab.

Ungleichnamig geladene Körper (also ein positiv und ein negativ geladener Körper) ziehen sich an.

Elektrische Ladung kann weder erzeugt noch vernichtet werden. Man sagt auch, Ladung ist eine *Erhaltungsgroße*. Beim Reiben des Stifts in den Haaren wird der Stift negativ, die Haare positiv geladen. Insgesamt ist keine Ladung erzeugt worden.

Exkurs: Ethymologie des Wortes „Elektrizität“

Die elektrische Ladung wurde schon vor einigen Tausend Jahren entdeckt. Da es damals noch keine Stifte aus Kunststoff gab, rieb man Bernstein<sup>10</sup> an den Haaren. Bernstein ist ein beliebter Schmuckstein. Bernstein besteht aus verhärtetem Baumharz und ist somit eigentlich gar kein Stein. Das griechische Wort für Bernstein lautet „elektron“. Davon leiten sich die Worte Elektrizität, elektrisch usw. ab.

<sup>8</sup> Bei den Ionenverbindungen (siehe Kapitel IV, Abschnitt ) muss diese Aussage allerdings etwas relativiert werden.

<sup>9</sup> sich gegenseitig aufheben: gegenseitig neutralisieren; Beispiel: Die resultierende Kraft zweier Kräfte mit gleichem Betrag und gleichem Angriffspunkt, aber entgegengesetzter Richtung ist null; die beiden Kräfte *heben sich gegenseitig auf*.

<sup>10</sup> engl. amber, französisch ambre jaune

## Der Rutherfordversuch

Im Jahre 1911 führte [Ernest Rutherford](#) (1871 – 1937) einen wichtigen Versuch zum Aufbau der Atome durch: Er beschoss eine dünne Folie aus Gold mit  $\alpha$ -Teilchen. Die Dicke der Folie betrug weniger als 1/100 mm. Eine solche Goldfolie sieht dennoch massiv aus und ist absolut undurchsichtig.  $\alpha$ -Teilchen sind positiv geladene Teilchen, die nur etwa 1/50 der Masse eines Goldatoms besitzen.  $\alpha$ -Teilchen werden von manchen Stoffen, beispielsweise uranhaltigem Gestein, permanent ausgesendet. Mit einem Szintillationsschirm beobachtete Rutherford, wo die  $\alpha$ -Teilchen einschlagen. Ein Szintillationsschirm ist ein Schirm, ähnlich einem (alten) Fernsehbildschirm, auf dem der Einschlag eines  $\alpha$ -Teilchens einen kleinen Lichtblitz auslöst.

Exkurs: Warum Gold?

Warum nahm Rutherford für seinen Versuch Goldfolie und nicht z.B. billige Alufolie? Hatte er zu viel Geld? Reines Gold ist sehr weich und kann daher leicht zu sehr dünnen Folien verarbeitet werden. Die Alufolie, die Sie im Supermarkt kaufen können, um Ihr Pausenbrot einzupacken, ist zu dick für den Rutherford-Versuch. Sehr dünne Alufolie herzustellen ist schwer, da reines Aluminium viel härter ist als reines Gold. Wenn Sie von Goldschmuck den Eindruck haben, dass Gold hart wäre, so liegt das daran, dass Goldschmuck nie aus reinem Gold gemacht wird, sondern aus Legierungen, die normalerweise höchstens zu 75% aus Gold bestehen. Später, als es gelang auch aus härteren Metallen dünne Folien herzustellen, wurde der Rutherford-Versuch auch mit diesen Metallen durchgeführt. Der Versuch liefert dabei ähnliche Ergebnisse.

Rutherford machte folgende Beobachtungen:

1. Die meisten  $\alpha$ -Teilchen fliegen ohne Ablenkung durch die Goldfolie durch. Die Goldfolie wird dabei nicht beschädigt, d.h. es entstehen keine Einschusslöcher.
2. Einige  $\alpha$ -Teilchen werden seitlich abgelenkt.
3. Einige wenige  $\alpha$ -Teilchen werden reflektiert.

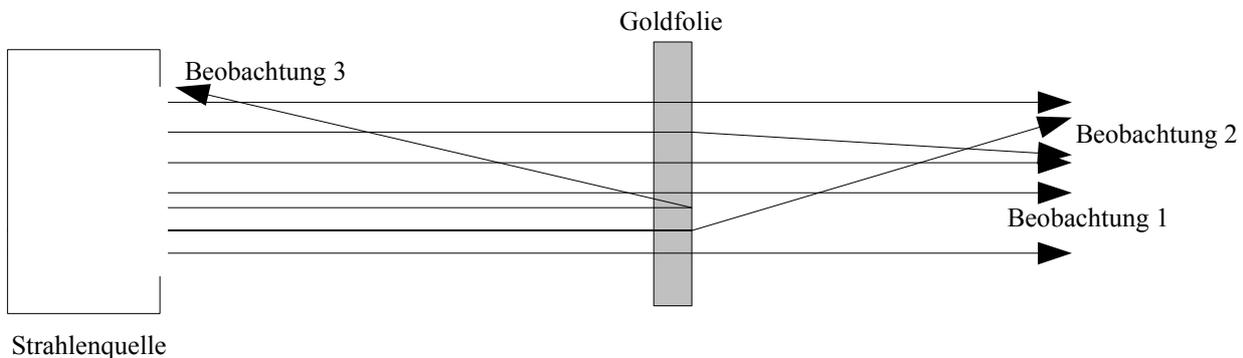


Abbildung 4: Schema des Rutherfordversuchs

Rutherford deutete seine Beobachtungen:

1. Aus der 1. Beobachtung schloss er, dass in den Atomen viel leerer Raum ist. (Beachten Sie die Präposition: *in* den Atomen, nicht zwischen den Atomen!) Offenbar sind die Atome eines Stoffs aus noch kleineren Teilchen aufgebaut. Diese nennt man *Elementarteilchen*. Beachten Sie, dass diese Elementarteilchen aber nicht die kleinsten Teilchen des Stoffs sind. Zerlegt man kleinste Teilchen von Gold, also Goldatome, in ihre Elementarteilchen, so hört das Gold auf, Gold zu sein, d.h. es hat nicht mehr die Stoffeigenschaften von Gold.
2. Aus der 2. Beobachtung schloss er, dass es in den Atomen Elementarteilchen gibt, welche die positiv geladenen  $\alpha$ -Teilchen ablenken. Die Elementarteilchen sind also geladen. Da die Atome insgesamt elektrisch neutral sind, muss es genauso viel negative wie positive Ladung in den Atomen geben. Es muss also positiv geladene und negativ geladene Elementarteilchen geben. Beachten Sie, dass aus der 2. Beobachtung nicht hervorgeht, ob

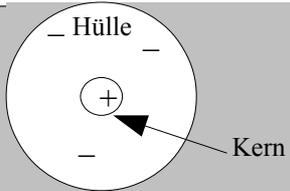
die Ablenkung der  $\alpha$ -Teilchen durch Abstoßung an positiv geladenen Elementarteilchen oder durch Anziehung von negativ geladenen Elementarteilchen hervorgerufen wird.

3. Aus der 3. Beobachtung schloss Rutherford, dass die positiv geladenen Elementarteilchen schwer sind. Würde nämlich ein positiv geladenes  $\alpha$ -Teilchen ein schweres, negativ geladenes Elementarteilchen treffen, so würde es „kleben bleiben“, da sich ungleichnamige Ladungen gegenseitig anziehen. Würde ein  $\alpha$ -Teilchen ein positiv geladenes Elementarteilchen treffen, das sehr leicht ist, so würde ebenfalls keine Reflexion auftreten, sondern das  $\alpha$ -Teilchen würde das leichte Teilchen „mitnehmen“, wie wenn Sie eine große, schwere Bleikugel auf einen leichten Tischtennisball werfen.

[e-DaF: Kausale Verbindung.](#)

[e-DaF: Konjunktiv II.](#)

## Rutherfordmodell

<p>Rutherfordmodell</p> <p>Somit ergibt sich aus dem Rutherford-Versuch folgendes Bild vom Aufbau der Atome:          Atome besitzen einen kleinen, aber schweren <i>Atomkern</i>, der positiv geladen ist. Um den Kern befinden sich leichte, negativ geladene Teilchen. Den Bereich, in dem sich diese aufhalten, nennt man <i>Atomhülle</i><sup>11</sup>.</p>	 <p>Abbildung 5: Ein Atom im Rutherfordmodell</p>
--	--

Im Atomkern sitzt mehr als 99,9% der Masse des Atoms. Durch quantitative Auswertung des Rutherfordversuchs kann man feststellen, dass der Kern aber nur etwa 1/100000 des Durchmessers des Atoms besitzt. (Ein kleines Atom hat einen Durchmesser von etwa  $10^{-10}$  m, ein Atomkern von  $10^{-15}$  m). Die Darstellung in Abbildung 5 ist somit nicht maßstäblich: Zeichnet man einen Atomkern mit dem Durchmesser 5 mm, so müsste das gesamte Atom mit einem Durchmesser von 500 m gezeichnet werden. Leider ist das Blatt Papier vor Ihnen nicht groß genug.

Die Deutung des Rutherford-Versuchs mit diesem Modell sieht dann so aus: Die Goldfolie besteht aus Goldatomen. Die Flugbahn eines  $\alpha$ -Teilchens hängt davon ab, ob das  $\alpha$ -Teilchen weit von Atomkernen entfernt durch die Folie fliegt ((1), keine Ablenkung), nah an einem Kern vorbei fliegt ((2), Ablenkung) oder einen Kern trifft ((3), Reflexion) (siehe Abbildung 6).

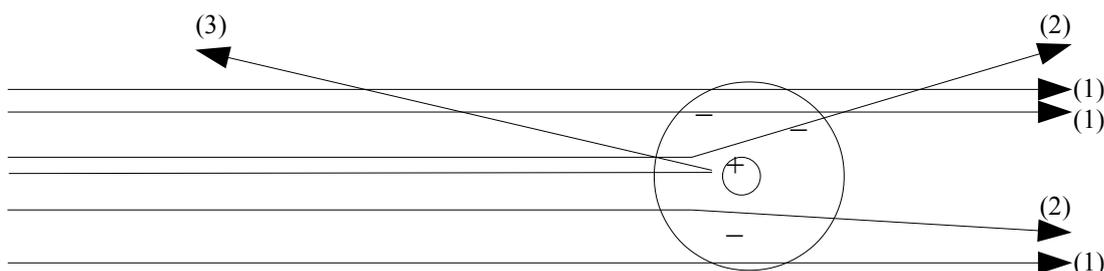


Abbildung 6: Vorgänge beim Rutherfordversuch

## Elementarteilchen

Weitere Versuche geben Auskunft über die *Elementarteilchen*, die alle Atome aufbauen. Es handelt sich um drei Arten von Teilchen, die sich in Masse und Ladung unterscheiden. Da sich

<sup>11</sup> Bitte schlagen Sie in einem zweisprachigen Wörterbuch nach, was „Hülle“ in Ihrer Muttersprache heißt. Schlagen Sie dann außerdem noch die Wörter „Hölle“ und „Höhle“ nach und machen Sie sich klar, dass Sie diese drei Worte gut auseinander halten sollten, da Sie sonst entweder nicht verstanden werden oder aber Anlass zu Gelächter geben.

experimentell zeigen lässt, dass alle in der Natur auftretenden Ladungsportionen Vielfache der Ladung  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$  sind, heißt diese spezielle Ladung Elementarladung. Sie wird mit dem Buchstaben  $e$  bezeichnet.

Teilchen	Symbol	Masse	Ladung
Proton	$p^+$	$1,6726 \cdot 10^{-27} \text{kg} \approx 1 \text{ u}$	$+1,602 \cdot 10^{-19} \text{C} = +1 e$
Neutron	$n$	$1,6749 \cdot 10^{-27} \text{kg} \approx 1 \text{ u}$	0
Elektron	$e^-$	$9,11 \cdot 10^{-31} \text{kg}$	$-1,602 \cdot 10^{-19} \text{C} = -1 e$

Tabelle 3: Elementarteilchen

Atomkerne bestehen aus den schweren Teilchen Protonen und Neutronen. Man bezeichnet daher Protonen und Neutronen auch als *Nukleonen*, was soviel bedeutet wie „Kernbausteine“. Die Atomhüllen beinhalten Elektronen, weshalb man statt Atomhülle auch oft *Elektronenhülle* sagt. Da Atome insgesamt elektrisch neutral sind, haben alle Atome gleich viele Elektronen wie Protonen, da diese Teilchen denselben Betrag der Ladung, aber mit unterschiedlichem Vorzeichen besitzen, während Neutronen ungeladen sind.

### Kern-Hülle-Modell

Definition: Kernladungszahl und Massenzahl

Die Anzahl der Protonen eines Atoms heißt *Kernladungszahl*  $Z$ , da diese Zahl die Ladung des Atomkerns in Elementarladungen angibt. Die Masse eines Atoms hängt vorwiegend von der Anzahl der schweren Nukleonen (also Protonen und Neutronen) ab. Protonen und Neutronen sind fast gleich schwer. Dies legt nahe, die Masse eines Atoms durch die Gesamtzahl der Nukleonen anzugeben. Die Gesamtzahl der Nukleonen nennt man *Massenzahl*  $A$ . Statt Massenzahl wird auch der Begriff *Nukleonenzahl* benutzt. Dieser Begriff trifft die Bedeutung genauer, ist aber trotzdem weniger üblich.

Kontrollfrage:

Wie kann man bei gegebener Kernladungszahl  $Z$  und gegebener Massenzahl  $A$  eines bestimmten Atoms die Anzahl der Neutronen im Kern dieses Atoms berechnen?

Definition: Element, Nuklide, Isotope, Isobare

Reagieren Stoffe miteinander, so reagieren eigentlich nur die Elektronenhüllen miteinander. Die tief im inneren der Atome liegenden Kerne spielen keine Rolle. Daher werden die chemischen Eigenschaften eines Atoms allein durch seine Anzahl an Elektronen bestimmt. Da jedes Atom aber gleich viele Elektronen wie Protonen besitzt, kann man genauso gut sagen, die chemischen Eigenschaften eines Atoms werden durch seine Anzahl an Protonen bestimmt, also durch die Ordnungszahl  $Z$ . Atome mit gleicher Anzahl an Protonen und damit gleichen chemischen Eigenschaften werden zu einer Atomsorte zusammen gefasst. Statt Atomsorte sagt man *Element*. Elemente haben Namen. Es sind zur Zeit 112 Elemente bekannt. Zur kurzen Schreibweise werden Elemente durch Elementsymbole dargestellt. Ein Elementsymbol besteht aus einem Großbuchstaben oder einem Groß- gefolgt von einem Kleinbuchstaben, z.B. Au für Gold. Das [Periodensystem](#) gibt einen Überblick über die Elemente. Da die Elemente im Periodensystem nach der Kernladungszahl  $Z$  geordnet sind, nennt man diese auch *Ordnungszahl*.

Haben zwei Atome nicht nur die gleiche Kernladungszahl, sondern auch dieselbe Massenzahl und damit dieselbe Anzahl von Neutronen, da sich die Anzahl von Neutronen stets als  $A - Z$

berechnen lässt, so handelt es sich um gleiche *Nuklide*. Ein Nuklid wird gekennzeichnet durch das Elementsymbol, an das links oben die Massenzahl und links unten die Kernladungszahl geschrieben wird,  ${}^A_Z\text{Symbol}$ , z.B.  ${}^7_3\text{Li}$  für ein Lithium-Atom mit 3 Protonen und 4 Neutronen, also mit Massenzahl  $3 + 4 = 7$ .

${}^7_3\text{Li}$  wird meist als „Lithium sieben“ gelesen. Die Erwähnung der Kernladungszahl 3 ist redundant, da sich diese aus dem Elementnamen Lithium ergibt.

Haben zwei Atome gleiches  $Z$  aber verschiedenes  $A$ , d.h. sie unterscheiden sich nur in der Anzahl der Neutronen voneinander, so spricht man von zwei *Isotopen* desselben Elements.

Beispiel: Von Lithium, Li, kommen in der Natur zwei Isotopen vor, nämlich  ${}^6_3\text{Li}$  (Abbildung 7a) und  ${}^7_3\text{Li}$  (Abbildung 7b).

Haben zwei Atome gleiches  $A$ , sind also etwa gleich schwer, haben aber unterschiedliches  $Z$ , so spricht man von *Isobaren*. Beispiel:  ${}^{14}_7\text{N}$  und  ${}^{14}_6\text{C}$  sind Isobare.

Abbildung a:

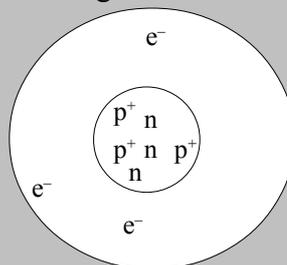


Abbildung b:

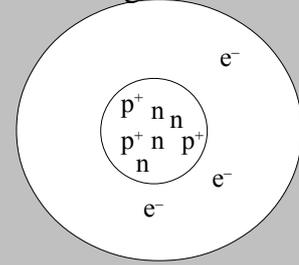


Abbildung 7: Zwei Lithiumisotope

#### Kontrollfragen:

1. Zeichnen Sie die *Kern-Hülle-Modelle* von  ${}^{14}_7\text{N}$  und  ${}^{14}_6\text{C}$  entsprechend Abbildung 7. Wenn es Ihnen zu aufwendig erscheint, alle Elementarteilchen aufzuzählen, dann dürfen Sie abkürzen, indem Sie statt  $n\ n\ n\ n\ n\ n\ n$  einfach  $7n$  schreiben. Mit Kern-Hülle-Modell ist das Rutherfordmodell gemeint, bei dem aber der Aufbau des Atomkerns aus den Nukleonen erkennbar ist.
2. Unter folgenden sechs Nukliden finden sich zwei Paare von Isotopen und ein Paar von Isobaren. Welche?  ${}^{35}_{17}\text{Cl}$ ,  ${}^{13}_6\text{C}$ ,  ${}^{37}_{17}\text{Cl}$ ,  ${}^{32}_{16}\text{S}$ ,  ${}^{16}_8\text{O}$ ,  ${}^{35}_{16}\text{S}$

#### Exkurs: Isotope des Wasserstoffs

Atome mit derselben Kernladungszahl haben denselben Namen und verhalten sich chemisch fast gleich. Beim 1. Element im [Periodensystem](#), dem Wasserstoff, sind die winzigen Unterschiede im chemischen Verhalten verschiedener Isotope etwas stärker ausgeprägt. Beispielsweise laufen die meisten Reaktion des Wasserstoffs schneller ab mit leichteren Isotopen des Wasserstoffs als mit schwereren. Daher hat man den verschiedenen Isotopen des Wasserstoffs eigene Namen und Symbole gegeben. Statt von  ${}^1_1\text{H}$ ,  ${}^2_1\text{H}$  und  ${}^3_1\text{H}$  spricht man von Wasserstoff H, Deuterium D bzw. Tritium T. Zu H kann man zur besseren Unterscheidung auch *Protium* sagen.

Von 22 Elementen, z.B. Natrium (Na) und Aluminium (Al) gibt es in der Natur nur ein einziges Isotop. Diese Elemente nennt man *Reinelemente*. Von allen anderen Elementen kommen in der Natur mehrere verschiedene Isotope vor. Man nennt sie *Mischelemente*.

## Definition: Ionen

Befinden sich in der Hülle nicht dieselbe Anzahl von Elektronen wie Protonen im Kern, so ist dieses Teilchen nicht elektrisch neutral, sondern geladen. Es ist positiv geladen, wenn es mehr Protonen als Elektronen gibt, negativ geladen, wenn es mehr Elektronen als Protonen gibt. Solche geladenen Teilchen heißen *Ionen*. Ein positiv geladenes Ion heißt *Kation*, ein negativ geladenes *Anion*. Die Ladung eines Ions wird oben rechts am Elementsymbol angegeben, z.B.  $\text{Li}^+$ . Mehrfachladungen werden durch die entsprechende Vielfachheit vor dem Ladungszeichen angegeben, z.B.  $\text{O}^{2-}$ . Will man ein Ion eines bestimmten Nuklids angeben, kann man zusätzlich links des Elementsymbols A und Z angeben, z.B.  ${}^9_4\text{Be}^{2+}$  (siehe Abbildung 8).

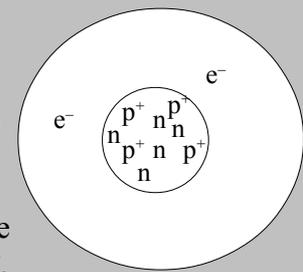


Abbildung 8: Ein Ion

## Kontrollfrage:

Zeichnen Sie das Kern-Hülle Modell von  ${}^7_3\text{Li}^+$  und von  ${}^{16}_8\text{O}^{2-}$

## Exkurs: Sind Isotopengemische Reinstoffe?

In [Abschnitt 2](#) „Reinstoffe und Gemische“ wurde definiert, dass ein Reinstoff aus nur einer Sorte von kleinsten Teilchen besteht. Kleinste Teilchen der gleichen Sorte sind gleich bezüglich der Masse und der Größe. In diesem Sinne wäre eine Portion Kohlenstoff, die aus  ${}^{12}_6\text{C}$  und  ${}^{13}_6\text{C}$  besteht, kein Reinstoff, da sich die kleinsten Teilchen der beiden Isotope in ihrer Masse unterscheiden. Da die Chemie aber vor allem Wert auf die chemischen Eigenschaften legt, wird ein Isotopengemisch als Reinstoff angesehen.

# II. Quantitative Beziehungen

## 1. Reaktionsgleichungen und Stöchiometrie

### Chemische Grundgesetze

#### Gesetz von der Erhaltung der Masse

Bestimmt man vor einer chemischen Reaktion die Masse der Edukte und nach einer chemischen Reaktion die Masse der Produkte, so stellt man fest, dass sich die Masse nicht verändert. Die Masse bleibt bei einer chemischen Reaktion erhalten. Dieses *Gesetz von der Erhaltung der Masse*, manchmal auch als *1. chemisches Grundgesetz* bezeichnet, wurde zuerst von [Antoine Laurent de Lavoisier](#) (1743 – 1794) aufgestellt.

- Versuch: Reaktion von Kupfer und Schwefel in unterschiedlichen Massenverhältnissen
- Durchführung: In einem Reagenzglas werden ein großes Stück Kupferblech (5 bis 10 cm<sup>2</sup>) und eine Spatelspitze Schwefelpulver durch Erhitzen über dem Gasbrenner zur Reaktion gebracht. In einem zweiten Reagenzglas werden ein kleines Stück Kupferblech (ca. 0,25 cm<sup>2</sup>) und mehrere volle Spatel Schwefelpulver in gleicher Weise behandelt.
- Beobachtung: In beiden Fällen erkennt man nur geringe Mengen des blauschwarzen Kupfersulfids. Statt dessen blieb im ersten Reagenzglas Kupfer übrig, im zweiten Schwefel. Offenbar stehen die Massen von Kupfer und Schwefel, die miteinander zu blauem Kupfersulfid reagieren, in einem ganz bestimmten Massenverhältnis miteinander. Ist von einem der Stoffe mehr vorhanden, als diesem Verhältnis entspricht, so bleibt dieser Überschuss übrig und reagiert nicht mit.
- Erklärung: folgt unten

Die Reaktion von Kupfer mit Schwefel diente bereits in [Kapitel I Abschnitt 3](#) als Beispiel. Die Ergebnisse von da wurden hier vorausgesetzt. Daher fallen Begriffe wie „Reaktion“ oder „Kupfersulfid“ nicht erst in der Erklärung.

Ähnliche Beobachtungen macht man auch mit anderen Reaktionen. Es folgt daraus das Gesetz von den konstanten Massenverhältnissen.

#### Gesetz von den konstanten Massenverhältnissen

(manchmal auch als 2. chemisches Grundgesetz oder Gesetz von den konstanten Proportionen bezeichnet; erstmals 1799 formuliert von [Joseph Louis Proust](#), 1754 – 1826):

Das Massenverhältnis zweier sich zu einer Verbindung vereinigenden Elemente ist konstant. Das Gesetz gilt auch für mehr als zwei Edukte und kann verallgemeinert werden für Reaktionen, deren Edukte nicht Elemente sind: Die Edukte einer bestimmten chemischen Reaktion reagieren immer in denselben Massenverhältnissen zueinander.

Erklärung des Gesetzes von der Erhaltung der Masse, des Gesetzes von den konstanten Massenverhältnissen und des Versuchs:  
Edukte und Produkte bestehen aus kleinsten Teilchen. Diese sind entweder Atome oder bauen sich aus Atomen auf. Bei der Reaktion gruppieren sich die Atome nur um, d.h. bilden zusammen andere kleinste Teilchen. Atome werden bei einer chemischen Reaktion aber weder vernichtet noch erzeugt. Daher bleibt die Masse erhalten. Wenn alle kleinsten Teilchen von blauem Kupfersulfid aus

derselben Anzahl von Kupfer- und Schwefelatomen aufgebaut sind, ist auch klar, dass immer dieses Anzahlverhältnis der Atome und damit ein bestimmtes Massenverhältnis von Kupfer und Schwefel für die vollständige Reaktion benötigt wird. Dies gilt in gleicher Weise für alle Reaktionen.

### Verhältnisformeln

Es lässt sich experimentell ermitteln, dass 1,00 g Schwefel mit 3,97 g Kupfer *vollständig* reagiert, d.h., dass beim Massenverhältnis Schwefel : Kupfer = 1 : 3,97 nach der Reaktion ausschließlich Kupfersulfid vorliegt und weder Schwefel noch Kupfer übrig bleiben. Um aus diesem Massenverhältnis das Anzahlverhältnis von Schwefel- zu Kupferatomen auszurechnen, muss man die Massen eines Schwefel- und eines Kupferatoms kennen. Die Massen können mit Massenspektrometern<sup>12</sup> bestimmt werden. Es ergibt sich:  $m(1 \text{ Schwefelatom}) = 5,32 \cdot 10^{-23} \text{ g}$  und  $m(1 \text{ Kupferatom}) = 1,06 \cdot 10^{-22} \text{ g}$ . Damit ergibt sich für die Anzahl der Schwefelatome in 1 g

Schwefel:  $N(\text{Schwefelatome}) = \frac{1 \text{ g}}{5,32 \cdot 10^{-23} \text{ g}} = 1,88 \cdot 10^{22}$  und für die Anzahl Kupferatome in

3,97 g Kupfer:  $N(\text{Kupferatome}) = \frac{3,97 \text{ g}}{1,06 \cdot 10^{-22} \text{ g}} = 3,75 \cdot 10^{22}$ . Dies sind doppelt so viele

Kupferatome<sup>13</sup> wie Schwefelatome. Das heißt, das Anzahlverhältnis von Schwefel- zu Kupferatomen in der Verbindung blaues Kupfersulfid ist 1:2. Dies ermöglicht, statt des Namens einer Verbindung deren *Verhältnisformel* anzugeben.

### Verhältnisformeln

In Verhältnisformeln werden die am Aufbau einer Verbindung beteiligten Elemente durch ihre Symbole aufgezählt, für Kupfer also beispielsweise Cu, für Schwefel S. Die Anzahlverhältnisse werden durch Indizes ausgedrückt. Für blaues Kupfersulfid würde sich somit die Verhältnisformel  $\text{Cu}_2\text{S}_1$  ergeben. Man trifft noch die Vereinbarung, dass der Index „1“ stets weggelassen wird. Letztlich erhält man also für blaues Kupfersulfid die Verhältnisformel  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

### Kontrollfragen:

Zwei der drei folgenden Verhältnisformeln sind nicht korrekt. Welche? Korrigieren Sie diese!

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ca}_1\text{SO}_4$ .

Die Verhältnisformel hat gegenüber dem Namen zwei Vorteile: Zum einen ist sie kürzer und damit praktischer, vor allem aber enthält sie mehr Information: Man kennt das Zahlenverhältnis der Atome der vorkommenden Elemente und könnte z.B. berechnen, welche Massen der Edukte man braucht, um eine bestimmte Masse des Stoffs herzustellen. Außerdem dient dieses Zahlenverhältnis manchmal auch zur Unterscheidung von anderen Verbindungen, die sich aus denselben Elementen aufbauen. So gibt es außer dem blauen Kupfersulfid mit der Verhältnisformel  $\text{Cu}_2\text{S}$  noch das schwarze Kupfersulfid. Eine Analyse des schwarzen Kupfersulfids ergibt, dass hier Kupfer- und Schwefelatome im Verhältnis 1:1 vorliegen. Schwarzes Kupfersulfid hat also die Verhältnisformel  $\text{CuS}$ .

<sup>12</sup> Das erste Massenspektrometer wurde 1913 von [Joseph John Thomson](#) (1856 – 1940) gebaut. Allerdings konnten Atommassen bereits im 19. Jahrhundert indirekt gemessen werden. Die Auswertung dieser Experimente erfordert aber relativ komplizierte Überlegungen.

<sup>13</sup> Bitte beachten Sie, dass kleinere Ungenauigkeiten durch Rundungen und letztlich ungenaue Messungen, die allen Zahlenwerten in den Naturwissenschaften zugrunde liegen, zustande kommen. Beachten Sie weiterhin, dass in allen Naturwissenschaften, also auch in der Chemie, korrekt mit Einheiten gerechnet wird. Wegen beiden Punkten sei auch auf den Physikunterricht verwiesen.

## Exkurs: Häufige Fehler mit Elementensymbolen und deutschen Elementnamen und Stoffbezeichnungen

Um von Elementnamen auf Elementensymbole zu kommen, können Sie ihn im [Periodensystem](#) nachschlagen (vergleiche auch [\[3\]](#)).

- Beachten Sie, dass ein Elementsymbol entweder aus nur einem Großbuchstaben, z.B. S für Schwefel, oder aus einem Großbuchstaben und einem Kleinbuchstaben besteht, z.B. Cu für Kupfer. Der zweite Buchstabe *muss* ein Kleinbuchstabe sein, da es sonst zu Verwechslungen kommt: Schreiben Sie für Kupfer statt Cu die Buchstaben CU, so würde man meinen, es gehe um eine Verbindung aus Kohlenstoff (Elementsymbol C) und Uran (Elementsymbol U).
- Verwechseln Sie nicht Titan (Ti) mit Thallium (Tl).
- Das Element Kalium hat das Symbol K. Das Element Kalzium hat das Symbol Ca.
- Bei den Elementen Cäsium (Cs), Cer (Ce) und Americium (Am) wird das „C“ wie „Z“ ausgesprochen.
- Das Element mit dem Symbol Co heißt Kobalt (mit K).
- Verwechseln Sie nicht Wasserstoff mit Wasser!
- Zinn, Symbol Sn, und Zink, Symbol Zn sind verschiedene Elemente. Ihre Stoffe werden beide oft mit Kupfer legiert. Eine Legierung aus Kupfer und Zinn heißt Bronze, eine Legierung aus Kupfer und Zink heißt Messing.
- Das Element Iod wurde früher „Jod“ geschrieben. Entsprechend wurde statt „I“ der Buchstabe „J“ als Elementsymbol verwendet. Die betagten Periodensysteme an den Wänden der einschlägigen Fachräume legen davon Zeugnis ab. Aber: Die Regelungen wurden in Deutschland der internationalen Norm angepasst. Unbedingt „Iod“, Symbol I!
- Fluor schreibt man mit *uo*!
- Elektronische Halbleiterbauelemente werden zumeist aus Silizium (Si) hergestellt. Silizium heißt auf englisch „silicon“. Oft sieht man, wenn z.B. in Zeitungen oder Zeitschriften Informationen aus englischen Texten verwendet werden, dass das englische Wort „silicon“ mit dem Wort „Silikon“ ins Deutsche übersetzt wird. Dies ist falsch! Es muss Silizium heißen. Auch im Deutschen gibt es das Wort Silikon, gemeint ist damit aber nicht Silizium, sondern eine bestimmte Gruppe von Siliziumverbindungen mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten, z.B. zum Füllen von Fugen am Bau, aber nicht zur Herstellung von Elektronik.
- Arsen (As) wird in Krimis oft als Mordgift verwendet. Der englische Namen lautet „arsenic“. Das englische Wort „arsenic“ wird oft falsch mit „Arsenik“ übersetzt. Das deutsche Wort Arsenik bezeichnet aber nicht As, sondern dessen Oxid  $As_2O_3$ .
- Das Element mit dem Symbol U heißt auf deutsch Uran. Des weiteren: C Kohlenstoff, N Stickstoff, O Sauerstoff, Fe Eisen, Pb Blei.
- Das Element mit dem Symbol Hg heißt auf deutsch Quecksilber. Auf englisch heißt es „mercury“ und so ähnlich in vielen anderen Sprachen.
- Das Element mit dem Symbol Ag heißt auf deutsch Silber. Das Elementsymbol Ag leitet sich von seinem lateinischen Namen Argentum ab. Von diesem wiederum leitet sich übrigens das französische Wort „argent“ für Geld ab. Das Element mit dem Symbol Au, ebenfalls ein Münz- und Schmuckmetall, heißt auf deutsch Gold. Das Wort ist verwandt mit „gelb“.

## Von der Verhältnisformeln zur Molekülformel

Ethin, auch Acetylen genannt, hat die Verhältnisformel CH, d.h. Kohlenstoff- und Wasserstoffatome kommen im Verhältnis 1:1 vor. Allerdings bestehen die kleinsten Teilchen aus jeweils zwei Kohlenstoffatomen und zwei Wasserstoffatomen. Solche kleinsten Teilchen nennt man *Moleküle*. Die *Molekülformel* von Ethin lautet  $C_2H_2$ . Die Molekülformel liefert nicht nur Information über das Verhältnis der Atome in einer Molekülverbindung, sondern auch über den Aufbau eines Moleküls. Bei Stoffen, die Moleküle bilden, wird normalerweise mit der Molekülformel gearbeitet, nicht mit der Verhältnisformel. Molekül- und Verhältnisformel *können* sich unterscheiden, *müssen* es aber nicht. Beispielsweise lautet die Molekülformel von Wasser  $H_2O$ . Das Verhältnis von Wasserstoff- zu Sauerstoffatomen von 2:1 kann aber nicht einfacher angegeben werden. Daher lautet auch die Verhältnisformel von Wasser  $H_2O$ .

Im Gegensatz dazu sind in Stoffen wie Kupfersulfid die einzelnen Atome an viele andere Atome gebunden. Es bildet sich eine Gitterstruktur. Es gibt keine Kupfersulfid-Moleküle und daher auch keine Molekülformel. Eine kleinste gedachte Einheit, die die Atomzahlverhältnisse richtig wiedergibt, nennt man eine Elementargruppe.

Ob eine Verbindung aus Molekülen aufgebaut ist, kann man an den Schmelz- und Siedetemperaturen und der Härte erkennen: Stoffe, die Moleküle bilden, sind oft leichtflüchtig und weich, allerdings gibt es Ausnahmen.

## Reaktionsgleichungen

### Reaktionsgleichungen

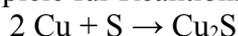
Aus einem Reaktionsschema wird eine Reaktionsgleichung, indem man

1. Die Namen der Stoffe durch ihre Formeln ersetzt (bei Stoffen, die Moleküle bilden, üblicherweise die Molekülformeln, bei anderen Stoffen die Verhältnisformeln) und
2. indem man durch Voranstellen von (möglichst kleinen) Zahlen aus der Menge  $\mathbb{N}^*$ <sup>14</sup>, den so genannten *stöchiometrischen Faktoren*, dafür sorgt, dass von jeder Atomsorte genauso viele Atome auf der Eduktseite (also links des Reaktionspfeils) wie auf der Produktseite (also rechts des Reaktionspfeils) stehen. Diesen 2. Schritt der Aufstellung einer Reaktionsgleichung nennt man *Einrichten* oder *Ausgleichen* der Reaktionsgleichung.

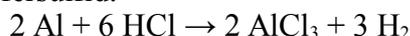
[e-DaF: Gibt man eine Anleitung, wie hier für die Reaktionsgleichungen, so verwendet man Instrumentalsätze, die Sie hier lernen können.](#)

Schritt 2 steht für die Tatsache, dass Atome in chemischen Reaktionen weder erzeugt noch vernichtet werden. Die stöchiometrischen Faktoren dürfen (zunächst) nur natürliche Zahlen sein, keine Bruchzahlen. Damit wird symbolisiert, dass es nur ganze Atome, Moleküle und Elementargruppen gibt. Es kann keine halben Atome geben. Unter keinen Umständen dürfen zum Ausgleichen der Reaktionsgleichung Indizes in Molekül- oder Verhältnisformeln geändert werden, denn dies würde eine Veränderung der beteiligten Stoffe bedeuten.

Beispiele für Reaktionsgleichungen:



Die Reaktionsgleichung hat im Gegensatz zum Reaktionsschema auch eine quantitative Information: 2 Atome Kupfer und ein Atom Schwefel reagieren zu einer Elementargruppe blauem Kupfersulfid.



Entsprechend: 2 Atome Aluminium und 6 Moleküle Chlorwasserstoff reagieren zu 2 Elementargruppen Aluminiumchlorid und 3 Molekülen Wasserstoff.

### Die Stoffmenge

Ein Autohersteller, der jeden Tag Hunderttausende von Schrauben einer Sorte in seine Autos einbaut, bestellt beim Schraubenhersteller nicht 10 000 000 einzelne Schrauben, sondern lieber 1000 Packungen Schrauben, wobei in jeder Packung 10 000 Schrauben sind. Dies ist besser überschaubar. In der Chemie geht man ähnlich vor: Das Zählen von einzelnen Teilchen ist zu mühsam, da jede Spatelspitze eines Stoffs aus einer unvorstellbaren Anzahl von kleinsten Teilchen besteht. Lieber unterhält man sich über „Packungen“ von kleinsten Teilchen. Die Größe der Packungen wählt man so, dass eine Packung eines Stoff eine im Labor übliche Portion der Stoffe ergibt. Dafür muss man eine sehr große Zahl wählen. Man wählt als „Packungsgröße“ in der Chemie Packungen mit jeweils  $6,022 \cdot 10^{23}$  Teilchen.

### Avogadro-Zahl, Avogadro-Konstante, Stoffmenge, mol, molare Masse

Die Zahl  $Z_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  heißt *Avogadro-Zahl* (zu Ehren von [Romano Lorenzo Amedeo Carlo Avogadro](#), 1776 – 1856). Mittels der Avogadro-Zahl ist die Einheit *mol* definiert: 1 mol eines

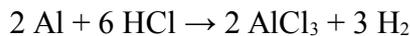
<sup>14</sup> Das Skript folgt der international üblichen und seit einiger Zeit auch in Deutschland durch eine Norm eingeführten Vereinbarung, dass die Menge  $\mathbb{N}$  die Zahl 0 enthält. Die Menge  $\mathbb{N}^*$  ist die Menge  $\mathbb{N}$  ohne 0:

$$\mathbb{N}^* = \mathbb{N} \setminus \{0\}$$

Stoffes enthält  $Z_A$  seiner kleinsten Teilchen (Atome, Moleküle oder Elementargruppen). Die Größe, die in der Einheit mol gemessen wird, ist die *Stoffmenge*. Formelzeichen für die Stoffmenge ist  $n$ . Oft wird in Rechnungen die Avogadro-Zahl multipliziert mit  $1/\text{mol}$  benötigt. Diese Größe heißt Avogadro-Konstante,  $N_A$ . Es ist also  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$ .

Die *molare Masse*  $M$  ist die Masse, die 1 mol eines Stoffs besitzt. Es gilt also:  $M = \frac{m}{n}$ . Als Einheit der molaren Masse ergibt sich somit g/mol. Die molaren Massen der atomaren Stoffe sind im [Periodensystem](#) jeweils rechts oben bei jedem Element angegeben. Die molaren Massen der Verbindungen sind die Summe der molaren Massen der beteiligten Atome. Wasser hat beispielsweise die molare Masse  $M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1 \text{ g/mol} + 16 \text{ g/mol} = 18 \text{ g/mol}$ .

Nun gibt es eine weitere Interpretation von Reaktionsgleichungen: Statt als Anzahl von Teilchen kann man die stöchiometrischen Faktoren als Stoffmengen, also „Anzahl von mol“, auffassen:



bedeutet: 2 mol Aluminium reagieren mit 6 mol Chlorwasserstoff zu 2 mol Aluminiumchlorid und 3 mol Wasserstoff. Kennt man die molaren Massen der Edukte, so kann man nun ausrechnen, in welchem Massenverhältnis man Aluminium und Chlorwasserstoff zur Reaktion bringen muss, so dass eine vollständige Reaktion abläuft. Beispielsweise könnte man 54 g Aluminium, also 2 mol, mit 219 g Chlorwasserstoff, also 6 mol, reagieren lassen. Jedes Vielfache davon ist ebenso erlaubt: Man kann 13,5 g Aluminium ( $1/2$  mol) mit 54,75 g Chlorwasserstoff ( $3/2$  mol) reagieren lassen. Wenn man unter den stöchiometrischen Faktoren einer Reaktionsgleichung Stoffmengen versteht, sind also auch Bruchzahlen sinnvoll.

### Atommasseneinheit und molare Masse

Ein Schwefelatom wiegt  $5,32 \cdot 10^{-23}$  g. Solche Zahlen sind schwer zu merken und unhandlich, um mit ihnen zu rechnen. Um die Masse einzelner Atome oder Moleküle anzugeben, wurde daher eine andere Masseneinheit eingeführt, die Atommasseneinheit u. Der Buchstabe u leitet sich vom englischen Wort „unit“ für „Einheit“ ab.

#### Atommasseneinheit und Avogadro-Zahl

Für die Atommasseneinheit 1 u gilt:  $1 \text{ u} = 1,66 \cdot 10^{-24}$  g. Der Umrechnungsfaktor  $1,66 \cdot 10^{-24}$  ist der Kehrwert der Avogadrozahl  $Z_A$ :

$$\frac{1}{Z_A} = \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-24}$$

Um die Masse eines Atoms, z.B. eines Sauerstoffatoms O, auszurechnen, kann man folgendermaßen vorgehen: Aus dem [Periodensystem](#) entnimmt man, dass die molare Masse von Sauerstoff 16 g/mol beträgt, d.h. 1 mol Sauerstoffatome, also  $Z_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  Sauerstoffatome besitzen die Masse 16 g. Um die Masse eines Sauerstoffatoms zu erhalten, muss man also 16 g/mol durch  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} 1/\text{mol}$  dividieren:

$$m(\text{O-Atom}) = \frac{M}{N_A} = \frac{16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}} = \frac{16 \text{ g}}{6,022 \cdot 10^{23}}$$

Rechnet man die Masse von Gramm in Atommasseneinheiten um, so ergibt sich:

$$\dots = \frac{16 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ u}}{6,022 \cdot 10^{23}} = 16 \text{ u}$$

Entsprechende Berechnungen ergeben sich selbstverständlich auch für alle anderen Atome und Moleküle. Die Atommasseneinheit 1 u ist also so gewählt, dass man die Masse eines Atoms oder Moleküls erhält, wenn man den Betrag der molaren Masse in g/mol nimmt und mit der Einheit u versieht.

#### Molare Masse und Atommasse

Die Zahlen rechts oben im [Periodensystem](#) lassen sich auf zwei Arten interpretieren:

1. Versieht man diese Zahl mit der Einheit g/mol, so erhält man die molare Masse des jeweiligen atomaren Stoffs, d.h. des Stoffs, dessen kleinste Teilchen die jeweiligen Atome sind. Versieht man diese Zahl mit der Einheit u, so erhält man die Atommasse eines einzelnen Atoms dieses Elements.

#### Kontrollfragen:

Wieviel mol, wieviele Moleküle und wie viele Atome sind enthalten in 75 g von

a) H<sub>2</sub>

b) H<sub>2</sub>O

c) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ?

e) 0,765 mol, 4,61 · 10<sup>23</sup> Moleküle und 3,23 · 10<sup>24</sup> Atome

b) 4,17 mol, 2,51 · 10<sup>24</sup> Moleküle und 7,53 · 10<sup>24</sup> Atome

a) 37,5 mol, 2,26 · 10<sup>25</sup> Moleküle und 4,52 · 10<sup>25</sup> Atome

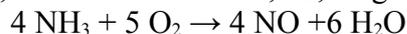
(Antworten:

[e-DaF: Veränderung von Größen.](#)

[e-DaF: Gleichheit und Ungleichheit.](#)

Hier noch eine typische Aufgabe aus der Stöchiometrie, an der die Lösungsprinzipien erläutert werden sollen:

Ammoniak, NH<sub>3</sub>, kann mit Sauerstoff, O<sub>2</sub>, reagieren zu Stickstoffmonoxid, NO, und Wasser:



Wieviel Gramm Stickstoffmonoxid und wieviel Gramm Wasser lassen sich aus 40 g Ammoniak und 80 g Sauerstoff maximal erzeugen?

Lösung:  $n(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{M(\text{NH}_3)} = \frac{40 \text{ g}}{17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,35 \text{ mol}$       $n(\text{O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} = \frac{80 \text{ g}}{32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,5 \text{ mol}$

Eine Reaktion kann nur solange ablaufen, bis eines der Edukte verbraucht ist. Dasjenige Edukt, das als erstes verbraucht ist, ist das *limitierende* Edukt. Von Edukten, von denen zum Schluss etwas übrig bleibt, sagt man, sie *liegen im Überschuss vor*.

Im obigen Beispiel gibt es mehr Sauerstoff als Ammoniak, dennoch ist nicht klar, welches der Edukte limitierend ist, denn aus der Reaktionsgleichung geht hervor, dass man eine im Vergleich zu Ammoniak 5/4 mal so große Stoffmenge Sauerstoff benötigt. Soviel Sauerstoff liegt aber nicht vor:

$$\frac{5}{4} \cdot 2,35 \text{ mol} > 2,5 \text{ mol} \quad . \quad \text{Diese Ungleichung könnte man auch schreiben} \quad \frac{2,35 \text{ mol}}{4} > \frac{2,5 \text{ mol}}{5} \quad .$$

Man kann also feststellen, welches Edukt limitierend ist, indem man die Stoffmengen der Edukte durch die jeweiligen stöchiometrischen Faktoren dividiert. Das limitierende Edukt ist dasjenige, für das sich der kleinste Wert ergibt. Die weiteren Berechnungen muss man mit der Stoffmenge des limitierenden Edukts durchführen, denn von Edukten im Überschuss nimmt nicht alles an der Reaktion teil.

Die Reaktionsgleichung besagt, dass aus 5 mol Sauerstoff 4 mol Stickstoffmonoxid und 6 mol Wasser entstehen. Entsprechend entstehen aus der Hälfte, 2,5 mol Sauerstoff, nur 2 mol Stickstoffmonoxid und 3 mol Wasser. Unter Umständen können diese Überlegungen sehr kompliziert werden, wenn die Zahlen nicht so schön glatt sind wie hier. Generell gilt für das

limitierende Edukt Sauerstoff und die Produkte:  $\frac{n(\text{O}_2)}{5} = \frac{n(\text{NO})}{4} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{6}$ . Weiter

verallgemeinert kann man sagen, dass die Stoffmengen dividiert durch den jeweiligen stöchiometrischen Faktor gleich sind. Bei Edukten, die im Überschuss vorliegen gilt das allerdings nur für den Teil, der an der Reaktion teilnimmt.

Nun sind alle Grundlagen geschaffen, um die Aufgabe zu lösen:

$$m(\text{NO}) = n(\text{NO}) \cdot M(\text{NO}) = \frac{4}{5} \cdot n(\text{O}_2) \cdot M(\text{NO}) = \frac{\frac{4}{5} \cdot m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} \cdot M(\text{NO}) = \frac{\frac{4}{5} \cdot 80 \text{ g}}{32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 30 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 60 \text{ g}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = \frac{6}{5} \cdot n(\text{O}_2) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\frac{6}{5} \cdot m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\frac{6}{5} \cdot 80 \text{ g}}{32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 54 \text{ g}$$

Kontrollfrage:

Wieviel Gramm Ammoniak bleiben übrig? Rechnen Sie zur Übung auf zwei verschiedene Methoden:

Antwort: 6 g

a) mit Hilfe des Gesetzes von der Erhaltung der Masse;

b) durch Ausrechnen der Masse des Ammoniaks, der an der Reaktion teilnimmt und Subtrahieren von der gegebenen Masse.

### Einheiten und Rundung bei Rechenaufgaben

Rechnungen müssen mit Einheiten durchgeführt werden. Ausnahme: Eine separate Nebenrechnung kann ohne Einheiten durchgeführt werden. Sie muss dann aber komplett einheitenlos durchgeführt werden. Das teilweise Mitführen, teilweise Weglassen von Einheiten innerhalb einer Rechnung ist keinesfalls zulässig.

Eine Rechnung sollte so weit wie möglich nicht mit Zahlenwerten, sondern mit Formelzeichen durchgeführt werden, bis man schließlich einen Term erhält, der nur noch bekannte Größen enthält. Dann erst werden im letzten Schritt Zahlenwerte eingesetzt. Rechnet man nämlich statt dessen ständig alle Zwischenergebnisse aus, notiert sie und rechnet anschließend mit ihnen weiter, so können teilweise große Ungenauigkeiten entstehen, wenn gerundete Zwischenergebnisse verwendet werden.

Das Ergebnis wird auf eine vernünftige Genauigkeit gerundet. „Vernünftige Genauigkeit“ bedeutet, dass das Ergebnis nicht genauer sein kann als die eingesetzten Zahlenwerte. Verwenden Sie also so viele geltende Ziffern im Ergebnis, wie in den gegebenen Werten. In diesem Zusammenhang sei auch auf den Abschnitt über [Genauigkeit](#) im Anhang verwiesen und auf das Physikskript von Karin Olt.

## 2. Gasgesetze

### Mathematische Grundlagen

[e-DaF: Übungen zum Rechnen mit Einheitenvorsätzen.](#)

Zum vorherigen Üben können Sie [hier im Skript](#) die Einheitenvorsätze anschauen oder die ausführlichere Info [e-DaF: Einheitenvorsätze](#).

Zwei Größen  $x$  und  $y$  hängen *linear* voneinander ab, wenn es eine Gleichung gibt der Art

$y = ax + b$ . Eine solche Gleichung heißt *Geradengleichung*, denn trägt man in einem Schaubild  $y$  gegen  $x$  auf, so ergibt sich eine Gerade.  $a$  heißt *Steigung der Geraden*. Ein positives  $a$  ergibt eine Gerade, die von links nach rechts steigt, ein negatives  $a$  ergibt eine Gerade, die von links nach rechts fällt. Je größer der Betrag von  $a$ , desto steiler die Gerade.  $b$  heißt *y-Achsenabschnitt der Gerade*.  $b$  gibt an, bei welchem  $y$ -Wert die Gerade die  $y$ -Achse schneidet.

Zwei Größen  $x$  und  $y$  heißen *proportional zueinander*, wenn der Quotient  $y/x$  für zusammengehörende Werte  $x$  und  $y$  immer gleich ist. Beispielsweise ist die Masse  $m$  von Körpern proportional zur Gewichtskraft  $G$  dieser Körper an einem bestimmten Ort, denn der Quotient  $G/m$  ist konstant: Man schreibt  $G \propto m$ , gesprochen  $G$  (ist) proportional (zu)  $m$ .<sup>15</sup>

m in kg	0,100	0,200	0,500	1,00	2,00
G in N	0,981	1,962	4,905	9,81	19,62
G/m in N/kg	9,81	9,81	9,81	9,81	9,81

Tabelle 4: Beispiel einer Messtabelle mit Proportionalitätskonstante

Der konstante Quotient  $y/x$  zweier zueinander proportionalen Größen heißt *Proportionalitätskonstante*. Mit Hilfe der Proportionalitätskonstante lässt sich eine Gleichung aufstellen, welche die zueinander proportionalen Größen miteinander verknüpft:

$y \propto x \Leftrightarrow \frac{y}{x} = c \Leftrightarrow y = cx$ . Im obigen Beispiel heißt die Proportionalitätskonstante Erdbeschleunigung  $g$ :  $G \propto m \Leftrightarrow \frac{G}{m} = g \Leftrightarrow G = mg$ .

Aus dem Vergleich der Gleichung  $y = cx$  mit der allgemeinen Geradengleichung  $y = ax + b$  kann man erkennen, dass man dann eine Ursprungsgerade (eine Gerade durch den Punkt (0/0)) erhält, wenn man zwei zueinander proportionale Größen gegeneinander aufträgt, wobei der Steigung  $a$  die Proportionalitätskonstante  $c$  entspricht. Man kann also sagen: „ $y$  ist proportional zu  $x$ “ ist ein Spezialfall von „ $y$  hängt linear von  $x$  ab.“

Zwei Größen  $x$  und  $y$  heißen *antiproportional zueinander* oder *umgekehrt proportional zueinander*, wenn gilt  $y \propto 1/x$ .

Beachten Sie, dass sich *keine* Gerade ergibt, wenn man  $y$  gegen  $x$  in einem Schaubild aufträgt, wenn  $y$  antiproportional zu  $x$  ist. Es ergibt sich stattdessen eine gekrümmte Kurve, speziell eine Hyperbel.

## Stoffmenge einer Gasportion

Benötigt man für die Durchführung einer Reaktion eine bestimmte Stoffmenge eines Stoffs, so berechnet man aus der Stoffmenge die Masse des Stoffs und wiegt diese ab. Dies funktioniert gut bei Feststoffen und Flüssigkeiten, aber schlecht bei Gasen, da diese sich nur schwer wiegen lassen. Die Stoffmenge  $n$  einer Gasportion hängt ab vom Volumen  $V$  der Gasportion, vom Druck  $p$  der Gasportion und von der Temperatur  $\vartheta$ <sup>16</sup> der Gasportion, außerdem von der Art des Gases. Letzteres spielt aber –überraschenderweise– nur eine untergeordnete Rolle. In erster Näherung hängt also  $n$  ab von  $V$ ,  $p$  und  $\vartheta$ <sup>17</sup>. Man muss nun einen mathematischen Zusammenhang zwischen diesen Größen finden, d.h. eine Gleichung. Um diese Gleichung zu finden, greift man eine Größe heraus. In unserem Fall soll dies das Volumen  $V$  sein. Man untersucht dann, wie  $V$  von  $n$  abhängt, während  $p$  und  $\vartheta$  konstant gehalten werden, dann wie  $V$  von  $p$  abhängt, wenn  $n$  und  $\vartheta$  konstant gehalten werden, schließlich wie  $V$  von  $\vartheta$  abhängt, wenn  $n$  und  $p$  konstant gehalten werden.

<sup>15</sup> Statt  $\propto$  ist auch  $\sim$  üblich.

<sup>16</sup> der griechische Buchstabe theta, siehe auch [griechische Buchstaben](#) im Anhang

<sup>17</sup> Deutsche Sprachpuristen sagen mir an dieser Stelle gerne, dass es heißen muss „In erster Näherung hängt also  $n$  von  $V$ ,  $p$  und  $\vartheta$  ab.“ Ich halte die andere Version für leichter zu verstehen und denke, dass Sprache der Kommunikation dienen sollte. Die Puristen verweise ich auf das Vorwort zum Gedichtband „Alle Galgenlieder“ von C. Morgenstern.

## Stoffmenge in Abhängigkeit vom Volumen

Wie hängt das Volumen  $V$  von der Stoffmenge  $n$  ab bei konstantem Druck  $p$  und konstanter Temperatur  $\vartheta$ ?

Halbquantitativer Zusammenhang: Je größer die Stoffmenge  $n$ , desto größer das Volumen  $V$  einer Gasportion.

Exakter Zusammenhang: Hat man zwei Gefäße mit derselben Stoffmenge  $n$  eines Gases bei derselben Temperatur  $\vartheta$  und demselben Druck  $p$ , so müssen, da alle anderen Größen gleich sind, auch die Volumina gleich sein. Vereint man die Gefäße, d.h. man hält sie aneinander und entfernt eine Trennwand, so verdoppeln sich  $n$  und  $V$ , während  $p$  und  $\vartheta$  konstant bleiben. Die gleiche Überlegung gilt für beliebige Vielfache, nicht nur für die Verdoppelung. Es gilt also:

Abhängigkeit des Volumens  $V$  einer Gasportion von der Stoffmenge  $n$  bei konstantem Druck  $p$  und konstanter Temperatur  $\vartheta$

$V \propto n$ , wenn  $p$  und  $\vartheta$  konstant

## Stoffmenge in Abhängigkeit vom Druck

Was ist Druck  $p$ ?

Der Druck  $p$  ist definiert als Kraft pro Fläche:  $p = \frac{F}{A}$ . Als Einheit des Drucks ergibt sich somit  $\text{N/m}^2 = 1 \text{ Pa}$  (Pascal, nach [Blaise Pascal](#), 1623 – 1662).

Die Lufthülle der Erde wird von der Erde angezogen und übt daher einen Druck aus. Dieser *Luftdruck* ist abhängig von der Höhe, in der man sich befindet. Je höher die Lage, desto niedriger der Druck, da sich immer mehr Luft unterhalb und weniger oberhalb von einem befindet. In geringerem Maße hängt der Luftdruck von der Wetterlage ab. Als Normaldruck wurde  $101325 \text{ Pa} \approx 1013 \text{ hPa}$ <sup>18</sup> festgelegt. Dies entspricht dem mittleren Druck auf Meereshöhe.

Exkurs: Druckeinheiten

bar

Statt Pascal ist auch die Einheit *bar* üblich. Es gilt  $1 \text{ bar} = 100\,000 \text{ Pa}$  oder  $1 \text{ mbar} = 1 \text{ hPa}$ .

Ein Gerät zur Messung des Luftdrucks der Atmosphäre heißt *Barometer*. In diesem Wort steckt die Einheit bar. Das bar ist vor allem üblich, wenn man den Druck eines Autoreifens angibt. Die Einheit bar ist in der Bundesrepublik Deutschland –neben Pascal– gesetzlich zugelassen.

mmHg

Die ältesten Barometer sind Quecksilberbarometer (chemisches Zeichen von Queckilber: Hg), bei denen der Druck abgelesen wird als unterschiedliche Höhe der Quecksilbersäule in einem U-Rohr, gemessen in mm. Es gilt  $1 \text{ mmHg} = 133,322 \text{ Pa}$

Die Einheit mmHg ist heute in der Bundesrepublik Deutschland nur noch in der Medizin (d.h. bei der Messung des Blutdrucks) gesetzlich zugelassen.

Torr

Die Einheit Torr (nach [Evangelista Torricelli](#) (1608 – 1647), dem Erfinder des Barometers) unterscheidet sich nur unwesentlich von mmHg. Es gilt  $1 \text{ Torr} = \frac{101325}{760} \text{ Pa} \approx 133,3224 \text{ Pa}$ . Die Einheit Torr ist in der Bundesrepublik

Deutschland nicht mehr gesetzlich zugelassen.

Wie hängt das Volumen  $V$  vom Druck  $p$  ab, wenn Stoffmenge  $n$  und Temperatur  $\vartheta$  konstant sind?

Halbquantitativer Zusammenhang: Je größer der Druck  $p$ , desto kleiner das Volumen  $V$  einer Gasportion. Dieser halbquantitative Zusammenhang scheint offensichtlich.

<sup>18</sup> hPa: hektoPascal, 1hPa = 100 Pa, siehe auch die [Einheitenvorsätze](#) im Anhang

Exakter Zusammenhang: Machen Sie sich klar, dass es beliebig viele exakte Zusammenhänge zwischen  $V$  und  $p$  gibt, die den oben formulierten halbquantitativen Zusammenhang erfüllen, beispielsweise  $V \propto \frac{1}{p}$  oder  $V \propto \frac{1}{p^2}$  oder  $V \propto \frac{1}{\sqrt{p}}$  oder  $V \propto \frac{1}{100 \text{ Pa} + p}$ . Den richtigen Zusammenhang kann man z.B. durch eine Messreihe ermitteln. Es ergibt sich:

Abhängigkeit des Volumens  $V$  einer Gasportion vom Druck  $p$  bei konstanter Stoffmenge  $n$  und konstanter Temperatur

$$V \propto \frac{1}{p}, \text{ wenn } n \text{ und } \vartheta \text{ konstant}$$

Dieser Zusammenhang ist bekannt als Boyle-Mariotte-Gesetz, entdeckt 1662 von [Robert Boyle](#) (1627 – 1691) und 1676 von [Edmé Mariotte](#) (ca. 1620 – 1684). Allerdings ist nicht sicher, ob Mariotte das Gesetz tatsächlich unabhängig von Boyle gefunden hat oder ob er Kenntnis von Boyles Entdeckung hatte und als eigene ausgab.

### Stoffmenge in Abhängigkeit von der Temperatur

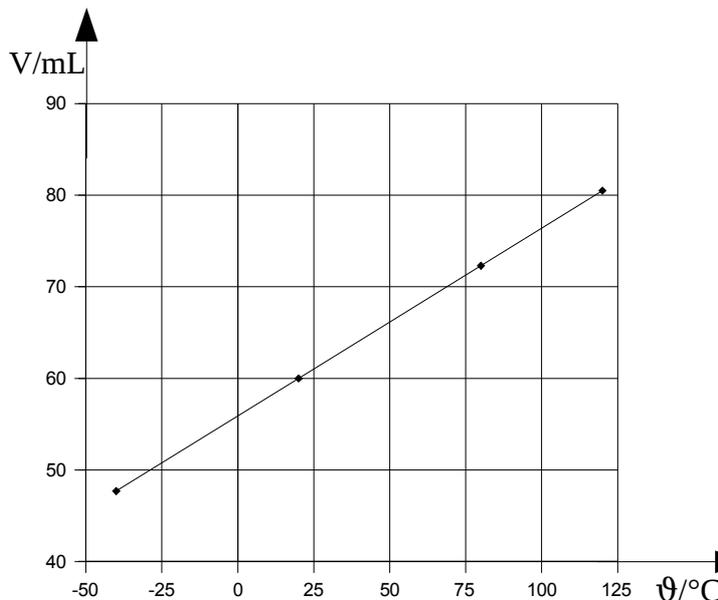
Wie hängt das Volumen  $V$  von der Temperatur  $\vartheta$  ab bei konstanter Stoffmenge  $n$  und konstantem Druck  $p$ ?

Halbquantitativer Zusammenhang: Je größer die Temperatur  $\vartheta$ , desto größer das Volumen  $V$  einer Gasportion.

Exakter Zusammenhang: Der exakte Zusammenhang ist nicht offensichtlich. Er muss wiederum durch eine Messreihe ermittelt werden. Füllt man einen verschlossenen Kolbenprober bei einer Raumtemperatur von  $20^\circ\text{C}$  mit 60 mL Luft und bringt ihn auf verschiedene Temperaturen, so ergibt sich folgende Messreihe

$\vartheta$ in $^\circ\text{C}$	-40	20	80	120
$V$ in mL	47,7	60	72,3	80,5

Tabelle 5: Temperatur–Volumen-Messwerte einer Gasportion



Offensichtlich liegt keine Proportionalität vor, denn sonst müsste das Volumen  $V$  bei einer Temperatur  $\vartheta$  von  $0^\circ\text{C}$  Null sein und bei negativen Temperaturen negativ sein, was absurd ist. Um einen besseren Eindruck von dem Zusammenhang zwischen Volumen  $V$  und Temperatur  $\vartheta$  zu erhalten, zeichnet man am besten die beiden Größen in einem Schaubild gegeneinander auf.

Man erkennt, dass sich eine Gerade ergibt, also muss es zwischen dem Volumen  $V$  und der Temperatur  $\vartheta$  einen Zusammenhang der Art  $V = a \cdot \vartheta + b$

Abbildung 9: Volumen-Temperatur-Diagramm

geben. Aus zwei Wertepaaren lässt sich die Steigung  $a$  ermitteln:

$$a = \frac{80,5 \text{ mL} - 47,7 \text{ mL}}{120^\circ\text{C} - (-40^\circ\text{C})} = \frac{32,8 \text{ mL}}{160^\circ\text{C}} = 0,205 \frac{\text{mL}}{^\circ\text{C}}. \text{ Durch Einsetzen eines Wertepaares lässt sich}$$

nun b ermitteln:  $60 \text{ mL} = 0,205 \frac{\text{mL}}{^\circ\text{C}} \cdot 20^\circ\text{C} + b \Leftrightarrow b = 60 \text{ mL} - 0,205 \frac{\text{mL}}{^\circ\text{C}} \cdot 20^\circ\text{C} = 55,9 \text{ mL}$  .

Beachten Sie, dass die Werte von a und b von dem willkürlich gewählten Anfangsvolumen von 60 mL bei 20°C abhängen und diesen Werten daher keinerlei universelle Bedeutung zukommt.

### Die absolute Temperatur: Kelvin-Skala

Durch einen Trick lässt sich aus dem linearen, aber nicht proportionalen Zusammenhang des Volumens V mit der Temperatur  $\vartheta$  eine Proportionalität erzeugen, was die Gleichung für den Zusammenhang von Volumen, Stoffmenge, Druck und Temperatur einer Gasportion, die letztlich gesucht ist, sehr vereinfacht. Man kann aus der gefundenen Gleichung ausrechnen, bei der Temperatur das Volumen V gleich Null werden muss:  $0 = 0,205 \text{ mL}/^\circ\text{C} \cdot \vartheta_0 + 55,9 \text{ mL}$ . Es ergibt sich  $\vartheta_0 = -273^\circ\text{C}$ . Diese Temperatur wird zum Nullpunkt einer neuen Temperaturskala, der Kelvin-Skala T gemacht (nach [Sir William Thomson](#) (1824 – 1907), ab 1866 genannt Lord Kelvin of Largs, der diese Skala 1848 erfunden hat). Die Abstände der Kelvin-Skala T werden gleich gewählt wie die °C-Skala  $\vartheta$ . Also muss man zur Umrechnung von °C in Kelvin 273 addieren, für die Umrechnung von Kelvin in °C 273 abziehen.

Umrechnung von Kelvin in °C und umgekehrt

$-273^\circ\text{C} \hat{=} 0 \text{ K}$     $0^\circ\text{C} \hat{=} 273 \text{ K}$     $25^\circ\text{C} \hat{=} 298 \text{ K}$     $100^\circ\text{C} \hat{=} 373 \text{ K}$    usw.

Bitte beachten Sie, dass die Einheit K ohne Gradzeichen geschrieben wird.

Die exakte Umrechnung erfolgt mit 273,15 statt 273. Die Temperatur von 0 K oder  $-273,15^\circ\text{C}$  ist der absolute Nullpunkt. Er kann nicht erreicht werden. Die Kelvin-Skala wird auch als *absolute Temperatur* bezeichnet.

Da die Kelvin-Skala T die Linearität der °C-Skala „geerbt“ hat, aber außerdem durch die spezielle Wahl des Nullpunkts einen y-Achsenabschnitt von 0 hat, gilt:

Abhängigkeit des Volumens V einer Gasportion von der Temperatur T bei konstanter Stoffmenge n und konstantem Druck p

$V \propto T$  , wenn n und p konstant

Exkurs: Gay-Lussac-Gesetz

Der obige Zusammenhang wird manchmal als Gay-Lussac-Gesetz bezeichnet nach [Joseph Luis Gay-Lussac](#) (1778 – 1850). Eigentlich hat aber Gay-Lussac 1802 festgestellt, dass eine Gasportion sich bei Erwärmung um 1°C um 1/273 des Volumens ausdehnt, das sie bei 0°C einnimmt. Er entdeckte also den linearen Zusammenhang zwischen dem Volumen V und der Temperatur  $\vartheta$ . Für die elegante Formulierung als Proportionalität zwischen dem Volumen V und der Temperatur T brauchte es aber die Kelvin-Skala, die erst 46 Jahre später erfunden wurde (siehe oben).

### Das ideale Gasgesetz

Das ideale Gasgesetz

Fasst man die gefundenen Beziehungen zwischen dem Volumen einer Gasportion und der Stoffmenge n, dem Druck p und der Temperatur T zusammen, so ergibt sich:

$\left\{ \begin{array}{l} V \propto n \\ V \propto \frac{1}{p} \\ V \propto T \end{array} \right\} \Leftrightarrow V \propto \frac{nT}{p}$  . Durch einführen einer Proportionalitätskonstanten R erhält man die

ideale Gasgleichung:  $V = \frac{nRT}{p}$ , meist ohne Bruch geschrieben als  $pV = nRT$ .

Die Proportionalitätskonstante R heißt *allgemeine Gaskonstante*.

Es ist  $R = 8,314472 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \approx 8,31 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ <sup>19</sup>.

Beachten Sie, dass die Größen in folgenden Einheiten eingesetzt werden müssen bzw. erhalten werden:

Druck p in Pa, Volumen V in m<sup>3</sup>, Stoffmenge n in mol, Temperatur T in K.

Kontrollfragen:

Welches Volumen nimmt 1,00 mol Gas bei Normalbedingungen (d.h. p = 1013 hPa und  $\vartheta = 0^\circ\text{C}$ ) ein? Geben Sie das Ergebnis in Liter an und achten Sie auf korrekte Einheiten.

Welches Volumen nimmt 1,00 mol Gas bei Standardbedingungen (d.h. p = 1013 hPa und  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ ) ein?

Im Chemie-Labor wird das Volumen oft in L angegeben, der Druck in hPa. Dann ist es vorteilhaft, die Gaskonstante in der Einheit  $\frac{\text{hPa} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$  anzugeben. Welchen Betrag besitzt die allgemeine Gaskonstante in dieser Einheit?

## Ideales Gas und reale Gase

Bei der Einführung der Kelvin-Temperaturskala wurde eine *Extrapolation* durchgeführt: Die Gerade, die sich bei Messwerten zwischen  $-40^\circ\text{C}$  und  $120^\circ\text{C}$  ergeben hat, wurde nach links bis  $-273^\circ\text{C}$  verlängert. Es wurde angenommen, dass der gefundene lineare Zusammenhang bis zu dieser Temperatur gilt und die Gasportion bei dieser Temperatur ein Volumen von Null einnimmt. Diese Annahme ist aus zwei Gründen nicht realistisch:

1. Das Volumen kann nicht Null werden, da sich zwar die Abstände zwischen den kleinsten Teilchen eines Gases beliebig verkleinern lassen, nicht aber die kleinsten Teilchen selbst.
2. Zweitens ziehen sich die kleinsten Teilchen gegenseitig an. Dies wird dazu führen, dass bei tiefen Temperaturen, bei denen die Bewegungen der kleinsten Teilchen langsamer werden, die Teilchen aneinander haften bleiben und sich eine Flüssigkeit oder ein Feststoff bildet.

### Ideales Gas

Ein ideales Gas ist ein Gas, dessen kleinste Teilchen

1. Massenpunkte sind, die also kein eigenes Volumen besitzen und
2. dessen kleinste Teilchen keine Anziehungskräfte aufeinander ausüben.

Die ideale Gasgleichung gilt exakt nur für ein ideales Gas. Es gibt kein ideales Gas. Für reale Gase gilt die ideale Gasgleichung mit guter Genauigkeit, wenn

1. Der Druck niedrig ist. Dies der Fall ist, wenn die Anzahl der Teilchen pro Volumen klein ist und das Eigenvolumen der Teilchen verglichen mit den Zwischenräumen vernachlässigbar ist,
2. die Temperatur hoch ist, so dass die Bewegungen der Teilchen schnell sind und diese nicht aneinander haften bleiben. „Hohe Temperatur“ bedeutet insbesondere deutlich höher als die

<sup>19</sup> Statt  $\text{Pa} \cdot \text{m}^3$  könnte man auch schreiben  $\text{N} \cdot \text{m}$ , da gilt  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ . Wie Sie im Physikunterricht des 2. Semesters lernen werden, kann man auch die Energieeinheit J (**Joule**), die nämlich definiert ist als  $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}$ , verwenden. Üblicherweise findet man die Einheit der allgemeinen Gaskonstante in den Lehrbüchern der Physik und Chemie

daher als  $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ .

Kondensationstemperatur (= Siedetemperatur) des betreffenden Stoffs. Beispielsweise kann Wasserdampf bei 101°C nur sehr ungenau durch das ideale Gasgesetz beschrieben werden, da Wasser erst bei 100°C (bei Normaldruck) gasförmig wird, während dies für Sauerstoff mit einer Siedetemperatur von -183°C kein Problem ist.

## Das Van-der-Waals-Gasgesetz

(nach [Johannes Diderik van der Waals](#), 1837 – 1923)

Wendet man das ideale Gasgesetz auf ein reales Gas an, so macht man nach dem oben gesagten zwei Fehler:

### 1. Fehler und seine Korrektur

Das Volumen der Gasportion besteht nicht nur aus den Zwischenräumen zwischen den Teilchen, sondern auch dem Eigenvolumen  $V_{\text{eigen}}$  der kleinsten Teilchen. Dort, wo ein bereits ein Teilchen ist, kann nicht ein weiteres sein. Das heißt, jedem einzelnen Teilchen steht nicht das gesamte Gefäßvolumen  $V$  zum Umherfliegen zur Verfügung, sondern nur das kleinere Volumen  $V - V_{\text{eigen}}$ . Das Eigenvolumen ist offensichtlich proportional zur Anzahl der Teilchen, denn doppelt so viele Teilchen nehmen ein doppelt so großes Eigenvolumen ein. Da die Stoffmenge nur ein Vielfaches der Teilchenanzahl ist, ist das Eigenvolumen  $V_{\text{eigen}}$  auch proportional zur Stoffmenge:  $V_{\text{eigen}} \propto n$ . Durch Einführung einer Proportionalitätskonstante  $b$  wird daraus eine Gleichung:  $V_{\text{eigen}} = nb$ . Die Proportionalitätskonstante  $b$  hat die Einheit  $\text{m}^3/\text{mol}$ . Anschaulich gibt sie das Eigenvolumen von 1 mol der kleinsten Teilchen an, also das Volumen, das ein mol der Teilchen ohne Zwischenräume einnehmen. Die Van-der-Waals-Konstante  $b$  ist eine Materialkonstante, d. h. ihr Zahlenwert hängt von der Art des Gases ab und muss für jedes einzelne Gas gemessen (oder in einem geeigneten Werk nachgeschlagen) werden. Man erhält somit das korrigierte Gasgesetz  $p(V - V_{\text{eigen}}) = nRT$ , oder, mit  $V_{\text{eigen}}$  wie besprochen ersetzt,  $p(V - nb) = nRT$ .

Kontrollfrage:

Für eine Gasportion seien  $V$ ,  $n$  und  $T$  gegeben, außerdem die Van-der-Waals-Konstante  $b$  für das betreffende Gas. Nun wird der Druck  $p$  ausgerechnet auf zwei Arten:

1. Gemäß dem idealen Gasgesetz und
2. gemäß dem obigen korrigierten Gasgesetz.

Nach welcher Gleichung ergibt sich der größere Druck?

### 2. Fehler und seine Korrektur:

Die Anziehungskräfte zwischen den kleinsten Teilchen werden im idealen Gasgesetz vernachlässigt. Ein Gasteilchen, das sich z.B. weit links in einem Gefäß befindet, wird von mehr Teilchen nach rechts gezogen als nach links. Insgesamt werden also alle Teilchen durch die Anziehungskräfte in die Mitte des Gefäßes gezogen. Dadurch sinkt der Druck um den so genannten Binnendruck  $p_{\text{binnen}}$ . Damit kann man folgendes korrigiertes Gasgesetz formulieren:

$$p = \frac{nRT}{V} - p_{\text{binnen}}. \text{ Der Binnendruck } p_{\text{binnen}} \text{ ist proportional zu } \frac{n^2}{V^2}, \text{ so dass man nach}$$

Einführung einer weiteren Proportionalitätskonstanten  $a$  formulieren kann  $p_{\text{binnen}} = a \frac{n^2}{V^2}$ . Die

Proportionalitätskonstante  $a$  hat die Einheit  $\frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^6}{\text{mol}^2} = \frac{\text{N} \cdot \text{m}^4}{\text{mol}^2}$ . Diese zweite Van-der-Waals-

Konstante ist wiederum eine Materialkonstante.

Setzt man dies in die obige korrigierte Gleichung ein, so erhält man  $p = \frac{nRT}{V} - a \frac{n^2}{V^2}$  oder umgeformt  $(p + a \frac{n^2}{V^2})V = nRT$  .

Kontrollfrage:

Für eine Gasportion seien  $V$ ,  $n$  und  $T$  gegeben, außerdem die Van-der-Waals-Konstante  $a$  für das betreffende Gas. Nun wird der Druck  $p$  ausgerechnet auf zwei Arten:

1. Gemäß dem idealen Gasgesetz und
2. gemäß dem obigen korrigierten Gasgesetz.

Nach welcher Gleichung ergibt sich der größere Druck?

Die Van-der-Waals-Gasgleichung

Fasst man die beiden Korrekturen am idealen Gasgesetz zusammen, so erhält man das Van-der-Waals-Gasgesetz:

$$(p + a \frac{n^2}{V^2})(V - nb) = nRT$$

Der Vorteil des Van-der-Waals-Gasgesetzes ist seine größere Genauigkeit bei der Anwendung auf reale Gase verglichen mit dem idealen Gasgesetz. Allerdings hat das ideale Gasgesetz „Glück“: Die beiden Fehler heben sich teilweise gegenseitig auf. Wenn Sie die letzten beiden Kontrollfragen richtig beantwortet haben, so haben Sie erkannt, dass die Berücksichtigung des Eigenvolumens einen höheren Druck zur Folge hat als sich nach dem idealen Gasgesetz ergeben würde. Bei der Berücksichtigung des Binnendrucks ist es umgekehrt.

Die Nachteile des Van-der-Waals-Gasgesetzes sind die Notwendigkeit, für jedes Gas die beiden Van-der-Waals-Konstanten  $a$  und  $b$  kennen zu müssen und der erhöhte mathematische Aufwand bei Berechnungen mit dem Van-der-Waals-Gasgesetz verglichen mit dem idealen Gasgesetz. Insbesondere macht es Probleme, das Van-der-Waals-Gasgesetz nach  $n$  oder  $V$  aufzulösen.

Exkurs: Phasendiagramme

Mit dem mittlerweile erworbenen Wissen über Gase, Druck und Temperatur lohnt es sich, nochmal einen Blick auf die Abhängigkeit der [Änderungen der Aggregatzustände](#) von Temperatur und Druck zu werfen. Ein gutes Hilfsmittel dazu sind Phasendiagramme. Abbildung 10 zeigt links das Phasendiagramm für Kohlendioxid, rechts das Phasendiagramm für Wasser. Erwärmt man Kohlendioxid bei einem Druck von 0,1 MPa = 1000hPa, also etwa Normaldruck, so bewegt man sich entlang der unteren gestrichelten Linie. Dabei geht man vom festen direkt zum gasförmigen Aggregatzustand über. Dies steht in Einklang mit der Beobachtung, dass festes Kohlendioxid („Trockeneis“) bei Normaldruck bei Erwärmung sublimiert. Die Abbildung zeigt aber auch, dass es bei einem Druck von mehr als 0,5 MPa bei geeigneter Temperatur auch flüssiges Kohlendioxid gibt. Erwärmt man bei Normaldruck Wasser, so sieht man im rechten Teildiagramm, dass man dann nacheinander vom festen über den flüssigen zum gasförmigen Aggregatzustand übergeht. Dies spiegelt die Tatsache wieder, dass Wasser bei Normaldruck je nach Temperatur in allen drei Aggregatzuständen vorliegen kann. Die Abbildung zeigt außerdem, dass festes Wasser (Eis) bei genügend kleinen Drucken bei Erwärmung nicht mehr schmilzt, sondern sublimiert.

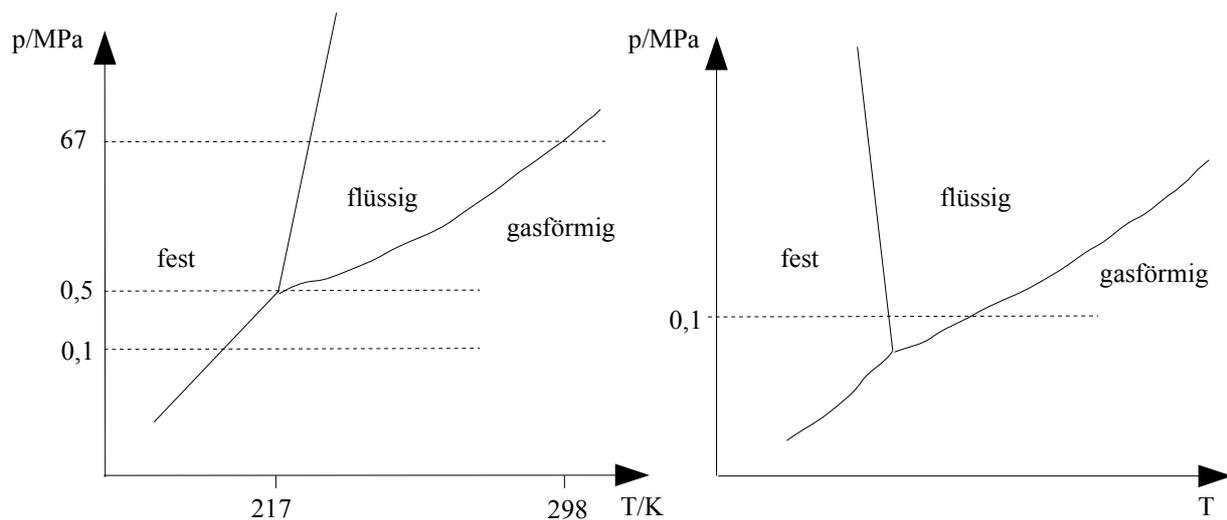


Abbildung 10: Phasendiagramme

Interessant ist, dass beim Kohlendioxid die Linie, die den flüssigen vom festen Aggregatzustand trennt, von links nach rechts steigt, während sie beim Wasser von links nach rechts fällt. Dies bedeutet, dass flüssiges Kohlendioxid bei konstanter Temperatur zum Erstarren gebracht werden kann, indem man den Druck erhöht. Statt dessen kann man festes Wasser (Eis) schmelzen, indem man den Druck erhöht. Die Verhältnisse beim Kohlendioxid sind der Normalfall, diejenigen bei Wasser die Ausnahme. Bei steigendem Druck versucht jeder Stoff, sich sozusagen klein zu machen, indem er in den Aggregatzustand wechselt, bei dem er am wenigsten Platz benötigt, also die größte Dichte hat. Dies ist niemals der gasförmige Aggregatzustand, sondern meistens der feste: Festes Kohlendioxid (Trockeneis) geht in flüssigem Kohlendioxid unter<sup>20</sup>. Festes Wasser (Eis) schwimmt dagegen auf flüssigem Wasser.

### 3. Luft und Verbrennung

#### Luft: Ein Gasmisch

Zusammensetzung der Luft	
Luft ist ein Gasmisch. Trockene Luft setzt sich folgendermaßen zusammen:	
Komponente	Anteil am Volumen in %
Stickstoff, N <sub>2</sub>	78%
Sauerstoff, O <sub>2</sub>	21%
Argon, Ar	1%
Kohlendioxid, CO <sub>2</sub>	0,036%
Aufgrund von Rundungsfehlern ergeben sich etwas mehr als 100%	

Tabelle 6: Zusammensetzung von Luft

Luft enthält Wasserdampf in veränderlichen Anteilen, außerdem eine Vielzahl weiterer Stoffe, deren Anteile aber zusammen nur etwa 0,003% ausmachen.

Der Anteil von Wasserdampf ist mit bis zu 3% am höchsten in geringer Höhe über dem tropischen Ozean. In anderen Regionen, insbesondere aber auch in einigen Kilometern Höhe, kann der Wasseranteil unter 0,01% liegen.

<sup>20</sup> Der Autor muss allerdings gestehen, den Versuch nicht durchgeführt zu haben. Mehr als fünffacher Atmosphärendruck und tiefe Temperaturen sprechen gegen eine einfache Durchführung mit Kohlendioxid. Da das Verhalten aber der Normalfall ist, kann man es auch bei anderen Stoffen finden. Gibt man beim Pommes-Fritsen in geschmolzenes Bratfett ein Stück festes Bratfett, so geht dieses unter.

## Verbrennung

Stickstoff, Argon und Kohlendioxid sind reaktionsträge Stoffe. Sauerstoff dagegen ist sehr reaktionsfähig. Reaktionen „mit Luft“, z.B. Verbrennungen, sind daher fast immer Reaktionen mit Sauerstoff.

Bei der vollständigen Verbrennung, d.h. bei einer Verbrennung, bei der Sauerstoff im Überschuss vorliegt, reagieren

- Kohlenstoff, dem Hauptbestandteil von Kohle, zu Kohlendioxid:  
 $C + O_2 \rightarrow CO_2$
- Kohlenwasserstoffe, also Verbindungen zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, zu Kohlendioxid und Wasser:  
 $4 C_m H_n + (4m + n) O_2 \rightarrow 4m CO_2 + 2n H_2O$

Kohlenwasserstoffe spielen eine große Rolle als Energieträger, z.B. besteht Erdgas zum überwiegenden Teil aus Methan,  $CH_4$ . Propan,  $C_3H_8$ , und Butan  $C_4H_{10}$  werden in Feuerzeugen und Gaskartuschen verwendet. Benzin ist ein kompliziertes Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe. Das bei der Verbrennung entstehende Wasser tritt bei den hohen Temperaturen meistens gasförmig auf.

### Kontrollfragen:

Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die vollständige Verbrennung von Methan, Propan und Butan. Geben Sie jeweils die Gleichung mit den kleinsten, ganzzahligen stöchiometrischen Faktoren an.

Tiere, z.B. auch Vertreter der Gattung Homo Sapiens (d.h. Menschen), gewinnen die Energie zum Leben durch Verbrennen von verspeister Nahrung mit eingeatmetem Sauerstoff. Mit Hilfe von Enzymen gelingt es dem Körper, diese Verbrennung bei relativ niedrigen Temperaturen durchzuführen. Die Nahrung besteht aus Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff, außerdem von weiteren Elementen, die aber keine oder nur untergeordnete Bedeutung als Energieträger haben, z.B. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und viele andere. Abfallprodukte sind vor allem Kohlendioxid und Wasser, die unter anderem beim Ausatmen ausgeschieden werden. Das entstandene Kohlendioxid wird durch Pflanzen aufgenommen und mit Hilfe der Energie des Sonnenlichts in Pflanzengewebe umgewandelt, das z.T. wieder als Nahrung für Tiere dienen kann.

### Exkurs: Kohlenstoffkreislauf und Treibhauseffekt

Die Produktion von Kohlendioxid durch Tiere, zum Teil auch durch niedere Lebewesen wie Bakterien bei der Verrottung<sup>21</sup>, hält sich ohne menschlichen Einfluss in etwa die Waage mit der Aufnahme von Kohlendioxid durch das Pflanzenwachstum. Dieser Kreislauf ist gestört durch das zusätzliche Kohlendioxid, das durch Verbrennen von fossilen Brennstoffen, also beispielsweise Kohle, Erdöl und Erdgas, durch menschliche Aktivitäten in die Atmosphäre abgegeben wird. Da Kohlendioxid relativ gut in Wasser gelöst werden kann, wird dieses zusätzliche Kohlendioxid vor allem durch die Meere aufgenommen. Ein kleiner Teil erhöht die Konzentration dieses Gases in der Atmosphäre. Der in der Tabelle 14 genannte Anteil des Kohlenstoffdioxids am Volumen der Luft von 0,036% gibt in etwa den Stand des Jahres 2000 an. Vorindustriell, das heißt um 1800, betrug der Anteil lediglich 0,028%.

Kohlendioxid ist ein farbloses Gas, das heißt, es lässt sichtbares Licht von der Sonne ungehindert passieren. Im infraroten Teil des Lichtspektrums absorbiert es aber Strahlung. So wird beispielsweise Wärmestrahlung von der Erde zurückgehalten. Ohne diesen *Treibhauseffekt*, wäre die durchschnittliche Temperatur auf der Erde  $-15^\circ C$  statt wie tatsächlich  $+15^\circ C$ . Leben in der uns bekannten Form wäre kaum möglich. Für diesen *natürlichen Treibhauseffekt* ist neben Kohlendioxid vor allem Wasserdampf verantwortlich.

Durch die Erhöhung der Konzentration von Kohlendioxid in der Luft durch menschliche Aktivitäten wird der natürliche Treibhauseffekt durch den *anthropogenen*<sup>22</sup> *Teibhauseffekt* verstärkt. Der dadurch zu erwartende Temperaturanstieg könnte die Niederschlagsverteilung (Regen etc.) verändern und dadurch Bedingungen für

21 die Verrottung: Vorgang, dem z.B. eine Bananenschale unterliegt, die man 1 Jahr im Garten liegen lässt

22 anthropogen: vom Menschen verursacht

Landwirtschaft in vielen Teilen der Erde verschlechtern. Außerdem könnte der Meeresspiegel ansteigen, da das wärmere Wasser etwas mehr Raum beansprucht<sup>23</sup>. Dadurch könnten tief liegende Teile der Erde überflutet werden.

Auch Metalle können brennen. Sehr gut brennen z.B. Natrium und Magnesium. Auch Pulver von Aluminium oder Eisen brennt gut. Größere Stücke von Aluminium lassen sich nur schwer verbrennen, noch schwieriger ist dies bei Eisen.

Kontrollfrage:

Warum brennt Pulver besser als ein großes Stück eines Brennstoffs?

## Brandschutz

Zum Löschen eines Brandes kann man

1. dem Feuer den Brennstoff entziehen
2. den Sauerstoff entziehen
3. den Brandherd abkühlen, bis die Reaktion zum Erliegen kommt.

Das zweite Prinzip findet z.B. Anwendung bei Feuerlöschern mit Kohlendioxid, Schaum oder Pulver. Das wichtigste Löschmittel ist Wasser. Dabei findet das zweite und dritte Prinzip Anwendung.

Nicht alle Brände können mit Wasser gelöscht werden. Mit Wasser kann man keinen Metallbrand löschen, da das brennende Metall statt mit Sauerstoff mit Wasser weiter reagieren kann. Nicht mit Wasser löslich sind auch brennende Flüssigkeiten, die nicht in Wasser löslich sind und eine kleinere Dichte haben als Wasser. Sie schwimmen oben und brennen dort weiter. Das betrifft beispielsweise Benzin oder auch Speiseöl auf dem Herd.

Ob brennbare Flüssigkeiten mit Wasser gelöscht werden können oder nicht, ist auf den jeweiligen Flaschen vermerkt. VbF A: Verordnung brennbare Flüssigkeiten Gefahrenklasse A: nicht mit Wasser löslich. VbF B: Verordnung brennbare Flüssigkeiten Gefahrenklasse B: mit Wasser löslich.

Kontrollfrage:

Kann man brennenden Spiritus (besteht hauptsächlich aus Ethanol, d.h. „Alkohol“) mit Wasser löschen? Beantworten Sie die Frage, indem Sie das oben Gesagte anwenden. Überprüfen Sie dann Ihr Ergebnis, indem Sie auf einer Spiritusflasche nachschauen, ob Spiritus zur Gefahrenklasse A oder B gemäß der VbF gehört.

## Beispielaufgabe

Hier eine typische Aufgabe zu den Themen Stöchiometrie, Gasgesetze, Luft und Verbrennung:

1,24 g einer Verbindung nehmen bei  $\vartheta = 200^\circ\text{C}$  und  $p = 1013 \text{ hPa}$  ein Volumen von  $V = 776 \text{ mL}$  ein. Die Verbindung ist bei diesen Bedingungen gasförmig. Die Verbindung ist aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut. Verbrennt man 1,24 g dieser Verbindung, dann erhält man 1,76 g Kohlendioxid und 1,08 g Wasser.

- a) Welches Volumen Luft bei Standardbedingungen benötigt man?
- b) Wie lautet die Verhältnisformel der Verbindung?
- c) Wie lautet die Molekülformel der Verbindung?

---

<sup>23</sup> Die oft gehörte Behauptung, der Meeresspiegel würde zusätzlich steigen, weil die Eismassen der Erde abschmelzen, ist umstritten.

a) Da nur Sauerstoff reagiert und Sauerstoff nur 21% des Volumens der Luft ausmacht gilt  $V(\text{Luft}) = \frac{100}{21} V(\text{O}_2)$ . Für das Volumen des Sauerstoffs gilt  $V(\text{O}_2) = \frac{n(\text{O}_2)RT}{p}$ . Die

Stoffmenge des Sauerstoffs kann man gemäß  $n(\text{O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)}$  berechnen. Die Masse des Sauerstoffs ergibt sich aus dem Gesetz von der Erhaltung der Masse. Insgesamt erhält man

$$V(\text{Luft}) = \frac{100}{21} \frac{\frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} RT}{p} = \frac{100}{21} \frac{(1,76 \text{ g} + 1,08 \text{ g} - 1,24 \text{ g}) \cdot 8,31 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}}{32 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1013 \cdot 10^2 \text{ Pa}} = 5,82 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 5,82 \text{ L}$$

b)  $\text{C}_i\text{H}_j\text{O}_k + (i + j/4 - k/2) \text{O}_2 \rightarrow i \text{CO}_2 + j/2 \text{H}_2\text{O}$

$$n(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} = \frac{1,76 \text{ g}}{44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,04 \text{ mol} \quad n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1,08 \text{ g}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,06 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} = \frac{1,76 \text{ g} + 1,08 \text{ g} - 1,24 \text{ g}}{32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,05 \text{ mol}$$

Man erhält  $\text{C}_i\text{H}_j\text{O}_k + 5 \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Für die Verbindung ergibt sich somit  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Nach „kürzen“ erhält man die Verhältnisformel  $\text{CH}_3\text{O}$ .

c) Zu finden ist die molare Masse der unbekanntenen Verbindung.

$$M(\text{C}_n \text{H}_{3n} \text{O}_n) = \frac{m}{n} = \frac{mRT}{pV} = \frac{1,24 \text{ g} \cdot 8,31 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 473 \text{ K}}{1013 \cdot 10^2 \text{ Pa} \cdot 776 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3} = 62 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \text{Daraus ergibt sich } n = 2 \text{ und}$$

damit die Molekülformel  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ .

# III. Der Aufbau der Atome

## 1. Radioaktivität

### Entdeckung der Radioaktivität

Im Jahr 1896 entdeckte [Antoine Henri Becquerel](#) (1852 – 1908), dass uranhaltiges Gestein verpacktes Fotomaterial<sup>24</sup> belichtet. Das Ehepaar [Marie Curie](#) (geboren 1867 als Maria Salomea Skłodowska, gestorben 1934) und [Pierre Curie](#) (1859 – 1906) entdeckten, dass auch andere Atome, z.B. Atome der von ihnen entdeckten Elemente Polonium (Po) und Radium (Ra) diese Eigenschaft besitzen. Sie schlossen daraus, dass diese Stoffe eine unsichtbare Strahlung aussenden. Die Eigenschaft, solche Strahlung aussenden zu können, nannten sie *Radioaktivität*.

Im Jahr 1900 untersuchten Pierre Curie und [Ernest Rutherford](#) das Verhalten radioaktiver Strahlung in einem elektrischen Feld. Das elektrische Feld wird dabei durch zwei Metallplatten erzeugt, zwischen die eine hohe elektrische Spannung angelegt wird. In die Flugbahn der Strahlung wird hinter dem elektrischen Feld eine Fotoplatte gestellt, um festzustellen, wo die Strahlung auftrifft.

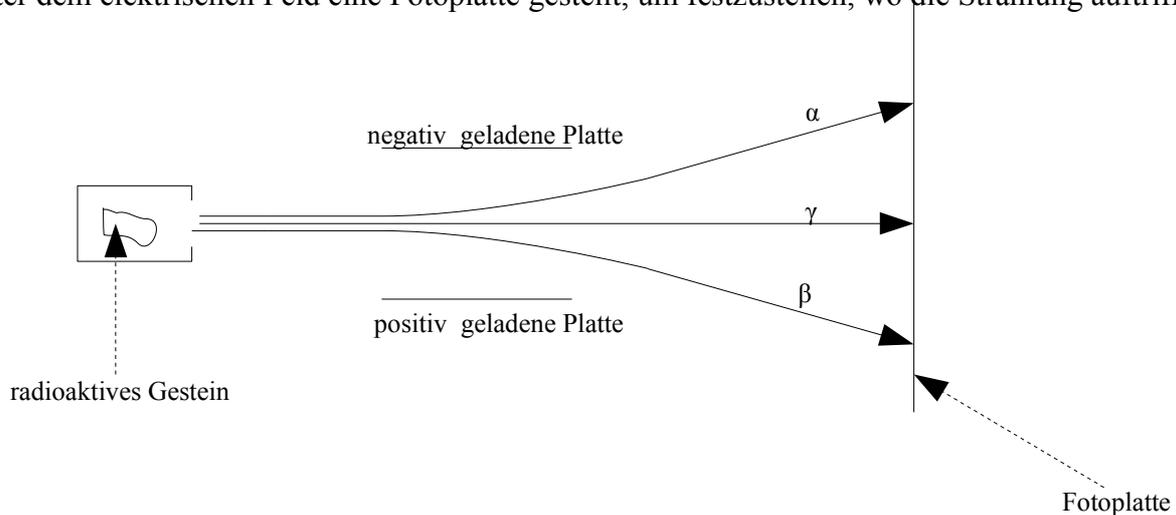


Abbildung 11: Arten radioaktiver Strahlung

Man beobachtet, dass auf der Fotoplatte drei Flecken entstehen. Offenbar wird ein Teil der Strahlung zur elektrisch negativ geladenen Platte abgelenkt. Man nennt diese Strahlung  $\alpha$ -Strahlung. Sie scheint offenbar aus positiv geladenen Teilchen zu bestehen. Ein anderer Teil der Strahlung wird zur positiven Platte abgelenkt. Man nennt diese  $\beta$ -Strahlung. Sie scheint aus negativ geladenen Teilchen zu bestehen. Ein weiterer Teil der Strahlung wird nicht abgelenkt, sondern geht geradlinig durch das elektrische Feld zwischen den beiden geladenen Metallplatten hindurch. Man nennt diese Strahlung  $\gamma$ -Strahlung.

#### Arten von Radioaktivität

Untersucht man die  $\alpha$ -Teilchen genauer, so stellt man fest, dass ihre Ladung  $+2e$  beträgt und ihre Masse  $4u$ . Sie sind aus zwei Protonen und zwei Neutronen zusammengesetzt. Man könnte sie auch als Helium-Kerne  ${}^4_2\text{He}^{2+}$  auffassen. Die zwei Protonen und zwei Neutronen stammen aus dem Kern eines radioaktiven Atoms. Dessen Ordnungszahl nimmt durch den  $\alpha$ -Zerfall um zwei, dessen

<sup>24</sup> Fotomaterial: Z.B. Filme, wie man sie vor dem Zeitalter der Digitalfotografie in Fotoapparate einlegte. Das Fotomaterial von 1896 bestand allerdings nicht aus einem in einem Plastikgehäuse aufgerolltem Film, sondern aus großformatigen Fotoplatten.

Massenzahl um vier ab. Beispielsweise wird aus einem Atom des Nuklids  ${}^{238}_{92}\text{U}$  durch radioaktiven  $\alpha$ -Zerfall ein Atom des Nuklids  ${}^{234}_{90}\text{Th}$ .

$\beta^-$ -Teilchen haben eine Ladung von  $-1e$  und eine Masse von  $9,11 \cdot 10^{-31}$  kg. Es liegt nahe, dass es sich bei den  $\beta^-$ -Teilchen um Elektronen handelt. Dieses Elektron kommt aber nicht aus der Atomhülle. Beim  $\beta^-$ -Zerfall eines Atoms bleibt die Massenzahl erhalten, die Kernladungszahl  $Z$  nimmt um eins zu. Offenbar wandelt sich ein Neutron in ein Proton und ein Elektron um, wobei letzteres als  $\beta^-$ -Teilchen emittiert wird. Aus einem Atom des Nuklids  ${}^{227}_{89}\text{Ac}$  wird durch  $\beta^-$ -Zerfall ein Atom des Nuklids  ${}^{227}_{90}\text{Th}$ .

$\gamma$ -Strahlung ist eine elektromagnetische Welle, vergleichbar mit dem Licht, nur mit viel kürzerer Wellenlänge. Ordnungszahl und Kernladungszahl eines Atoms ändern sich bei  $\gamma$ -Zerfall nicht.

Da  $\alpha$ -Strahlung und  $\beta^-$ -Strahlung aus elektrisch geladenen Teilchen besteht, muss ein zuvor neutrales Atom nach dem Abstrahlen eines  $\alpha$ - oder  $\beta^-$ -Teilchens negativ bzw. positiv geladen sein, da die elektrische Ladung eine Erhaltungsgröße ist. Diese so entstandenen Ionen sind aber meist nicht sehr stabil und werden durch Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen schnell wieder zu neutralen Atomen. Die  $\alpha$ -Teilchen „suchen“ sich auch schnell zwei Elektronen und werden dadurch zu neutralen  ${}^4_2\text{He}$ -Atomen. Auch  $\beta^-$ -Teilchen werden nach kurzer Zeit von Atomen und Ionen aufgenommen. Befasst man sich mit Radioaktivität, so werden die nachfolgenden „Ladungsaustausch-Reaktionen“ meistens nicht näher untersucht. Bei der Notation von radioaktiven Umwandlungen werden daher normalerweise keine Ladungen notiert, obwohl Ladungen auftreten.

## Zerfallsreihen

Notation von radioaktiven Umwandlungen

Radioaktive Umwandlungen werden ähnlich wie chemische Reaktionen notiert. Es gibt verschiedene Notationen. Der Pfeil wird dabei am besten als „zerfällt zu“ gelesen.

Notation eines  $\alpha$ -Zerfalls:  ${}^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$  oder  ${}^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + \alpha$  oder  ${}^{210}_{84}\text{Po} \xrightarrow{\alpha} {}^{206}_{82}\text{Pb}$

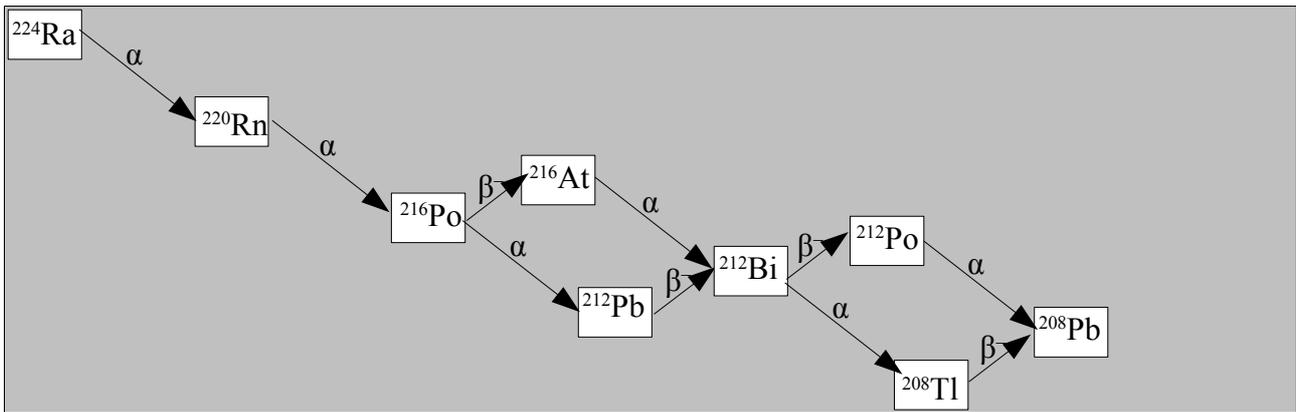
Notation eines  $\beta^-$ -Zerfalls:  ${}^{60}_{27}\text{Co} \rightarrow {}^{60}_{28}\text{Ni} + e^-$  oder  ${}^{60}_{27}\text{Co} \rightarrow {}^{60}_{28}\text{Ni} + \beta^-$  oder  ${}^{60}_{27}\text{Co} \xrightarrow{\beta^-} {}^{60}_{28}\text{Ni}$

$\gamma$ -Zerfall tritt auf, wenn Atomkerne von einem energetisch angeregten Zustand in einen energieärmeren Zustand übergehen und die Energiedifferenz als  $\gamma$ -Strahlung abgeben. Ein Atomkern in einem angeregten Zustand entsteht oft nach einem anderen radioaktiven Zerfall. Die Anregung wird durch einen Stern hinter dem Elementsymbol angegeben. Somit gilt.

Notation eines  $\gamma$ -Zerfalls:  ${}^{222}_{86}\text{Rn}^* \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + \gamma$  oder  ${}^{222}_{86}\text{Rn}^* \xrightarrow{\gamma} {}^{222}_{86}\text{Rn}$

Die jeweils letzte Schreibweise mit der Art des Zerfalls über dem Pfeil ist vor allem günstig, um *radioaktive Zerfallsreihen* zu notieren, bei denen aus einem radioaktiven Nuklid nach einem radioaktiven Zerfall ein ebenfalls radioaktives Nuklid entsteht usw. Beispiel für eine Zerfallsreihe:

${}^{238}_{92}\text{U} \xrightarrow{\alpha} {}^{234}_{90}\text{Th} \xrightarrow{\beta} {}^{234}_{91}\text{Pa} \xrightarrow{\beta} {}^{234}_{92}\text{U} \xrightarrow{\alpha} {}^{230}_{90}\text{Th} \xrightarrow{\alpha} {}^{226}_{88}\text{Ra} \xrightarrow{\alpha} {}^{222}_{86}\text{Rn} \xrightarrow{\alpha} {}^{218}_{84}\text{Po}$ . Es gibt Nuklide, die sowohl  $\alpha$ -Zerfall als auch  $\beta^-$ -Zerfall unterliegen. Das heißt, von einer Portion dieses Nuklids zerfallen einige Atomkerne in einem  $\alpha$ -Zerfall, andere in einem  $\beta^-$ -Zerfall, was zu verschiedenen so genannten *Tochternukliden* führt. Eine Zerfallsreihe verzweigt sich bei einem solchen Nuklid. Ein Beispiel für eine Zerfallsreihe mit Verzweigungen:



### Kontrollfragen:

Stellen Sie die jeweiligen kernchemischen Gleichungen auf für folgende Zerfälle:

$\alpha$ -Zerfall von  ${}_{83}^{212}\text{Bi}$ ,  ${}_{88}^{224}\text{Ra}$ ,  ${}_{90}^{232}\text{Th}$ ,  ${}_{92}^{235}\text{U}$  und  $\beta^-$ -Zerfall von  ${}_{36}^{85}\text{Kr}$ ,  ${}_{53}^{131}\text{I}$ ,  ${}_{83}^{212}\text{Bi}$ ,  ${}_{94}^{241}\text{Pu}$

(Hinweis: Es sind also insgesamt acht einzelne kernchemische Gleichungen gefordert.)

Das Nuklid  ${}_{92}^{238}\text{U}$  ist der Beginn einer längeren Zerfallsreihe. Der erste Teil der Zerfallsreihe weist nacheinander folgende Zerfälle auf:  $\alpha$ ,  $\beta^-$ ,  $\beta^-$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ . Formulieren Sie die Zerfallsreihe für diese ersten 7 Zerfälle

Ein Nuklid unterliegt  $\alpha$ -Zerfall, das Tochternuklid  $\beta^-$ -Zerfall, dessen Tochternuklid  $\beta^-$ -Zerfall, das dabei entstehende Tochternuklid  $\alpha$ -Zerfall. Bei diesem entsteht  ${}_{82}^{206}\text{Pb}$ . Geben Sie die vollständige Zerfallsreihe an!

### Exkurs: Elektroneneinfang, spontane Spaltung, $\beta^+$ -Strahlung und Neutronenstrahlung

Außer  $\alpha$ ,  $\beta^-$  und  $\gamma$ -Zerfall tritt in der Natur auch der Elektroneneinfang, manchmal auch  $\epsilon$ -Zerfall (sprich „Epsilon-Zerfall, nach dem [griechischen Buchstaben](#)  $\epsilon$  (Epsilon)) genannt. Dabei „fängt“ der Atomkern ein Elektron aus der Atomhülle ein. Dieses wandelt sich mit einem Proton zu einem Neutron um. Damit bleibt beim Elektroneneinfang die Massenzahl gleich, während die Kernladungszahl um eins abnimmt, also genau umgekehrt wie beim  $\beta^-$ -Zerfall.

Beispiel:  ${}_{19}^{40}\text{K} + e^- \rightarrow {}_{18}^{40}\text{Ar}$

Eine weitere in der Natur auftretende Kernumwandlung ist der spontane Zerfall, bei dem ein schwereres Atom in zwei andere zerfällt. Meist werden dabei auch einige Neutronen emittiert.

Beispiel:  ${}_{92}^{235}\text{U} \rightarrow {}_{53}^{135}\text{I} + {}_{39}^{98}\text{Y} + 2{}_0^1\text{n}$

In Forschungseinrichtungen und kerntechnischen Anlagen entstehen Nuklide, die in der Natur nicht vorkommen. Diese zeigen weitere Arten von Radioaktivität. Die wichtigsten sind der  $\beta^+$ -Zerfall und die Neutronenstrahlung. Beim  $\beta^+$ -Zerfall wandelt sich ein Proton in ein Neutron und ein Positron um. Ein Positron, Symbol  $e^+$ , ist ein Teilchen mit derselben Masse wie ein Elektron, aber einer positiven statt einer negativen Elementarladung. Man sagt, das Positron ist das *Antiteilchen* des Elektrons. Bei der  $\beta^+$ -Strahlung sinkt die Kernladungszahl um eins, während die Massenzahl konstant bleibt, genau wie beim Elektroneneinfang und umgekehrt wie bei der  $\beta^-$ -Strahlung. Beispiel:

${}_{15}^{30}\text{P} \rightarrow {}_{14}^{30}\text{Si} + e^+$  oder  ${}_{15}^{30}\text{P} \rightarrow {}_{14}^{30}\text{Si} + \beta^+$  oder  ${}_{15}^{30}\text{P} \xrightarrow{\beta^+} {}_{14}^{30}\text{Si}$

Neutronenstrahlung erhält man beispielsweise, wenn man Beryllium mit einem  $\alpha$ -Strahler vermischt. Dann kann folgende Reaktion ablaufen:  ${}_4^9\text{Be} + {}_2^4\text{He} \rightarrow {}_6^{12}\text{C} + {}_0^1\text{n}$ . Dabei steht  ${}_0^1\text{n}$  für ein Neutron, für das wie in Kernreaktionsgleichungen üblich, Massenzahl und Kernladungszahl angegeben worden sind.

Beim  $\alpha$ -Zerfall ändert sich die Massenzahl um vier. Bei den anderen natürlichen Zerfällen bleibt sie konstant. Daher kann es keine Kombination von natürlichen radioaktiven Zerfällen geben, bei denen z.B. ein Atom des Nuklids  ${}_{92}^{235}\text{U}$  in ein Atom des Nuklids  ${}_{82}^{206}\text{Pb}$  umgewandelt wird, da sich die Massenzahlen um  $235 - 206 = 29$  unterscheiden, aber eine Änderung um 29 nicht möglich ist, da 29 kein Vielfaches von vier ist.

Insgesamt kann man alle natürlichen radioaktiven Nuklide einer von vier Zerfallsreihen zuordnen. Einer Zerfallsreihe mit Nukliden, deren Massenzahl durch vier teilbar ist, und je eine Zerfallsreihe, deren Massenzahlen bei Division durch vier einen Rest von eins, zwei bzw. drei ergeben.

### Biologische Wirkung radioaktiver Strahlung

Alle Arten von radioaktiver Strahlung besitzen genügend Energie, so dass sie, wenn sie auf ein Lebewesen treffen, chemische Veränderungen an dessen Körpergewebe hervorrufen. Die Lebewesen auf der Erde sind aber dafür ausgelegt, geringe radioaktive Belastung problemlos überstehen zu können. Dies ist notwendig, da durch radioaktive Isotope im Boden und in der Luft und durch die „kosmische Strahlung“, d.h. radioaktive Strahlung aus dem Weltall, alle Lebewesen einer *Hintergrundstrahlung* ausgesetzt sind.

Bei stärkerer Belastung mit radioaktiver Strahlung steigt die Gefahr, an Krebs zu erkranken. Bei extrem starker Belastung führt die dann ausgelöste „Strahlenkrankheit“ innerhalb von einigen Tagen oder gar innerhalb von Stunden zum Tod.

Exkurs: Warum Iodtabletten bei Unfällen in Kernkraftwerken?

Bei den Vorgängen in einem Kernkraftwerk entstehen radioaktive Iod-Isotope. Das Iod wird von der Schilddrüse (ein Organ, das im Hals sitzt; englisch: the thyroid, französisch: la thyroïde) benötigt. Diese verwendet auch die radioaktiven Isotope, wodurch die Schilddrüse einer hohen Strahlung ausgesetzt ist. Die radioaktive Strahlung kommt nicht von außerhalb des Körpers, sondern die Strahlungsquelle sitzt nun im Körper! Nimmt man genügend nicht radioaktives Iod durch Tabletten ein, so wird die Aufnahme von radioaktivem Iod vermindert.

### Zeitlicher Ablauf des radioaktiven Zerfalls: Das Zerfallsgesetz

Wann ein Atom eines radioaktiven Nuklids zerfällt, kann nicht vorhergesagt werden. Hat man aber sehr viele Atome desselben Nuklids, so kann man statistische Aussagen machen. Es zeigt sich, dass sich für jedes radioaktive Isotop eine *Halbwertszeit*  $t_{1/2}$  angeben lässt, nach der genau die Hälfte der ursprünglichen Menge noch übrig ist. Diese Halbwertszeit ist charakteristisch für jedes radioaktive Nuklid. Es gibt keine Möglichkeit, sie zu verändern. Für ein bestimmtes Nuklid ist die Halbwertszeit konstant, insbesondere hängt sie nicht von der noch vorhandenen Menge ab. So hat z.B. das Nuklid  ${}_{86}^{222}\text{Rn}$  eine Halbwertszeit von 3,8 Tagen. Das heißt, von 1 kg dieses Nuklids sind nach 3,8 Tagen noch 500 g übrig. Von 100 g sind nach 3,8 Tagen noch 50 g übrig. Halbwertszeiten können sehr unterschiedlich sein. Es gibt einerseits Nuklide, deren Halbwertszeit mehrere Milliarden Jahre beträgt, andererseits solche, deren Halbwertszeit wenige Mikrosekunden beträgt.

Kontrollfragen:

Wie viel Gramm von 2 kg des Nuklids  ${}_{86}^{222}\text{Rn}$  sind nach 7,6 Tagen noch übrig?

Wie lange dauert es, bis von 2 kg des Nuklids  ${}_{86}^{222}\text{Rn}$  noch 125 g übrig sind?

Die Halbwertszeit von  ${}_{86}^{222}\text{Rn}$  beträgt 3,8 d.

Mathematisch kann man einen solchen Sachverhalt durch eine Exponentialfunktion wiedergeben:

$m_0$  sei die Masse einer Portion eines radioaktiven Nuklids zum Zeitpunkt 0.  $m(t)$  sei die zum Zeitpunkt  $t$  übrige Masse. Dann gilt:  $m(t) = m_0 e^{-\lambda t}$ . Die Größe  $\lambda$  (sprich lambda) heißt *Zerfallskonstante*. Sie ist, wie die Halbwertszeit, charakteristisch für jedes radioaktive Nuklid. Für die Beziehung zwischen der Zerfallskonstanten  $\lambda$  und der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  gilt:  $\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ .

Kontrollfrage:

Welche Einheit könnte die Zerfallskonstante haben?

Da die Größen Teilchenzahl  $N$  und *Stoffmenge*  $n$  bei einem gegebenem Stoff jeweils *proportional* zur Masse  $m$  sind, gilt das Zerfallsgesetz genauso für  $N$  oder  $n$ :

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad \text{bzw.} \quad n(t) = n_0 e^{-\lambda t}$$

### Die Aktivität

Die Aktivität  $A$  einer Portion eines radioaktiven Stoffs gibt man an als Anzahl radioaktiver Zerfälle in einer bestimmten Zeit, z.B. in einer Sekunde. Eine Einheit der Aktivität ist daher z.B. 1/s. Um besser erkennen zu können, dass es sich um eine Aktivität handelt, schreibt man aber statt 1/s üblicherweise 1 Bq, sprich ein *Becquerel*. Die Aktivität eines Nuklids ist proportional zur vorhandenen Menge. Daher gilt das Zerfallsgesetz auch für die Aktivität:  $A(t) = A_0 e^{-\lambda t}$ . Die Aktivität ist gleich der pro Zeit verschwindenden Teilchen, also  $A = -dN(t)/dt$ , in Worten: Die Aktivität ist das Negative der Ableitung der Anzahl der Teilchen nach der Zeit. Mit dem

Zerfallsgesetz gilt damit: 
$$A(t) = \frac{-dN(t)}{dt} = \frac{-N_0 e^{-\lambda t}}{dt} = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = \lambda N(t)$$

### Herkunft der radioaktiven Nuklide und C-14-Methode

Die meisten in der Natur vorkommenden radioaktiven Nuklide sind durch Kernreaktionen in Sternen entstanden oder sind Zerfallsprodukte („*Tochter nuklide*“) von diesen.

Einige radioaktive Nuklide sind ausschließlich in kerntechnischen Anlagen und Forschungseinrichtungen künstlich hergestellt, z.B. alle Isotope der Elemente, die eine größere Ordnungszahl haben als Uran. Man nennt diese Elemente „*Transurane*“.

Andere radioaktive Nuklide entstehen ständig neu durch Partikel, welche die Sonne aussendet („*Sonnenwind*“), die Kernreaktionen in der Atmosphäre der Erde auslösen. So entsteht auch das radioaktive Kohlenstoffisotop  $^{14}_6\text{C}$ . Der Anteil von C-14 am gesamten auf der Erde

vorkommenden Kohlenstoff beträgt nur etwa  $10^{-10}\%$ . Der Anteil ist weitgehend konstant, da gleich viel C-14 durch den Sonnenwind produziert wird, wie durch radioaktiven Zerfall verloren geht. Da sich C-14 von den nicht radioaktiven Kohlenstoffisotopen  $^{12}_6\text{C}$  und  $^{13}_6\text{C}$  chemisch nicht unterscheidet, gelangen C-14-Verbindungen in die Nahrungskette und werden in das Gewebe aller Lebewesen eingebaut. Der Kohlenstoff in allen Lebewesen hat daher den oben erwähnten Anteil von  $10^{-10}\%$  C-14. Daher zeigt 1 g Kohlenstoff aus einem Lebewesen eine Aktivität von 15,3 Zerfällen pro Minute. Stirbt ein Lebewesen, so nimmt sein C-14-Gehalt ab, da der radioaktive Zerfall weiter läuft, aber keine Aufnahme von neuem C-14 durch die Nahrung mehr stattfindet. Dadurch sinkt der C-14-Anteil in toter Biomasse ständig. Aus dem Anteil des noch vorhanden C-14 lässt sich mit Hilfe des Zerfallsgesetzes und der durch Messung ermittelten Zerfallskonstanten von C-14 von  $\lambda_{\text{C-14}} = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ a}^{-1}$  <sup>25</sup> der Todeszeitpunkt des betreffenden Organismus bestimmen.

Dieses Verfahren, *C-14-Methode* oder *Radiokarbonmethode* genannt, hat in der Archäologie (Alttertumskunde) eine große Bedeutung.

Die Methode eignet sich zur Datierung von Ereignissen, die einige hundert bis einige zehntausend Jahre zurück liegen. Bei Ereignissen, die kürzer zurück liegen, ist die Differenz zwischen der

<sup>25</sup> Die Einheit a bedeutet Jahre (von lateinisch annum, ähnlich auch in anderen romanischen Sprachen)

gemessenen Aktivität und der Aktivität von lebendem Gewebe zu gering, um Ergebnisse mit sinnvoller Genauigkeit zu erhalten. Bei zu alten Proben ist zu wenig C-14 übrig, um vernünftige Messwerte zu erhalten. Die C-14-Methode ist verschiedenen Fehlerquellen ausgesetzt, so dass ihre Ergebnisse typischerweise Fehlern von mehreren Prozent unterliegen.

Hier eine Beispielaufgabe zur C-14-Methode:  
 Das „Turiner Grabtuch“, ein Stück Stoff (Abbildung 12, links), dessen fotografisches Negativ (Abbildung 12, rechts) das Bild eines Mannes erkennen lässt, wird von manchen Menschen für das Grabtuch Jesu gehalten. Eine Untersuchung an der Universität Oxford im Jahr 1986 ergab eine C-14-Radioaktivität von 14,1 Zerfällen pro Minute und Gramm Kohlenstoff. Wie alt ist das „Turiner Grabtuch“?  
 (C-14-Radioaktivität von lebendem Gewebe: 15,3 Zerfälle pro Minute und Gramm Kohlenstoff; Zerfallskonstante von  $^{14}\text{C}$  :  $\lambda = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ 1/a}$ )

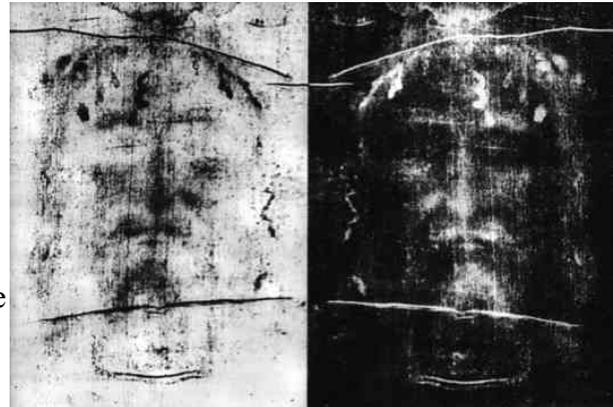


Abbildung 13.

Lösung: Es gilt das Zerfallsgesetz für die Aktivität: *Abbildung 12: Turiner Grabtuch*

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad \text{Nach } t \text{ aufgelöst: } t = -\frac{1}{\lambda} \cdot \ln \frac{A(t)}{A_0} = -\frac{1}{1,21 \cdot 10^{-4} \frac{1}{a}} \cdot \ln \frac{14,1}{15,3} = 675 \text{ a}$$

Somit stammt das Turiner Grabtuch aus der Zeit um 1300 und nicht aus der Zeit Jesu.

## 2. Kernkraft und Kernbindungsenergie

### Stabilität von Atomkernen

Alle Atomkerne mit Ausnahme der Wasserstoffatomkerne besitzen mehrere positiv geladene Protonen, die sich gegenseitig abstoßen. Trotzdem bleiben diese Atomkerne zusammen. Es muss also neben der abstoßenden elektrischen Kraft eine anziehende Kraft zwischen den Nukleonen geben. Diese Kraft nennt man *Kernkraft*, manchmal wird auch der Begriff *starke Wechselwirkung* verwendet. Obwohl die Kernkraft sehr stark sein muss, bemerken wir im Alltag nichts von ihr. Daraus lässt sich folgern, dass ihre Reichweite<sup>26</sup> sehr gering ist und nicht über die Kerne hinaus reicht. Mit diesem Wissen kann man auch verstehen, warum sehr große Atomkerne, z.B. Urankerne, typischerweise radioaktivem  $\alpha$ -Zerfall oder spontaner Spaltung unterliegen: Diese Atomkerne sind größer als die Reichweite der Kernkraft, so dass diese sie nur schlecht zusammenhalten kann.

Exkurs: Die drei Kräfte

Nach heutiger Theorie gibt es drei Arten von Kräften. Alle Kräfte sind also Repräsentanten einer dieser drei „Grundkräfte“:

1. Die Kernkraft (oder starke Wechselwirkung) mit sehr kurzer Reichweite, aber innerhalb dieser Reichweite sehr großen Stärke. Sie tritt zwischen Nukleonen auf.
2. Die elektrische Kraft (oder elektroschwache Wechselwirkung). Ihre Reichweite ist streng genommen unendlich groß, allerdings nimmt ihre Stärke mit größerer Entfernung stark ab. Es gilt nämlich  $F_{\text{el}} \propto \frac{1}{r^2}$ . (Siehe auch den Physikunterricht des 2. Semesters.) Die magnetische Kraft ist eine Abart der elektrischen Kraft.

<sup>26</sup> Reichweite: Entfernung, über die man die Wirkung von etwas bemerken kann. Beispiel: Sie versuchen mit der Fernbedienung eines Fernsehgeräts aus 15m Entfernung das Gerät abzuschalten. Es funktioniert nicht, weil die *Reichweite* der Fernbedienung kürzer ist als 15m.

3. Die Gravitationskraft, die zwischen allen Körper mit Masse wirkt. Sie ist beispielsweise die Ursache, dass alle Dinge auf der Erde „nach unten“ fallen, sie ist auch verantwortlich, dass die Erde von der Sonne angezogen wird und so auf ihrer Bahn bleibt. Die Abhängigkeit der Gravitationskraft vom Abstand ist wie bei der elektrischen Kraft, es gilt also

$$F_{\text{gr}} \propto \frac{1}{r^2} \quad . \text{ (Siehe auch den Physikunterricht des 2. Semesters).}$$

Es könnte sein, dass Sie in älterer Literatur von vier Grundkräften lesen. Dies liegt daran, dass früher die so genannte „schwache Wechselwirkung“ als eigenständige Kraft gezählt wurde, während man sie heute der elektroschwachen Wechselwirkung zuordnet. Zwischenzeitlich wurde auch eine „fünfte Kraft“ intensiv diskutiert; es ist aber bis heute nicht sicher, ob diese nur in den Köpfen einiger Wissenschaftler existiert.

Will man einen Atomkern in seine Bestandteile zerlegen, so muss man die Nukleonen gegen die Kernkraft bewegen. Man muss also Energie aufwenden (siehe die Definition von Arbeit und Energie im Physikunterricht des 2. Semesters). Umgekehrt wird Energie frei, wenn ein Atomkern aus einzelnen Nukleonen zusammengesetzt wird. Diese Energie nennt man *Kernbindungsenergie*. Nach [Albert Einstein](#) (1879 – 1955) ist Masse und Energie dasselbe. Das heißt, setzt man ein Atom aus seinen Bestandteilen zusammen, und es wird dadurch Energie abgegeben, so ist das entstandene Atom ein wenig leichter als die Einzelteile (Protonen, Neutronen und Elektronen), aus denen es zusammengesetzt ist. Aus diesem *Massendefekt* kann man die Kernbindungsenergie errechnen, wenn man den genauen Zusammenhang von Masse und Energie kennt. Dieser mathematische Zusammenhang ist als Einsteinformel  $E = mc^2$  bekannt. Dabei steht E für die Energie in J, m für die Masse in kg und c für die Lichtgeschwindigkeit. Bei der Geschwindigkeit des Lichts ist zu beachten, dass diese in unterschiedlichen Medien wie Luft, Wasser oder Glas unterschiedlich ist. Am schnellsten ist das Licht im Vakuum. In der Einsteinformel muss diese Vakuumlichtgeschwindigkeit eingesetzt werden, die zur Unterscheidung besser mit  $c_0$  ausgedrückt wird. Damit lautet die Einsteinformel genau genommen  $E = mc_0^2$ . Es ist  $c_0 = 2,9979 \cdot 10^8$  m/s, also etwa 300 000 km/s.

Als Beispiel soll nun die Kernbindungsenergie in einem Atom  $^{35}_{17}\text{Cl}$  berechnet werden. Ein solches Atom hat eine Masse von  $34,969\text{u} = 5,8066 \cdot 10^{-26}$  kg. Die Masse von 17 Protonen und 17 Elektronen und 18 Neutronen beträgt  $5,8598 \cdot 10^{-26}$  kg (siehe Tabelle 3). Damit beträgt der Massendefekt zu

$\Delta m = 5,8066 \cdot 10^{-26} \text{ kg} - 5,8598 \cdot 10^{-26} \text{ kg} = -5,32 \cdot 10^{-28} \text{ kg}$ . Setzt man dies in die Einsteinformel ein, so ergibt sich für die Kernbindungsenergie

$$E_b = \Delta m c_0^2 = -5,32 \cdot 10^{-28} \text{ kg} \cdot (2,9979 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}})^2 = -4,78 \cdot 10^{-11} \text{ J} \quad . \text{ Statt der Einheit Joule ist in der}$$

Kernchemie die Energieeinheit Megaelektronenvolt MeV üblich. Zur Herkunft des Namens dieser Energieeinheit sei, mal wieder, auf den Physikunterricht des 2. Semesters verwiesen. Es gilt: 1

$\text{MeV} = 1,602 \cdot 10^{-13} \text{ J}$ . Somit ergibt sich die Bindungsenergie eines Atoms  $^{35}_{17}\text{Cl}$  in dieser Einheit zu  $-298 \text{ MeV}$ . Interessant ist Kernbindungsenergie pro Nukleon. Es ergibt sich

$$\frac{E_b}{A} = \frac{-298 \text{ MeV}}{35} = -8,5 \text{ MeV} \quad .$$

Exkurs: Naturkonstanten und moderne Taschenrechner

Die obigen Rechnungen sind etwas mühsam in den Taschenrechner einzutippen. Allerdings „kennt“ Ihr Taschenrechner alle für diese Rechnung wichtigen Zahlenwerte, nämlich die Masse von Proton, Neutron und Elektron, die Umrechnung von u in kg und die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Diese Werte lassen sich jeweils durch eine Kombination von zwei Tasten abrufen. Wie es jeweils genau geht, ist von Taschenrechnermodell zu Taschenrechnermodell verschieden. Sie müssen daher die Bedienungsanleitung Ihres Taschenrechners studieren.

Kontrollfragen:

Wie groß ist die Kernbindungsenergie beim Kern eines  $^1_1\text{H}$  – Atoms ?

Berechnen Sie die Kernbindungsenergie pro Nukleon bei einem  ${}^{235}_{92}\text{U}$ -Atom. Es hat eine Masse von 235,044 u.

In Abbildung 13<sup>27</sup> ist die Kernbindungsenergie pro Nukleon dargestellt in Abhängigkeit der Massenzahl A. Man erkennt, dass die Kernbindungsenergie pro Nukleon am kleinsten (betragsmäßig am größten) ist für mittelschwere Atome. Zerlegt man ein schweres Atom, z.B. ein Uran-Atom, in mehrere mittelschwere Atome, so wird dabei Energie frei. Diesen Vorgang nennt man *Kernspaltung* oder *Kernfission*. Die Kernspaltung wird in Kernkraftwerken und „Atombomben“ genutzt.

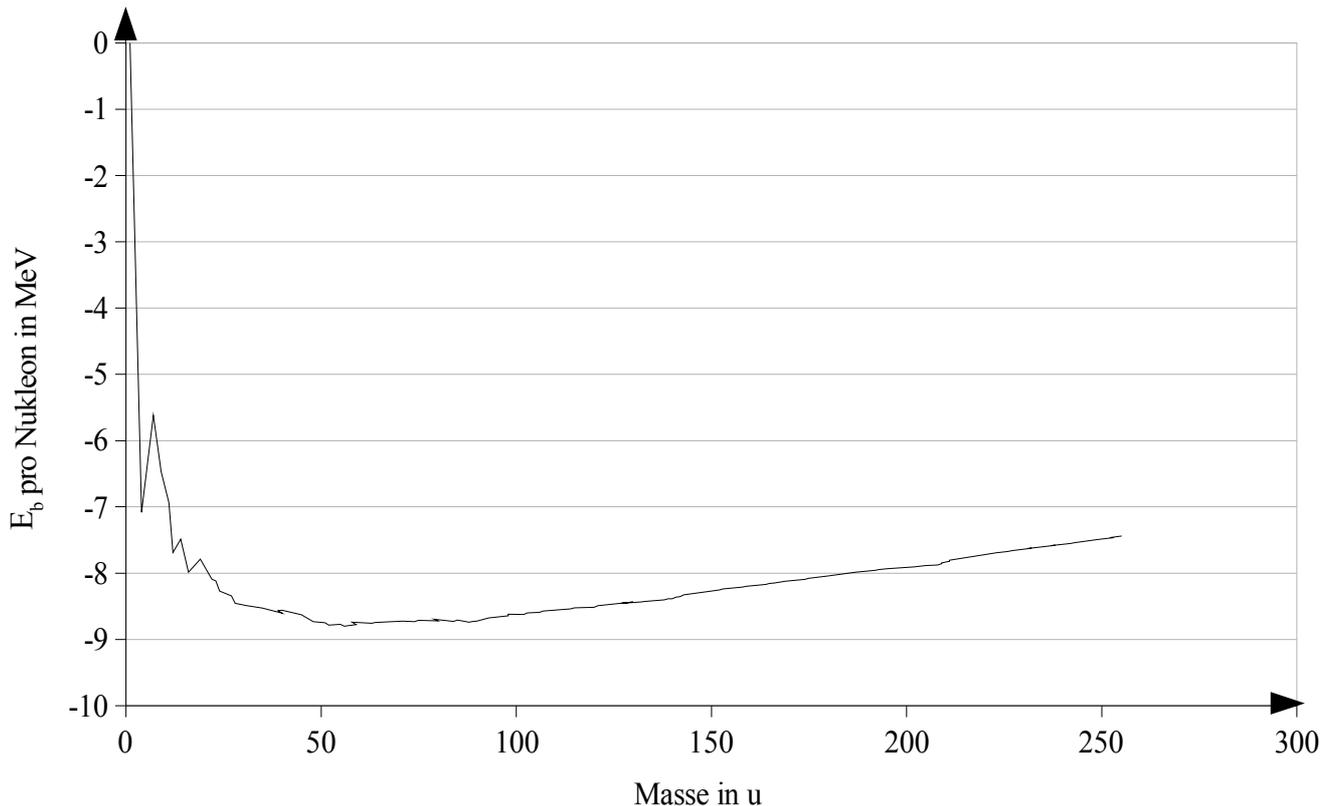


Abbildung 13: Kernbindungsenergie pro Nukleon als Funktion der Massenzahl

#### Exkurs: Die Entdeckung der Kernspaltung

Im Dezember 1938 konnte der Chemiker [Otto Hahn](#) (1879 – 1968) zusammen mit seinem Assistenten [Fritz Straßmann](#) (1902 – 1980) in einer mit Neutronen bestrahlten Probe von Uran Spuren von Barium nachweisen. Hahn vermutete, dass Uranatome durch die Bestrahlung „zerplatzen“ und dabei das Barium entsteht. Er teilte seine Entdeckung per Brief seiner langjährigen Mitarbeiterin, der Physikerin [Elise \(„Lise“\) Meitner](#) (1878 – 1968) mit, die kurze Zeit vorher aufgrund ihrer jüdischen Abstammung aus Nazi-Deutschland nach Schweden geflohen war, und fragte sie, ob diese Erklärung richtig sein kann. Meitner veröffentlichte nach weiteren Experimenten 1939 zusammen mit ihrem Neffen, dem Physiker [Otto Robert Frisch](#) (1904 – 1979) eine Arbeit, in der sie die Theorie von der „Kernspaltung“ theoretisch begründen konnte. 1945 wurde Otto Hahn für die Entdeckung der Kernspaltung mit dem Nobelpreis für Chemie des Jahres 1944 geehrt, der wegen des 2. Weltkriegs nicht pünktlich vergeben werden konnte. Die Entscheidung des Nobelpreis-Komitees, Elise Meitner leer ausgehen zu lassen, gab Anlass zu Kritik.

<sup>27</sup> Für die Erstellung des Diagramms wurde von jedem Element ein Isotop ausgewählt, im Normalfall das in der Natur häufigste oder das stabilste. Wählt man andere Nuklide aus, so sieht die Kurve in Details anders aus.

## Kernspaltung

Natürliches Uran besteht vorwiegend aus dem Isotop  $^{238}_{92}\text{U}$ , das relativ schwer zu spalten ist.

Leichter zu spalten ist das Isotop  $^{235}_{92}\text{U}$ . Für kerntechnische Anwendungen muss der Anteil an  $^{235}_{92}\text{U}$  daher üblicherweise vergrößert werden. Diesen Vorgang nennt man *Anreicherung*. Da sich die verschiedenen Uran-Isotope nicht chemisch, sondern nur durch ihre Masse unterscheiden und dies auch nur um weniger als 1,3%, ist die Anreicherung ein komplizierter Vorgang, der ausgefeiltes technisches Gerät erfordert. Daher wird die Verbreitung von Kernwaffen vor allem dadurch eingeschränkt, dass nur wenige Länder die technischen Möglichkeiten besitzen, Uran anzureichern. Geräte zur Anreicherung von Uran unterliegen strengen Exportbeschränkungen.

Spaltbare Atome, z.B.  $^{239}_{94}\text{Pu}$  werden dadurch gespalten, dass man sie mit Neutronen beschießt.

Bei der Spaltung entstehen weitere Neutronen. Die Spaltung kann beispielsweise folgendermaßen erfolgen:  $^{239}_{94}\text{Pu} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^{144}_{56}\text{Ba} + {}^{94}_{38}\text{Sr} + 2\,{}^1_0\text{n}$ . Die entstehenden Neutronen können dazu verwendet werden, weitere Atome zu spalten. Bei einem Kernkraftwerk muss man erreichen, dass durch die bei der Spaltung eines Atoms entstandenen Neutronen im Durchschnitt wieder genau ein weiteres Atom gespalten wird, so dass die Kettenreaktion kontrolliert mit konstanter Geschwindigkeit abläuft, siehe Abbildung 14.

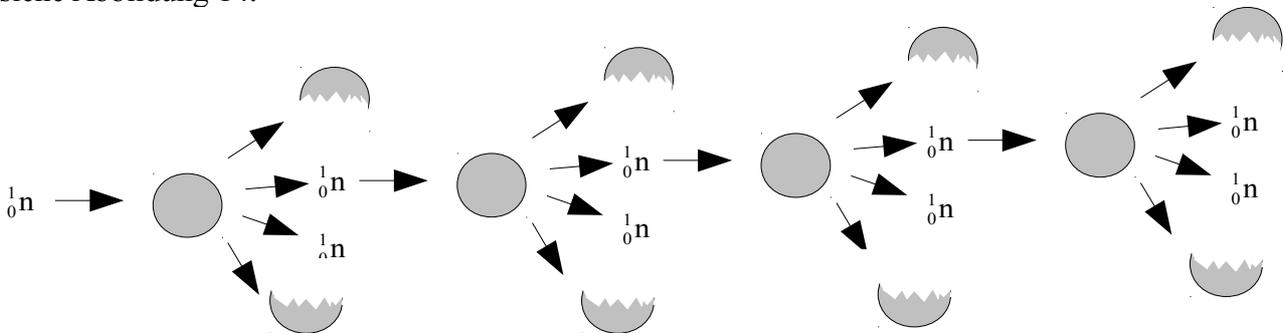


Abbildung 14: Kontrollierte Kettenreaktion im Kernkraftwerk

Bei einer „Atombombe“ muss ein gespaltenes Atom im Durchschnitt mehr als ein weiteres Atom zur Spaltung bringen, damit es zur Explosion kommt, siehe Abbildung 15.

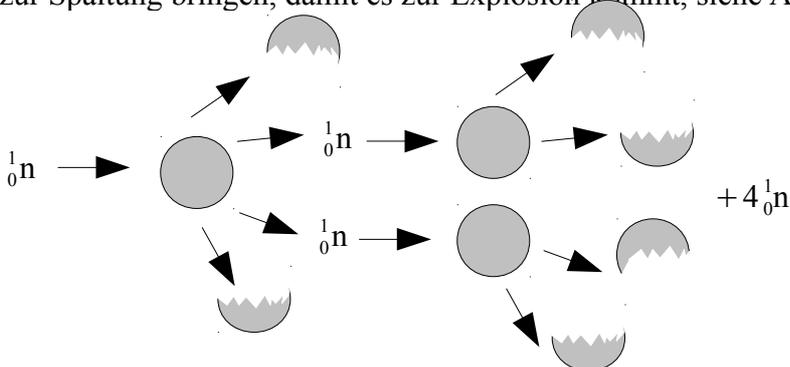


Abbildung 15: Kettenreaktion bei einer "Atombombe"

Wie die Kettenreaktion abläuft, hängt ab von

- der Menge des spaltbaren Materials
- der geometrischen Anordnung des spaltbaren Materials
- der Anwesenheit von Stoffen, die Neutronen absorbieren und
- der Anwesenheit von Stoffen, die Neutronen abbremsen (sogenannte *Moderatoren*), da die meisten spaltbaren Atome leichter durch langsame als durch schnelle Neutronen gespalten werden können. Typische Moderatoren sind Wasser, schweres Wasser oder Grafit (Kohlenstoff). Neutronenabsorber und Moderatoren werden in Kernkraftwerken zur Steuerung benutzt.

#### Exkurs: Vor- und Nachteile der Kernenergie

Beim Betrieb eines Kernkraftwerks entstehen weder das Treibhausgas Kohlendioxid, noch andere Luftschadstoffe. Die Energiedichte von Uran ist sehr hoch, das heißt, ein relativ kleines Uranlager enthält mehr Energie als ein vergleichbares Lager eines fossilen Brennstoffs, z.B. Kohle. Auf der anderen Seite sorgt ein Unfall in einem Kernkraftwerk für eine verheerende radioaktive Verseuchung. Ein Unglück vergleichbar wie jenes 1986 im Reaktor Tschernobyl würde in der dicht besiedelten Bundesrepublik Deutschland noch weit schlimmere Folgen haben. Im Normalbetrieb produziert ein Kernkraftwerk etwa 3 mg radioaktiven Abfall pro erzeugter Kilowattstunde elektrischer Energie. Dies macht für einen typischen deutschen Haushalt mit einem jährlichen Verbrauch von 4000 Kilowattstunden also 12 g radioaktiven Abfall im Jahr, wenn die gesamte elektrische Energie aus Kernenergie stammen würde. Die sichere Lagerung des Abfalls stellt ein Problem dar.

#### Kernfusion

Viel mehr Energie kann man gewinnen, wenn man sehr leichte Atomkerne z.B. des Wasserstoffs, miteinander verschmilzt, da die Kurve in Abbildung 13 hier sehr steil ist. Diesen Vorgang nennt man *Kernfusion*. Die Kernfusion ist die Energiequelle der Sonne und aller anderen Sterne. Die Wasserstoffbombe beruht ebenfalls auf dem Prinzip der Kernfusion.

An der Nutzung der Kernfusion zur Stromerzeugung wird intensiv geforscht. Gelingte es, Kraftwerke mit Fusionsreaktoren zu bauen, so wären die Probleme der Energieversorgung weitgehend gelöst. Allerdings wurden die Schwierigkeiten stets unterschätzt und auch heute ist nicht absehbar, ob und wann Kernfusion zur Stromerzeugung genutzt werden kann. Um zwei Atomkerne miteinander zu verschmelzen, müssen sie mit extrem hohen Geschwindigkeiten aufeinander geschossen werden, da zunächst die abstoßenden elektrischen Kräfte überwunden werden müssen, bis die Kerne sich schließlich so weit genähert haben, dass die anziehende Kernkraft wirksam wird. Diese Geschwindigkeiten werden z.B. in der Sonne durch die große Hitze (mehrere Millionen Kelvin) erreicht. Es gibt aber keinen Werkstoff, aus dem man auf der Erde einen Fusionsreaktor bauen könnte, der diesen Temperaturen standhalten könnte. Man versucht daher, das zu verschmelzende Material durch elektrische und magnetische Felder „festzuhalten“.

#### [e-DaF: Passiv/Partizip 2 mit Wortschatz aus dem Bereich Kernenergie.](#)

#### Exkurs: Herkunft der Elemente

Nach dem Urknall<sup>28</sup> vor ca. 14 Milliarden Jahren waren alle Atome des Universums Wasserstoffatome. In Sternen werden Wasserstoffatome zu Heliumatomen fusioniert. Wenn der Wasserstoff des Sterns zu Neige geht, so zündet die Heliumfusion, bei der schwerere Atome wie Kohlenstoff und Sauerstoff erzeugt werden. Bei sehr massereichen Sternen können diese durch weitere Kernreaktionen zu noch schwereren Atomen bis hin zu Eisenatomen (Massenzahl ca. 56, je nach Isotop leicht unterschiedlich) fusioniert werden. Dabei wird soviel Energie frei, dass diese Atome unter Energieverbrauch (siehe Abbildung 13) zu den übrigen, noch schwereren Atomen fusioniert werden. Wenn der Stern dann als Supernova explodiert, so werden diese schweren Atome ins Weltall geschleudert. Aus solchen Hinterlassenschaften einer Supernova hat sich vor ca. 4,6 Milliarden Jahren unsere Erde gebildet, die, gemessen an den Durchschnittswerten des Universums, einen sehr hohen Anteil schwerer Atome besitzt.

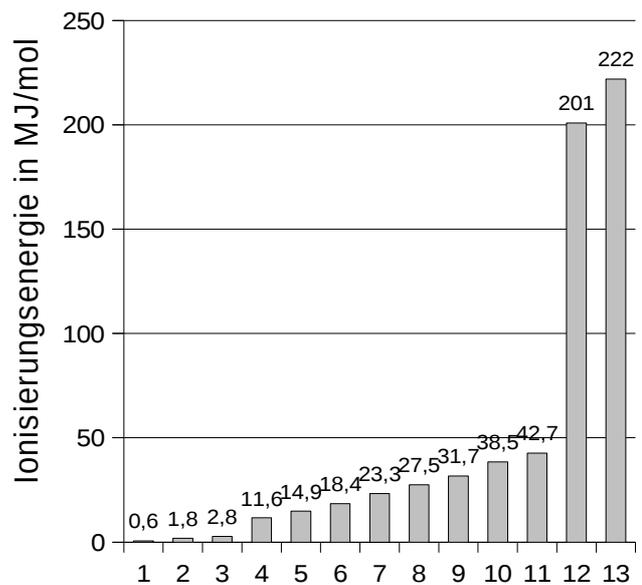
---

28 englisch: the big-bang, französisch: le Big Bang

### 3. Das Schalenmodell

#### **Ionisierungsenergie**

Die Elektronen eines Atoms werden durch die positive Ladung im Atomkern festgehalten. Um ein Elektron aus der Atomhülle zu entfernen, um ein positives Ion zu erzeugen, muss man Energie aufbringen. Diese Energie nennt man *Ionisierungsenergie*. Die für die Entfernung des 1. Elektrons aus einem (neutralen) Atom benötigte Energie heißt 1. Ionisierungsenergie. Entfernt man ein weiteres Elektron, um ein zweifach positiv geladenes Elektron zu erhalten, so muss man die 2. Ionisierungsenergie aufbringen und so weiter. Die Ionisierungsenergie wird meist als Energie, die benötigt wird, um 1 mol Teilchen zu ionisieren, angegeben. Die Einheit ist dann entsprechend J/mol.



#### **Ionisierungsenergien im Vergleich**

Betrachtet man die Ionisierungsenergien von Aluminium (Abbildung 16), so sieht man, dass die Ionisierungsenergien von einem entfernten Elektron zum nächsten ständig zunehmen. Dies liegt daran, dass das nach der 1. Ionisierung entstandene  $Al^+$ -Ion durch seine positive Ladung seine restlichen Elektronen besser festhalten kann. Dieser Effekt verstärkt sich mit jeder weiteren Ionisierung. Auffällig ist der große Sprung zwischen der elften und der zwölften Ionisierungsenergie. Die zwei letzten Elektronen werden also offenbar besonders gut vom Atomkern festgehalten. Diese Beobachtung macht man für alle Atome mit mehr als zwei Elektronen. Deutlich ausgeprägt ist auch der Unterschied zwischen der dritten und der vierten Ionisierungsenergie beim Aluminium-Atom: Die vierte Ionisierungsenergie ist mehr als viermal so groß wie die dritte. Man kann also sagen, dass zwei Elektronen besonders stark an den Kern gebunden sind, acht weitere Elektronen relativ stark und die restlichen drei relativ locker gebunden sind. Die Beobachtung von zwei sehr stark und acht weiteren, relativ stark gebundenen Elektronen macht man nicht nur bei Aluminium, sondern bei allen Atomen mit mehr als zehn Elektronen.

Abbildung 16: Ionisierungsenergien

[e-DaF: Die Information, welche die Einführung des Schalenmodells begründet, wurde aus einem Diagramm gewonnen. Die Beschreibung von Diagrammen wird auch immer gern als Prüfungsthema verwendet. Sie können dies hier üben.](#)

[e-DaF: Wenn Sie das Gelernte über Beschreibung von Grafiken noch verfeinern wollen, dann klicken Sie hier!](#)

## Das Schalenmodell

Die „Sprünge“ (also große Unterschiede) in den Ionisierungsenergien führen zu der Vorstellung, dass die Elektronen sich in *Schalen*<sup>29</sup> um den Atomkern befinden, wobei Elektronen in den inneren Schalen besser durch den Kern festgehalten werden als Elektronen in weiter außen gelegenen Schalen. Das Schalenmodell eines Aluminium-Atoms ist in Abbildung 17 gezeigt. Die Schalen werden von innen nach außen mit K beginnend alphabetisch benannt, also K-, L-, M-, N-, O-, P-, Q-Schale usw.

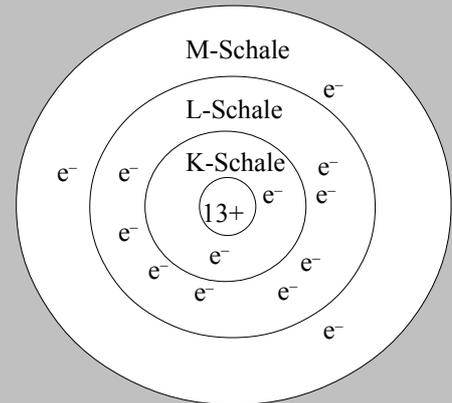


Abbildung 17: Schalenmodell

Die Schale mit der Nummer  $n$  kann maximal  $2n^2$  Elektronen fassen, das heißt die K-Schale maximal zwei Elektronen, die L-Schale maximal acht Elektronen, die M-Schale maximal 18 Elektronen usw.

Ein Atom hat höchstens acht Elektronen in der äußersten Schale. Das heißt z.B. für ein Kalium-Atom mit seinen 19 Elektronen, das sich zwei Elektronen in der K-Schale und acht Elektronen in der L-Schale befinden. Die restlichen neun Elektronen hätten eigentlich alle „Platz“ in der M-Schale, die 18 Elektronen fassen kann, da aber die äußerste Schale nicht mehr als acht Elektronen haben darf, befinden sich in der M-Schale nur acht Elektronen und das neunte Elektron sitzt allein in der N-Schale.

Um die Verteilung der Elektronen auf die Schalen bei allen Atomen angeben zu können, müsste man noch einige Regeln mehr festlegen. Dies soll aber an dieser Stelle unterbleiben. Der interessierte Leser kann sich diese Regeln nach dem Durcharbeiten des [nächsten Unterkapitels](#) selbst erstellen, wenn er die Analogie zwischen „Schale“ im Schalenmodell und „Hauptquantenzahl“ im Orbitalmodell beachtet.

### Kontrollfragen:

1. Zeichnen Sie das Schalenmodell des Kalium-Atoms.
2. Zeichnen Sie das Schalenmodell des Rubidium-Atoms. Hinweis: Ein Rubidium-Atom hat ein Elektron in der äußersten Schale.

## 4. Das Orbitalmodell

### Experiment und Modell

#### Exkurs: Modelle

Mit Hilfe von Modellvorstellungen kann man Beobachtungen erklären. Ein gutes Modell hilft dabei, die Fülle der Beobachtungen einzuordnen und zu erinnern. Außerdem können durch ein Modell Vorhersagen über den Ausgang weiterer Versuche gemacht werden. Diese Versuche müssen dann aber auch tatsächlich durchgeführt und die Vorhersagen überprüft werden, bevor diese als Tatsachen anerkannt werden können.

Ein Modell *ist* niemals die Realität, sondern *bildet* diese lediglich *ab*. Daher gibt es keine richtigen und falschen Modelle, so wie es keine richtigen und falschen Bilder gibt. Es gibt nur gute und schlechte Modelle. Ob ein Modell gut oder schlecht ist, hängt auch davon ab, ob es für den jeweiligen Zweck geeignet ist. Es kann auch durchaus sinnvoll sein, ein und dieselbe Sache durch mehrere, miteinander unvereinbare Modelle zu beschreiben, und je nach Zweck das eine oder andere Modell zu wählen. Dies wird in der Wissenschaft z.B. beim Licht gemacht, das man sich manchmal wie eine Welle, manchmal wie ein Strom von „Lichtteilchen“, den Photonen, vorstellt. Mit diesem „Welle-Teilchen-Dualismus“ arbeitet man auch bei anderen Erscheinungen als dem Licht.

<sup>29</sup> Eine Zwiebel besteht aus *Schalen*, die in verschiedenen Abständen um das Zentrum gelegt sind.

Ähnlich geht man auch im Alltag vor: Wenn Sie in den Alpen wandern gehen, haben Sie vielleicht zwei Landkarten (also Modelle) dabei, eine politische und eine physische. Wenn Sie wissen wollen, ob Sie noch in Deutschland sind, oder ob Sie bereits die Grenze nach Österreich überschritten haben, so werden Sie die politische Karte verwenden. Interessieren Sie sich aber dafür, wie hoch der vor Ihnen liegende Berg ist und auf welchem Weg man ihn am bequemsten besteigen kann, so werden Sie die physische Karte verwenden. Obwohl die Landkarten nicht übereinstimmen, können trotzdem beide in ihrem Sinn richtig sein.

[e-DaF: Der Exkurs kam nicht ohne was Wörtchen „ob“ aus. Dessen Verwendung können Sie hier üben.](#)

Das [im vorigen Unterkapitel](#) erläuterte [Schalenmodell](#) kann verschiedene experimentelle Befunde nicht erklären:

Es gibt ab der L-Schale auch innerhalb einer Schale „Sprünge“ in der Ionisierungsenergie. Man muss die Schalen also noch in „Unterschalen“ unterteilen. Bringt man die Atome in ein Magnetfeld, so verändern sich die Ionisierungsenergien der Elektronen einer Unterschale. Das heißt, die Elektronen einer Unterschale muss man nochmals unterscheiden nach ihrem Verhalten in einem Magnetfeld. Ein Modell, das diese Beobachtungen erklären kann, ist beispielsweise das Bohr-Sommerfeld-Modell (nach [Niels Henrik David Bohr](#), 1885 – 1962 und [Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld](#), 1868 – 1951). Das Bohr-Sommerfeld-Modell muss dafür aber diverse Annahmen machen, die wenig logisch erscheinen.

Das Schalenmodell geht davon aus, dass man sich Elektronen als Teilchen vorstellen muss. Es gibt aber Versuche, die zeigen, dass Elektronen auch Eigenschaften von Wellen besitzen. Dieser Beobachtung trägt das Orbitalmodell Rechnung. Es kann die Energiestufen der Elektronen genauso wie das Bohr-Sommerfeld-Modell erklären, braucht dafür aber keine unbegründeten Annahmen. Der wichtigste Vorteil des Orbitalmodells ist, dass man die chemische Bindung besser erklären kann. Das Orbitalmodell ist daher dasjenige Modell, mit dem man in der modernen Chemie und Physik am meisten anfangen kann. Der große Nachteil des Orbitalmodells ist aber, dass es sehr unanschaulich ist.

### **Welle-Teilchen-Dualismus**

Lässt man eine Wasserwelle gegen eine Wand mit einem Loch laufen, so bildet sich hinter dem Loch eine kugelförmige Welle aus. Macht man zwei Löcher in die Wand, so bilden sich hinter beiden Löchern kugelförmige Wellen, die sich in einiger Entfernung von der Wand überlagern, so dass es Bereiche gibt, in denen sich die Wellen addieren, andere, in denen sie sich gegenseitig vernichten.

Ganz anders, wenn man das Experiment mit kleinen Teilchen macht: Schießt man mit einem Schrotgewehr<sup>30</sup> auf eine Mauer mit einem Loch, so schlagen auf einer Zielscheibe dahinter die Schrotkugeln so ein, dass man quasi ein Bild des Lochs in der Wand bekommt. Macht man ein zweites Loch in die Wand, so wird man auf der Zielscheibe die „Bilder“ von zwei Löchern bekommen, das heißt zwei Bereiche mit den Formen der Löcher, in denen Schrotkugeln eingeschlagen sind.

Führt man diesen Versuch nun mit Elektronen durch, so würde man einen ähnlichen Ausgang wie bei den Schrotkugeln erwarten, da es sich bei Elektronen um Teilchen handelt. Dies ist aber nicht der Fall. Statt dessen gleicht das Verhalten der Elektronen dem Verhalten der Welle. Elektronen haben also Welleneigenschaften. Sie haben aber auch Teilcheneigenschaften, sie besitzen nämlich Masse und Ladung. Man spricht von Welle-Teilchen-Dualismus. Dass etwas gleichzeitig Welle und Teilchen ist, ist für uns schwer vorstellbar, da es ein solches Verhalten nicht gibt bei Dingen, die groß genug sind, dass wir sie ohne Hilfsmittel beobachten können.

---

<sup>30</sup> Schrot sind kleine Kügelchen. Mit Schrotgewehren werden z.B. Vögel geschossen.

## Orbitale und Quantenzahlen

Ein Atommodell, das dem Welle-Teilchen-Dualismus Rechnung trägt, muss sich von der reinen Vorstellung der Elektronen als Teilchen verabschieden. Insbesondere kann man einem Elektron zu einem festen Zeitpunkt keinen festen Aufenthaltsort zuordnen. Statt dessen spricht man von Bereichen, in denen sich ein Elektron mit großer Wahrscheinlichkeit befindet. Einen solchen Bereich nennt man *Orbital*. Will man ein Orbital zeichnen, so muss man festlegen, bei welcher Wahrscheinlichkeit die „Grenze“ des Orbitals gezeichnet wird.

Ein Orbital wird durch drei Zahlen charakterisiert: Zum einen durch die *Hauptquantenzahl*  $n$ . Sie kann jede natürliche Zahl ab 1 annehmen. Die Hauptquantenzahl  $n$  beschreibt die Größe eines Orbitals. So sind in Abbildung 18 drei verschiedene Orbitale zu sehen. Diese Orbitale haben von links nach rechts die Hauptquantenzahl 1, 2 bzw. 3, die anderen Quantenzahlen, die weiter unten besprochen werden, sind jeweils gleich.<sup>31</sup>

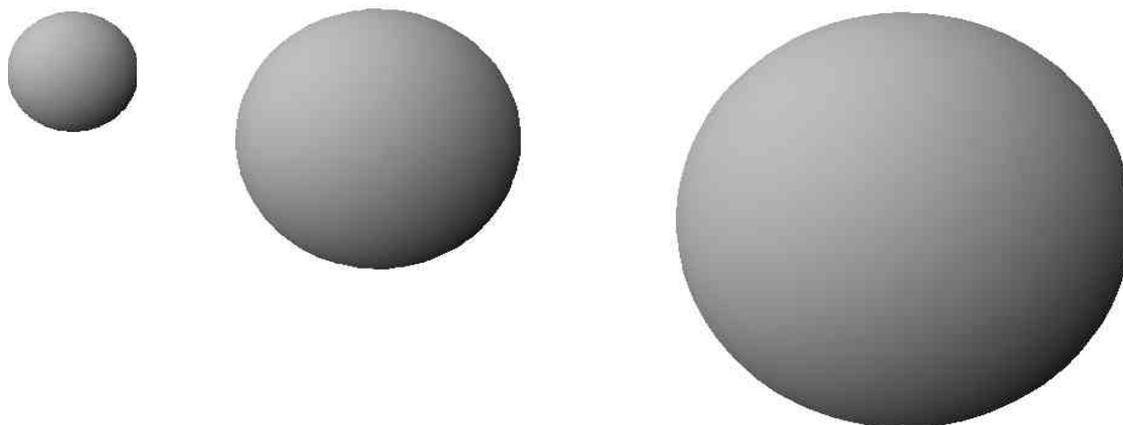


Abbildung 18: Drei Orbitale

Die zweite Quantenzahl, die *Nebenquantenzahl*  $\ell$ , beschreibt die Form des Orbitals. Die Nebenquantenzahl kann alle ganzzahligen Werte zwischen 0 und  $n - 1$  annehmen, wobei  $n$  die Hauptquantenzahl ist.

### Kontrollfragen:

- Welche Werte kann die Nebenquantenzahl  $\ell$  annehmen, wenn die Hauptquantenzahl  $n = 1$  ist?
- Welche Werte kann die Nebenquantenzahl  $\ell$  annehmen, wenn die Hauptquantenzahl  $n = 7$  ist?

Antworten: a) nur 0 b) 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6

Orbitale mit der Nebenquantenzahl  $\ell = 0$  sind immer kugelsymmetrisch wie in Abbildung 18.

Orbitale mit der Nebenquantenzahl  $\ell = 0$  nennt man s-Orbitale. Orbitale mit der Nebenquantenzahl  $\ell = 1$  haben die Form einer Hantel<sup>32</sup> (Abbildung 19<sup>33</sup>); man nennt sie p-Orbitale. Die Orbitale in Abbildung 19 unterscheiden sich in ihrer Magnetquantenzahl  $m$ . Orbitale mit höheren Nebenquantenzahlen haben kompliziertere Formen. Orbitale mit der Nebenquantenzahl  $\ell = 2$  nennt man d-Orbitale. Orbitale mit der Nebenquantenzahl  $\ell = 3$  nennt man f-Orbitale.

Die dritte und letzte Quantenzahl, die ein Orbital charakterisiert, ist die *Magnetquantenzahl*  $m$ ; sie kann alle ganzzahligen Werte von  $-\ell$  bis  $+\ell$  annehmen. Sie beschreibt, wie das Orbital im Raum

<sup>31</sup> Anmerkung für Fortgeschrittene: Bei den Orbitalen ist nur die Winkelabhängigkeit der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Details, die vom Radius abhängen wie z.B. Kugelknotenflächen bei den Orbitalen mit  $n = 2$  und  $n = 3$ , d.h. Bereiche im Inneren mit einer Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit von 0, sind nicht dargestellt.)

<sup>32</sup> die Hantel, englisch the dumb-bell, französisch l'haltère (Schlagen Sie das Wort gegebenenfalls im Wörterbuch nach.)

<sup>33</sup> wiederum ist nur der winkelabhängige Teil dargestellt

liegt. Dies spielt nur dann eine Rolle, wenn im Raum ein Magnetfeld existiert, so dass die verschiedenen Richtungen überhaupt unterschieden werden können. Daher auch der Name „Magnetquantenzahl“.

Kontrollfragen:

- Wie viele verschiedene 2p-Orbitale gibt es?
- Wie viele verschiedene 4d-Orbitale gibt es?
- Wie viele verschiedene 3p-Orbitale gibt es?
- Wie viele verschiedene 3f-Orbitale gibt es?

Antworten:

- p-Orbital bedeutet  $\ell = 1$ . Damit kann die Magnetquantenzahl  $m$  die Werte  $-1$ ,  $0$  oder  $+1$  annehmen; also gibt es drei 2p-Orbitale.
- d-Orbital bedeutet  $\ell = 2$ . Damit kann die Magnetquantenzahl  $m$  die Werte  $-2$ ,  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$  oder  $+2$  annehmen; also gibt es fünf 4d-Orbitale.
- Drei, genauso wie bei Aufgabe a. Die andere Hauptquantenzahl  $n$  ändert nichts an der Argumentation.
- Gar keine, denn f-Orbital bedeutet  $\ell = 3$ . Es ist hier aber  $n = 3$ . Die Nebenquantenzahl kann nur Werte zwischen  $0$  und  $n-1$  annehmen. Die Kombination von  $n = 3$  und  $\ell = 3$  gibt es also nicht.

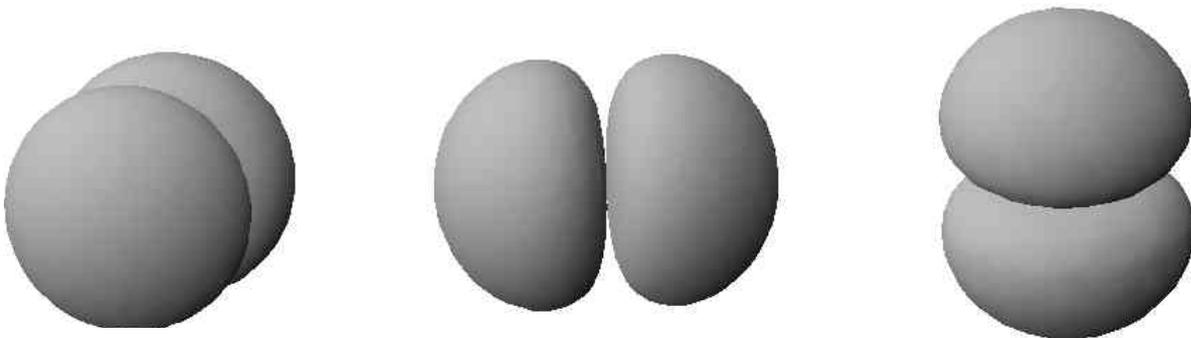


Abbildung 19: Drei p-Orbitale

Ein Orbital kann ein oder zwei Elektronen besitzen. Zwei Elektronen im selben Orbital unterscheiden sich in ihrer Ionisierungsenergie, wenn man das Atom in ein Magnetfeld bringt. Sie sind also experimentell unterscheidbar. Daher kennzeichnet man die Elektronen durch eine weitere, vierte Quantenzahl, der *Spinquantenzahl*  $s$ <sup>34</sup>. Sie kann die Werte  $+1/2$  oder  $-1/2$  annehmen. Zwei Elektronen im selben Orbital unterscheiden sich immer in der Spinquantenzahl, d.h. hier hat immer das eine Elektron  $s = +1/2$ , das andere  $s = -1/2$ .

### Besetzungsregeln

In der „Kästchenschreibweise“ symbolisiert man ein Orbital durch ein Kästchen, ein Elektron mit Spinquantenzahl  $s = +1/2$  durch einen Pfeil nach oben, ein Elektron mit Spinquantenzahl  $s = -1/2$  durch einen Pfeil nach unten. Die Elektronenkonfiguration von Selen (Se) in Kästchenschreibweise ist in Abbildung 20 gegeben. Die Zahlen links geben die Hauptquantenzahl der Elektronen rechts davon an. Die Buchstaben unten geben an, ob es sich um ein s-Orbital handelt, d.h. ein Orbital mit  $\ell = 0$ , um ein p-Orbital ( $\ell = 1$ ) oder um ein d-Orbital ( $\ell = 2$ ). Es gibt zu jeder Hauptquantenzahl  $n$  mit  $n \geq 2$  immer drei p-Orbitale mit den Magnetquantenzahlen  $m = -1$ ,  $m = 0$  und  $m = +1$ . Daher gibt es hier immer drei Kästchen. Es gibt zu jeder Hauptquantenzahl  $n$  mit  $n \geq 3$  immer fünf d-Orbitale, wobei für die Magnetquantenzahl  $m$  gilt  $m \in \{-2; -1; 0; +1; +2\}$ .

34 Bitte nicht verwechseln: Die Spinquantenzahl  $s$  und s-Orbitale.

Statt der Kästchenschreibweise kann man die Elektronenkonfiguration von Selen auch folgendermaßen angeben:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$ , gelesen „eins s zwei, zwei s zwei, 2 p sechs...“. Diese Schreibweise kann man noch verkürzen. Man gibt das vorige Edelgas (Die Elemente der 18. Gruppe ganz rechts im [Periodensystem](#)), für Selen also Argon (Ar) in eckigen Klammern an und dann nur noch die Elektronen, die das betreffende Atom von diesem Edelgasatom unterscheiden, hier also  $[Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^4$ .

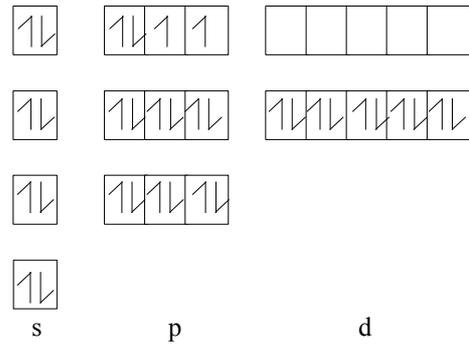


Abbildung 20: Elektronenkonfiguration von Selen

Quantenzahlen im Überblick			
Name	Formelzeichen	Wertebereich <sup>35</sup>	Geometrische Bedeutung
Hauptquantenzahl	n	$\mathbb{N}^*$ , im Grundzustand nur bis 7	Größe des Orbitals
Nebenquantenzahl	$\ell$	0 bis n-1 (mit $\ell \in \mathbb{N}$ ) (s, p, d, f)	Form des Orbitals
Magnetquantenzahl	m	- $\ell$ bis + $\ell$ (mit $m \in \mathbb{Z}$ )	Ausrichtung des Orbitals
Spinquantenzahl	s	$\{+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\}$	Keine (charakterisiert nicht das Orbital)

Tabelle 7: Quantenzahlen im Überblick

Durch n,  $\ell$  und m ist ein Orbital charakterisiert. Ein Orbital kann zwei Elektronen mit unterschiedlicher Spinquantenzahl s fassen.

<sup>35</sup> Bitte beachten Sie, dass das Symbol  $\mathbb{N}$  hier gemäß der heute international üblichen Norm verwendet wird, d.h.  $0 \in \mathbb{N}$  und  $\mathbb{N} \setminus \{0\} = \mathbb{N}^*$ .

Besetzungsregeln:

1. Zwei Elektronen desselben Atoms stimmen nie in allen Quantenzahlen überein (Pauli-Verbot, nach [Wolfgang Ernst Pauli](#), 1900 – 1958). Dies bedeutet umgekehrt: Durch Angabe des Wertetupels ( $n, \ell, m, s$ ) ist ein Elektron eines Atoms exakt charakterisiert.

2. Es werden zuerst die Orbitale belegt, in denen die Elektronen am festesten an den Atomkern gebunden sind, d.h. die Besetzung erfolgt in der Reihenfolge (betragsmäßig) abnehmender [Ionisierungsenergie](#).

Konkret: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, 7p

Dies kann man sich besser merken, wenn man es wie in Abbildung 21 aufschreibt.

3. Gibt es mehrere Orbitale derselben Energiestufe (mehrere p, d oder f-Orbitale derselben Hauptquantenzahl  $n$ ), so werden erst alle diese Orbitale mit je einem Elektron derselben Spinquantenzahl  $s$  besetzt, dann erst erfolgt Doppelbesetzung (Hundsche Regel, nach [Friedrich Hund](#), 1896 – 1997).

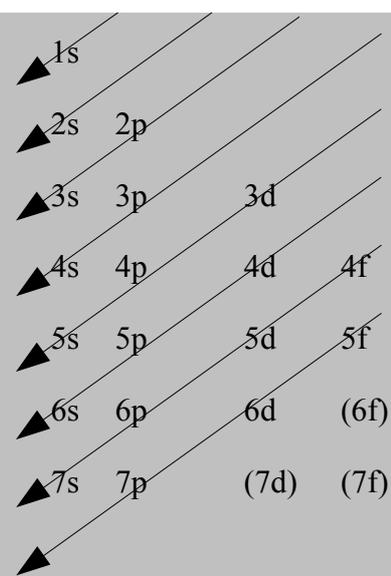


Abbildung 21: Merkhilfe für die Reihenfolge der Orbitale

### Ionisierungsenergien im Orbitalmodell

Das Schalenmodell wurde eingeführt, um die „Sprünge“ in den Ionisierungsenergien zu erklären, was das Kern-Hülle-Modell nicht konnte. Da aber auch das Schalenmodell Grenzen hat und viele experimentelle Befunde nicht erklären kann, braucht man das Orbitalmodell. Kann aber das Orbitalmodell alles, was das Schalenmodell kann? Kann das Orbitalmodell ebenfalls die Sprünge in den Ionisierungsenergien erklären?

Wie viele Elektronen eines Atoms können dieselbe Hauptquantenzahl  $n$  besitzen? Für  $n = 1$  muss  $\ell = 0$  sein. Die Magnetquantenzahl  $m$  kann dann nur den Wert 0 annehmen. Es gibt also nur ein Orbital mit  $n = 1$ , nämlich das 1s-Orbital. Es kann zwei Elektronen fassen. Für  $n = 2$  kann  $\ell$  die Werte 0 oder 1 annehmen. Für  $\ell = 0$  folgt  $m = 0$  und es ergibt sich das 2s-Orbital. Für  $\ell = 1$  kann  $m$  die Werte  $-1, 0$  oder  $+1$  annehmen. Dies führt auf die drei 2p-Orbitale. Insgesamt gibt es also vier Orbitale mit  $n = 2$ , von denen jedes zwei Elektronen aufnehmen kann, macht insgesamt acht Elektronen. Für  $n = 3$  kann  $\ell$  die Werte 0, 1 oder 2 annehmen, zu denen jeweils ein, drei bzw. fünf verschiedene Werte von  $m$  gehören. Es gibt also für  $n = 3$  ein 3s-Orbital, drei 3p-Orbitale und fünf 3d-Orbitale, macht insgesamt neun Orbitale, die maximal 18 Elektronen fassen können. Für  $n = 4$  ergeben sich ein 4s-Orbital, drei 4p-Orbitale, fünf 4d-Orbitale und sieben 4f-Orbitale. Dies ergibt addiert 16 Orbitale mit  $n = 4$ , die jeweils zwei Elektronen fassen können, insgesamt also 32 Elektronen.

In einem Atom können also immer maximal  $2n^2$  Elektronen die Hauptquantenzahl  $n$  besitzen. Dies stimmt mit der Anzahl von Elektronen in einer Schalen beim Schalenmodell überein. Damit kann man auch analog die Sprünge in der [Ionisierungsenergie](#) erklären: Die Hauptquantenzahl  $n$  beschreibt die Größe eines Orbitals. Elektronen, die sich weit weg vom Kern aufhalten können, sich also in einem großen Orbital mit hoher Hauptquantenzahl  $n$  befinden, haben eine niedrigere [Ionisierungsenergie](#) als Elektronen in kleinen Orbitalen mit niedrigem  $n$ .

Kontrollfrage:

- Geben Sie die Elektronenkonfiguration eines Aluminium-Atoms an.
- Beim Ionisieren werden die Elektronen in umgekehrter Reihenfolge wieder entfernt, also zuerst

das Elektron in einem der 3p-Orbitale. Untersuchen Sie, zwischen welchen Ionisierungsenergien große „Sprünge“ auftreten müssten. Vergleichen Sie Ihr Ergebnis mit den Werten in Abbildung 16.

## Unterschalen

Betrachtet man die Ionisierungsenergien eines Atoms, z.B. eines Aluminium-Atoms, so erkennt man, dass es den ersten Sprung in der [Ionisierungsenergie](#) zwischen der 3. und der 4.

[Ionisierungsenergie](#) gibt, da zunächst die drei Elektronen mit der Hauptquantenzahl  $n = 3$  und daher niedriger Ionisierungsenergie entfernt werden, bevor dann als viertes Elektron ein Elektron mit  $n = 2$  entfernt wird. Den zweiten Sprung gibt es zwischen der 11. und der 12. [Ionisierungsenergie](#). Hier wirkt sich der Übergang zwischen  $n = 2$  und  $n = 1$  aus. Schaut man etwas genauer die Werte in Abbildung 16 an, so erkennt man, dass auch der Unterschied zwischen der 1. und 2. etwas deutlicher ist als derjenige zwischen der 2. und der 3. Dies kann man erklären, wenn man die Nebenquantenzahl  $\ell$  mit in die Überlegung einbezieht: Das Elektron, das als erstes entfernt wird, sitzt in einem 3p-Orbital ( $\ell = 1$ ), die beiden nächsten im 3s-Orbital ( $\ell = 0$ ). Offenbar lassen sich Elektronen in Orbitalen mit größerer Nebenquantenzahl  $\ell$  (bei gleicher Hauptquantenzahl  $n$ ) leichter entfernen als solche in Orbitalen mit kleinerem  $\ell$ . Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Elektronen in der 3p-Unterschale und der 3s-Unterschale, obwohl dadurch Begriffe aus dem Schalenmodell und dem Orbitalmodell vermischt werden.

Dieselbe Beobachtung kann man nochmals machen zwischen der 9. und der 10.: Das Elektron, das als neuntes entfernt wird, stammt aus der 2p-Unterschale, dasjenige, das als zehntes entfernt wird aber aus der 2s-Unterschale, weshalb es etwas schwerer zu entfernen ist.

## 5. Das Periodensystem

### Periodensystem und Elektronenkonfiguration

Im Anhang befindet sich ein [Periodensystem](#). Beim Durcharbeiten dieses Kapitels ist es angezeigt, ein Periodensystem vorliegen zu haben.

Die Spalten des Periodensystems nennt man *Gruppen*, die Zeilen nennt man *Perioden*. Die Gruppen werden von links nach rechts von 1 bis 18 durchnummeriert. Die Elemente sind nach zunehmender Kernladungszahl angeordnet, die deswegen auch Ordnungszahl genannt wird. Diese ist bei neutralen Atomen natürlich identisch mit der Anzahl der Elektronen. Eine neue Periode im Periodensystem wird genau dann angefangen, wenn eine neue Hauptquantenzahl begonnen wird. Durch diese Anordnung stehen Elemente untereinander, deren Elektronenkonfigurationen starke Ähnlichkeiten aufweisen. Als Beispiel sollen die Elemente der 1. und 17. Gruppe dienen (Tabelle 8).

1. Gruppe		17. Gruppe	
Wasserstoff, H:	$1s^1$		
Lithium, Li:	$[\text{He}] 2s^1$	Fluor, F:	$[\text{He}] 2s^2 2p^5$
Natrium, Na:	$[\text{Ne}] 3s^1$	Chlor, Cl:	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$
Kalium, K:	$[\text{Ar}] 4s^1$	Brom, Br:	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$
Rubidium, Rb:	$[\text{Kr}] 5s^1$	Iod, I:	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^5$
Cäsium, Cs:	$[\text{Xe}] 6s^1$	Astat, At:	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5$
Francium, Fr:	$[\text{Rn}] 7s^1$		

Tabelle 8: Elektronenkonfigurationen in der 1. und 17. Gruppe

Man sieht, dass die Konfiguration der Elektronen mit der jeweils höchsten Hauptquantenzahl in jeder Gruppe identisch ist, nur dass eben die Hauptquantenzahl selbst anders ist. Ähnlich auch bei den Elementen der Gruppen, in denen die d-Orbitale besetzt werden, beispielsweise der 4. und 12. Gruppe (Tabelle 9). Anzumerken ist, dass es bei den Gruppen 5 bis 10 einige kleine Unregelmäßigkeiten gibt.

4. Gruppe		12. Gruppe	
Titan, Ti:	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	Zink, Zn:	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>
Zirkonium, Zr:	[Kr] 5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	Cadmium, Cd:	[Kr] 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup>
Hafnium, Hf:	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup>	Quecksilber, Hg:	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
Rutherfordium, Rf:	[Rn] 7s <sup>2</sup> 5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup>		

Tabelle 9: Elektronenkonfigurationen in der 4. und 12. Gruppe

Die chemischen Eigenschaften eines Atoms werden bestimmt durch die Elektronenkonfiguration. Insbesondere die Elektronen, die sich weit außen befinden, treten bei einer Reaktion mit der Elektronenhülle eines anderen Atoms in Wechselwirkung und sind daher für die chemischen Eigenschaften besonders bestimmend. Diese Elektronen nennt man *Valenzelektronen*. Die Valenzelektronen sind in den Tabellen 8 und 9 durch graue Unterlegung gekennzeichnet. Bei den Elementen der Gruppen 1, 2 und 13 bis 18 (z.B. Tabelle 8) sind die Valenzelektronen genau die mit der größten Hauptquantenzahl. Bei den Elementen der Gruppen 3 bis 12 (z.B. Tabelle 9) zählt man auch die d-Elektronen mit der zweitgrößten Hauptquantenzahl dazu.

Stoffe einer Gruppe haben ähnliche chemische Eigenschaften, da sie ähnliche Konfigurationen der Valenzelektronen besitzen.

Diese Ähnlichkeiten sind am stärksten ausgeprägt in der 2., 17. und 18. Gruppe und in der 1. Gruppe, wenn man vom Wasserstoff absieht.

1. Gruppe (ohne Wasserstoff), man nennt diese Elemente *Alkalimetalle*:

- Alle Stoffe sind Metalle, d.h. sie sind elektrische Leiter, gute Wärmeleiter, sie glänzen.
- Alle Stoffe sind so weich, dass man sie mit einem Messer schneiden kann.
- Alle Stoffe reagieren heftig unter Gasentwicklung mit Wasser gemäß der Reaktionsgleichung  $2 \text{Me} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{MeOH} + \text{H}_2$ , wobei Me für ein beliebiges der Alkalimetalle steht. Dampft man die entstandene Lösung ein, so erhält man das MeOH als weißes Pulver. Lösungen von *Alkalimetallen* in Wasser sind ätzend. So ist in „Abflussfrei“ vorwiegend NaOH enthalten, um Haare und anderes organisches Material, das den Abfluss verstopft, zu zerstören. Außerdem wird NaOH zur Behandlung von Holz bei der Papierherstellung verwendet.
- Alle Stoffe reagieren mit Sauerstoff, so dass alle mit einer grau-weißen Verbindung des Metalls mit Sauerstoff überzogen sind.
- Insgesamt sind die Stoffe sehr reaktiv.
- Die Anwesenheit von Alkalimetallen oder ihrer Verbindungen in Flammen färben diese charakteristisch, was bei Feuerwerkskörpern ausgenutzt wird, z.B. rot bei Lithium, orange bei Natrium, blau bei Caesium (der Name Caesium leitet sich von lateinisch caesius ab, was himmelblau bedeutet).

2. Gruppe, man nennt diese Elemente *Erdalkalimetalle*:

- Alle Stoffe sind Metalle, d.h. sie sind elektrische Leiter, gute Wärmeleiter, sie glänzen.
- Alle Stoffe sind hart und spröde<sup>36</sup>.

<sup>36</sup> spröde: Gegenteil von biegsam, d.h. ein spröder Körper bricht beim Versuch, ihn zu biegen

- Alle Metalle reagieren mit Wasser gemäß  $\text{Me} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ , wobei Me für ein beliebiges der Erdalkalimetalle steht. Dampft man die entstandene Lösung ein, so erhält man das  $\text{Me}(\text{OH})_2$  als weißes Pulver.
- Alle Stoffe reagieren mit Sauerstoff, so dass alle mit einer grau-weißen Verbindung des Metalls mit Sauerstoff überzogen sind.
- Insgesamt sind die Erdalkalimetalle sehr reaktiv, allerdings nicht ganz so stark wie die Alkalimetalle.
- Einige der Erdalkalimetalle und ihre Verbindungen können Flammen färben, Barium z.B. grün.

#### Kontrollfrage

Was sind die Gemeinsamkeiten von Alkali- und Erdalkalimetallen, wo sind Unterschiede?

17. Gruppe, man nennt diese Elemente *Halogene*:

Der Begriff „Halogen“ kommt aus dem griechischen und bedeutet „Salzbildner“, da Salze im engeren Sinn immer Halogenverbindungen sind, z.B. Kochsalz, chemisch Natriumchlorid, also eine Verbindung aus Natrium und Chlor. Die Halogene sind wie die Alkali- und Erdalkalimetalle sehr reaktiv, unterscheiden sich aber sonst sehr stark von diesen.

- Halogene sind sehr reaktiv; daher sind die gasförmigen und flüssigen Halogene ätzend, da sie mit dem Körpergewebe reagieren.
- Halogene reagieren mit Metallen.
- Halogene reagieren mit Wasserstoff. Die wässrigen Lösungen der Halogenwasserstoffe sind sauer.

#### Exkurs: Halogene in Alltag, Industrie und Umwelt

Fluorverbindungen werden benötigt, um den Zahnschmelz zu härten. Zahncremes enthalten daher üblicherweise Natriumfluorid oder organische Fluorverbindungen.

Chlor wird benutzt, um Wasser zu desinfizieren, vor allem in Schwimmbädern, teilweise auch bei Trinkwasser. Früher wurde Chlor benutzt, um Papier zu bleichen<sup>37</sup>. Da die entstehenden Abwässer umweltgefährdend sind, wird dieses Verfahren immer weniger verwendet.

Brom spielte eine große Rolle für die Herstellung von Filmmaterial, da Silberbromid lichtempfindlich ist. Im Zeitalter der Digitalfotografie verliert klassisches Filmmaterial aber zunehmend an Bedeutung.

Gelangen Chlor oder Brom in die Stratosphäre, eine Schicht der Atmosphäre in einer Höhe zwischen 15 km und 50 km, so zerstören sie dort das Ozon ( $\text{O}_3$ ), das die Erde vor harter UV-Strahlung von der Sonne schützt. Chlor und Brom können aber nur in Verbindungen, die langlebig und nicht wasserlöslich sind, in die Stratosphäre gelangen. Solche Verbindungen sind die FCKW (Fluorchlorkohlenwasserstoffe), die als Treibgas in Spraydosen benutzt werden und die Halone (Halogenkohlenstoffe), die als Flammschutzmittel verwendet werden. Aufgrund der schädlichen Wirkung wurde die Produktion von FCKW und Halonen mittlerweile eingestellt. Das Problem der Ozonzerstörung in der Stratosphäre existiert zwar noch, es wird aber angenommen, dass es in den nächsten Jahren abnehmen wird.

In Ethanol gelöstes Iod wird zur Desinfektion von Wunden verwendet, wird aber zunehmend durch besser verträgliche Substanzen ersetzt. Die Schilddrüse<sup>38</sup> benötigt Iod zur Hormonproduktion, daher wird Kochsalz meist Spuren von Kaliumiodat, einer Iodverbindung, beigemischt.

Brom und Iod werden in Halogenlampen verwendet. Dampft von dem heißen Glühdraht aus Wolfram etwas Material ab, so reagiert es mit Brom oder Iod. Treffen die entstandenen Verbindungen wieder auf den Glühdraht, so werden sie bei den dortigen hohen Temperaturen zersetzt und das Wolfram lagert sich wieder an den Glühdraht an. Dadurch wird auch vermieden, dass sich Wolfram am Glaskörper absetzt, diesen verdunkelt, einen Hitzestau auslöst und die Lampe zerstört. Im Vergleich zu herkömmlichen Glühbirnen können Halogenlampen daher kleiner gebaut werden und mit einer höheren Temperatur betrieben werden, was die Lichtausbeute verbessert, ohne dass die Halogenlampen eine kürzere Lebensdauer haben.

18. Gruppe, man nennt diese Elemente *Edelgase*:

Sie haben die große Gemeinsamkeit, dass sie alle kaum Lust haben, zu reagieren. Sie werden z.B. als Füllgase in Glühbirnen verwendet. Die wenigen Edelgasverbindungen, die es gibt, sind meist

<sup>37</sup> bleichen: weiß machen

<sup>38</sup> die Schilddrüse: ein Organ, das im Hals sitzt (englisch: the thyroid, französisch: la thyroïde)

Verbindungen des Xenons mit Fluor, Chlor, Brom oder Sauerstoff. Außerdem kann man  $\text{KrF}_2$  und  $\text{RnF}_2$  herstellen. Von Argon ist nur die Verbindung  $(\text{H}_2\text{O})_{46}\text{Ar}_8$  bekannt, die analog auch mit Xenon und Krypton an Stelle von Argon existiert. Allerdings kann man darüber streiten, ob dies Verbindungen sind oder eher Gemische von Wasser mit dem jeweiligen Edelgas. Von Helium und Neon sind überhaupt keine Verbindungen bekannt.

### Eigenschaften innerhalb einer Gruppe

Das Periodensystem fasst aber nicht nur Elemente, deren Stoffe sich chemisch ähnlich verhalten in Gruppen zusammen, sondern hilft auch auf eine weitere Weise, die Chemie zu ordnen: Bestimmte Eigenschaften ändern sich innerhalb der Gruppen regelmäßig.

So gilt beispielsweise für die Alkalimetalle:

- Die Härte nimmt von oben nach unten ab.
- Die Schmelztemperatur nimmt von oben nach unten ab (Caesium kann man bei  $29^\circ\text{C}$  in der Hand schmelzen!).
- Die Reaktivität nimmt innerhalb der Gruppe von oben nach unten zu.

Bei den Erdalkalimetallen und den Edelgasen nimmt ebenfalls die Reaktivität von oben nach unten zu. Im Gegensatz dazu nimmt bei den Halogenen die Reaktivität innerhalb der Gruppe von oben nach unten ab.

Insgesamt gilt:

- Im Periodensystem nimmt der metallische Charakter der elementaren Stoffe von oben nach unten zu, von links nach rechts ab. Zum metallischen Charakter gehört die elektrische Leitfähigkeit, gute Wärmeleitfähigkeit, Glanz.
- Im Periodensystem nehmen die Radien der Atome von oben nach unten zu, da jeweils eine weitere Schale dazukommt, bzw., wenn man im Orbitalmodell argumentieren will, eine neue Hauptquantenzahl mit größeren Orbitalen angefangen wird. Von links nach rechts nehmen die Radien der Atome ab, da bei gleicher Anzahl von Schalen bzw. gleicher maximaler Hauptquantenzahl die Kernladung zunimmt, welche die Elektronen zum Kern zieht.
- Die erste [Ionisierungsenergie](#) nimmt im Periodensystem von oben nach unten ab und von links nach rechts zu, da sich größere Atome leichter ionisieren lassen als kleine aufgrund der stärkeren Anziehung der Elektronen in der Nähe des Kerns.

Positiv geladene Ionen, so genannte *Kationen*, sind kleiner als die jeweiligen Atome, aus denen sie entstanden sind, insbesondere, wenn sie eine Schale (im Orbitalmodell: eine Hauptquantenzahl) weniger haben. So ist beispielsweise ein  $\text{Na}^+$ -Ion mit seinen zwei Schalen deutlich kleiner als ein Na-Atom mit seinen drei Schalen. Negativ geladene Ionen, so genannte *Anionen*, sind größer als die jeweiligen Atome, da sich mehr Elektronen stärker gegenseitig abstoßen, ohne dass der positiv geladene Kern stärker zieht. So ist ein  $\text{Cl}^-$ -Ion größer als ein Cl-Atom. Ansonsten gelten für die Ionenradien dieselben Regeln wie bei den Atomradien: Von oben nach unten größer, von links nach rechts kleiner.

Kontrollfragen:

1. Ordnen Sie folgende Atome nach zunehmendem Radius, metallischen Eigenschaften und [Ionisierungsenergie](#): F, Cs, Ga, Ca, O, N, P, Ge, Si.
2. Ordnen Sie nach zunehmender Reaktivität und abnehmenden metallischen Eigenschaften: F, Br, I, Cl.
3. Ordnen Sie nach zunehmender Reaktivität und Radius: Be, Cs, Mg, K, Ca, Rb.
4. Ordnen Sie nach zunehmendem Radius:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .
5. Was ist größer, ein O-Atom oder ein  $\text{O}^{2-}$ -Ion?

Die Lanthanoiden, d.h. die Elemente 58 bis 71, die hinter dem Lanthan stehen, haben chemisch sehr ähnliche Stoffe, obwohl sie hintereinander und nicht untereinander in einer Gruppe stehen. Dies ist

aber mit dem Orbitalmodell leicht zu verstehen: Die Lanthaniden unterscheiden sich in der Anzahl der Elektronen in den 4f-Orbitalen. Man kann diese Elektronen bei den Lanthaniden daher zu den [Valenzelektronen](#) zählen. Andererseits sind die 4f-Elektronen aber verglichen mit den 6s-Elektronen relativ weit innen in der Elektronenhülle, so dass sie nur eine untergeordnete Rolle für die chemischen Eigenschaften spielen.

Für die Actinoiden (Elemente 90 bis 103) kann man analog argumentieren. Allerdings ist die Chemie der Actinoide nur schlecht untersucht, da alle Isotope dieser Elemente radioaktiv sind und ihre Untersuchung im Chemie-Labor daher nicht eben gesundheitsförderlich ist und deshalb weitgehend unterbleibt.

Da bei den Lanthanoiden und Actinoiden die 4f- bzw. 5f-Orbitale besetzt werden, nennt man diese Elemente auch *f-Elemente*. Da bei den Elementen der 3. bis 12. Gruppe die d-Orbitale besetzt werden, nennt man diese *d-Elemente*. Die Gruppen 3 bis 12 werden manchmal auch als *Nebengruppen* bezeichnet und ihre Elemente dementsprechend als *Nebengruppenelemente*. Die Elemente der 1. und 2. Gruppe und das Helium nennt man *s-Elemente*, die Elemente der 13. bis 18. Gruppe (mit Ausnahme von Helium) *p-Elemente*. Die Gruppen 1, 2 und 13 bis 18 werden auch als *Hauptgruppen* bezeichnet und ihre Elemente als *Hauptgruppenelemente*.

#### Exkurs: Geschichte des Periodensystems

Nach Vorarbeiten von [Johann Wolfgang Döbereiner](#) (1780 – 1849) und [John Alexander Reina Newlands](#) (1838 – 1898) wurden die ersten Periodensysteme von [Dimitri Iwanowitsch Mendelejew](#) (1834 – 1907) und [Lothar Meyer](#) (1830 – 1895) aufgestellt. Der Russe Mendelejew und der Deutsche Meyer arbeiteten unabhängig voneinander und veröffentlichten ihre Periodensysteme zufällig beide im Jahr 1869. Die Elemente in ihren Periodensystemen waren noch nach Atommassen geordnet und nicht nach der Anzahl der Protonen, da das Proton erst 50 Jahre später von [Ernest Rutherford](#) entdeckt wurde. Einige Elemente, z.B. Tellur und Iod, hat Mendelejew vertauschen müssen, damit in einer Gruppe ähnliche Elemente beieinander stehen. Er behauptete, dass der Fehler in einer falschen Bestimmung der Atommassen liegen müsse. Er spekulierte mittels seinem Periodensystem, dass es noch weitere, zum damaligen Zeitpunkt noch unbekannte Elemente geben müsse, z.B. Gallium und Germanium. 1913, also immer noch sechs Jahre vor der Entdeckung des Protons, legte [Henry Gwyn Jeffreys Moseley](#) (1887 – 1915) das erste Periodensystem vor, das nach der Kernladung geordnet war, die er durch Röntgenspektroskopie messen konnte. Er konnte mit seinem Periodensystem Prognosen über die später entdeckten Elemente Technetium und Promethium machen.

# IV. Die chemische Bindung

## 1. Die Ionenbindung

### Aufbau der Ionenverbindungen

#### Elektrische Leitfähigkeit

Elektrischer Strom ist bewegte elektrische Ladung. Damit ein Stoff den elektrischen Strom leiten kann, müssen in dem Stoff geladene Teilchen vorhanden sein und diese geladenen Teilchen müssen sich bewegen können.

Die meisten Verbindungen kann man grob in leicht flüchtige Stoffe, z.B. Wasser, einerseits und salzartige Stoffe, z.B. Kochsalz, chemischer Name Natriumchlorid, andererseits einteilen. Die leicht flüchtigen Stoffe sind bei Raumtemperatur bereits flüssig oder gasförmig oder aber sie schmelzen zumindest bei wenigen hundert Grad Celsius. Sie sind oft weich und verformbar. Salzartige Stoffe haben gewöhnlich hohe Schmelz- und Siedetemperaturen, so dass sie bei Raumtemperatur stets fest vorliegen. Sie sind außerdem hart und spröde. Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit ist die elektrische Leitfähigkeit. Leicht flüchtige Stoffe sind zumeist schlechte elektrische Leiter, auch im flüssigen Aggregatzustand oder in Lösung. Salzartige Stoffe leiten im festen Zustand den Strom ebenfalls nicht, jedoch sind Schmelzen und Lösungen von salzartigen Stoffen gute elektrische Leiter. Dies weist darauf hin, dass salzartige Stoffe aus geladenen Teilchen bestehen, also Ionen, die dann beim Schmelzen oder Lösen beweglich werden. Salzartige Stoffe sind also Stoffe, die sich aus Ionen aufbauen. Statt „salzartige Stoffe“ sagt man daher auch „Ionenverbindungen“.

Im folgenden wird die Bildung von Natriumchlorid, NaCl aus Natrium und Chlor und die dabei auftretenden Enthalpie-Umsätze untersucht. Für die Bildung von 1 mol NaCl aus Natrium und Chlor kann man die Reaktionsgleichung folgendermaßen aufschreiben:



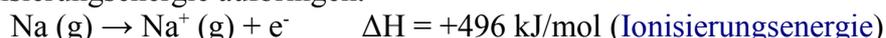
Dabei stehen in Klammern hinter den Stoffen die jeweiligen Aggregatzustände: g (gasus) für gasförmig, s (solidus) für fest. Wäre ein flüssiger Stoff beteiligt, so hätte man ihn mit l (liquidus) für flüssig gekennzeichnet.  $\Delta H$  ist stark negativ, d.h. die Reaktion ist stark exotherm, liefert also Wärme.

Diese Reaktion kann man in mehrere Schritte zerlegen und die Enthalpieumsätze der einzelnen Schritte betrachten:

Da zunächst einzelne Atome reagieren, muss man Natriumatome aus dem Feststoff herauslösen. Dies kommt dem Verdampfen von Natrium gleich. Dieser Vorgang ist selbstverständlich endotherm.



Die Natriumatome müssen nun ionisiert werden. Auch dieser Vorgang ist endotherm. Man muss nämlich die Ionisierungsenergie aufbringen.

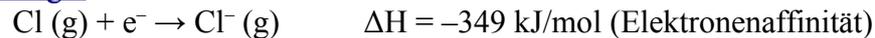


Die Cl<sub>2</sub>-Moleküle müssen zunächst in Cl-Atome gespalten werden. Auch dies ist ein endothermer Vorgang.



Die Chloratome müssen nun die Elektronen aufnehmen, die den Natriumatomen weggenommen wurden. Sie werden dabei zu Chlorid-Ionen, Cl<sup>-</sup>. Dieser Vorgang ist exotherm. Den Enthalpieumsatz

bei diesem Vorgang nennt man Elektronenaffinität. Die Elektronenaffinität ist somit das Gegenstück der [Ionisierungsenergie](#).



Zählt man die Enthalpieumsätze dieser vier Schritte zusammen, so stellt man fest, dass sie zusammen endotherm sind. Da aber die Gesamtreaktion der Bildung von NaCl aus Natrium und Chlor exotherm ist, muss der fünfte und letzte Schritt stark exotherm sein. Bei diesem Schritt ziehen sich die positiven Ionen (*Kationen*) und die negative Ionen (*Anionen*) aufgrund ihrer ungleichnamigen Ladung gegenseitig an. In dem gebildeten Feststoff ist jedes Ion von Ionen der jeweils anderen Sorte umgeben. Diesen Aufbau nennt man *Ionengitter*, bei der Bildung des Ionengitters wird die *Gitterenergie* frei. Dass die Bildung des Ionengitters ein exothermer Prozess ist, kann man sich mit elementaren Physikkenntnissen<sup>39</sup> klar machen. Zwei Ionen ungleichnamiger Ladung verspüren eine Anziehungskraft aufeinander zu und nähern sich daher einander. Es wird also ein Weg zurück gelegt und es wirkt eine Kraft in Richtung dieses Wegs, also wird an den Ionen Beschleunigungsarbeit verrichtet. Die Ionen gewinnen dadurch kinetische Energie, die beim Zusammentreffen der Ionen in einem vollkommen unelastischen Stoß durch Reibungsvorgänge größtenteils in Wärme umgewandelt wird. Die Wärme, die bei der Bildung des Ionengitters insgesamt frei wird, nennt man *Gitterenergie*.



## Ionenladungen

Einerseits gilt: Je höher die Ladung, desto stärker ziehen sich die Ionen an und desto größer ist die Gitterenergie. Andererseits: Die zweite [Ionisierungsenergie](#) bei Natrium beträgt etwa das zehnfache der ersten. Dies kann auch die größere Gitterenergie nicht kompensieren. Daher bilden sich von Natrium und den anderen Alkalimetallen in Ionenverbindungen immer einfach, niemals zweifach positiv geladene Ionen aus. Für Erdalkalimetalle dagegen sind zweifach positiv geladene Ionen in Ionenverbindungen typisch, da die ersten beiden Ionisierungsenergien recht klein sind und erst die dritte deutlich größer (siehe voriges Kapitel, [Schalenmodell](#) oder [Orbitalmodell](#)). Die Elemente der 3. Gruppe bilden in Ionenverbindungen dreifach positiv geladene Ionen mit Ausnahme von Bor, das überhaupt keine Ionenverbindungen bildet. Mit Ausnahme von Bor und Aluminium können aber auch einfach positiv geladene Ionen in Ionenverbindungen auftreten. Dies ist günstig, da die Leerung der p-Unterschale (siehe voriges Kapitel, [Orbitalmodell](#)) nur eine kleine [Ionisierungsenergie](#) erfordert. Bei Thallium sind Verbindungen mit  $\text{Tl}^+$ -Ionen sogar häufiger und stabiler als solche mit  $\text{Tl}^{3+}$ -Ionen.

Bei den Elementen der 14. Gruppe bilden vierfach oder zweifach positiv geladene Ionen, Antimon (Sb) in der 15. Gruppe bilden  $\text{Sb}^{3+}$ - oder  $\text{Sb}^{5+}$ -Ionen. Die Übergangsmetalle können oft viele verschiedene Kationen bilden.

Ähnliche Überlegungen gelten auch für die Bildung von negativ geladenen Ionen: Eine hohe Ionenladung setzt bei der Bildung einer Ionenverbindung viel Gitterenergie frei, aber die zunächst oft negative Elektronenaffinität (d.h. die Aufnahme eines Elektrons ist hier ein exothermer Prozess) wird stark positiv, sobald die weiteren Elektronen in eine neue Schale aufgenommen werden müssen. Halogene kommen daher in Ionenverbindungen als einfach negativ geladene Ionen vor, Sauerstoff und Schwefel als zweifach negativ geladene, Stickstoff als dreifach negativ geladene Ionen.

## Schmelz- und Siedetemperaturen von Ionenverbindungen

Die Gitterenergie ist diejenige Energie, die frei wird, wenn sich die einzelnen, also gasförmigen, Ionen zu einem Ionengitter zusammenfügen. Will man eine feste Ionenverbindung schmelzen oder verdampfen, so muss die Gitterenergie in Form von Wärme teilweise bzw. komplett wieder der

---

<sup>39</sup> Sie benötigen aus dem Physikunterricht des 2. Semesters die Definitionen von Arbeit und Energie. Diese werden Sie im Normalfall demnächst im Physikunterricht behandeln.

Ionenverbindung zugeführt werden. Es gilt also: Je höher die Gitterenergie ist, desto größer sind Schmelz- und Siedetemperatur. Die Gitterenergie wiederum hängt von der Ladung und der Größe der Ionen ab: Je größer die Ionen, desto kleiner die Gitterenergie, weil sich die unterschiedlich geladenen Ionen nicht so nah kommen können. Außerdem gilt, dass die Gitterenergie mit zunehmender Ionenladung zunimmt.

Kontrollfragen:

1. Formulieren Sie einen Proportionalssatz („Je-desto-Satz“), mit dem Sie die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von Ionenverbindungen von der Größe und der Ladung der beteiligten Ionen ausdrücken.
2. Ordnen Sie die Schmelztemperaturen 682°C, 742°C, 770°C und 857°C den folgenden Ionenverbindungen zu: KI, KF, KBr, KCl.
3. Welche Verbindung hat die größere Schmelztemperatur, NaF oder MgO? (Zur Information: Die Schmelztemperaturen 992°C und 2642°C).

Außer von der Größe und der Ladung der Ionen hängt die Gitterenergie und damit auch die Schmelztemperatur der Ionenverbindungen von der Geometrie des Ionengitters ab ([siehe weiter unten in diesem Kapitel](#)). Dies kann die Vorhersage von Schmelztemperaturen etwas verkomplizieren.

Exkurs: Ionenverbindungen und der Begriff des Reinstoffs

In [Kapitel I, Abschnitt 2](#) „Reinstoffe und Gemische“ wurde definiert, dass ein Reinstoff aus nur einer Sorte von kleinsten Teilchen besteht. Kleinste Teilchen der gleichen Sorte sind gleich bezüglich der Masse und der Größe. Diese Definition hat bereits durch die Isotopie eine gewisse Einschränkung erfahren (siehe [Kapitel I, Abschnitt 4](#)). Die Ionenverbindungen machen eine weitere Einschränkung dieser Definition erforderlich. Eine Ionenverbindung besteht nämlich immer aus mehreren Sorten kleinster Teilchen, Natriumchlorid beispielsweise aus  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen, dennoch betrachtet man Natriumchlorid und andere Ionenverbindungen selbstverständlich als Reinstoffe. Man kann argumentieren, dass es nicht möglich ist, eine Flasche mit  $\text{Na}^+$ -Ionen und eine Flasche mit  $\text{Cl}^-$ -Ionen zu füllen und man aus Mischung dieser beiden „Stoffe“ Natriumchlorid erhält. Da man also  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen nicht als Komponenten eines Gemischs auffassen kann, fasst man auch Natriumchlorid nicht als Gemisch auf.

## Nomenklatur von Ionenverbindungen

Metallkationen nennt man nach ihrem Metall:  $\text{Na}^+$  ein Natriumion,  $\text{Ca}^{2+}$  ein Calciumion,  $\text{Al}^{3+}$  ein Aluminiumion. Einatomige Anionen benennt man durch den lateinischen Elementnamen mit der Endung -id: Fluoridion  $\text{F}^-$ , Chloridion  $\text{Cl}^-$ , Bromidion  $\text{Br}^-$ , Oxidion  $\text{O}^{2-}$ , Sulfidion  $\text{S}^{2-}$ , Nitridion,  $\text{N}^{3-}$ . Bei der Benennung von Verbindungen wird zuerst das Kation, dann das Anion genannt: NaCl Natriumchlorid,  $\text{CaF}_2$  Calciumfluorid,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Aluminiumoxid. Die Zahlenverhältnisse werden nicht erwähnt, wenn sie klar sind: Calciumionen  $\text{Ca}^{2+}$  müssen sich mit doppelt so vielen Fluoridionen  $\text{F}^-$  verbinden, damit die Verbindung insgesamt nach außen elektrisch neutral ist, bei  $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen muss das Verhältnis aus demselben Grund 2:3 sein:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nur bei Verbindungen, bei denen die Ionenladungen nicht klar sind, werden sie im Namen genannt. Dies tritt z.B. häufig bei Kationen der d-Elemente auf, da diese oft in verschiedenen Ionenladungen auftreten können. Man gibt die Ladung des Kations durch römische Zahlen an, z.B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Eisen(III)-oxid, FeO Eisen(II)-oxid.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hat teilweise  $\text{Fe}^{2+}$  und teilweise  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen und müsste demnach Fe(II/III)-oxid heißen.

Außer den einatomigen Ionen gibt zusammengesetzte Ionen, *Molekülionen* genannt. Ihre Anzahl ist unüberschaubar, so dass es nicht möglich ist, sie alle zu kennen. Die wichtigsten muss man aber kennen. Die beiden wichtigsten Molekülkationen sind das Ammonium-Ion  $\text{NH}_4^+$  und das Oxonium-Ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , das manchmal auch Hydronium-Ion genannt wird. Die Ionenverbindung  $\text{NH}_4\text{Cl}$  heißt dementsprechend Ammoniumchlorid. Die wichtigsten Molekülanionen sind das

Hydroxid-Ion  $\text{OH}^-$ , das Carbonat-Ion  $\text{CO}_3^{2-}$ , das Phosphat-Ion  $\text{PO}_4^{3-}$ , das Nitrat-Ion  $\text{NO}_3^-$ , das Nitrit-Ion  $\text{NO}_2^-$ , das Sulfat-Ion  $\text{SO}_4^{2-}$  und das Sulfit-Ion  $\text{SO}_3^{2-}$ .

Achtung! Verwechslungsgefahr! Unterscheiden Sie gut Nitrat  $\text{NO}_3^-$ , Nitrit  $\text{NO}_2^-$  und Nitrid  $\text{N}^{3-}$ , genauso wie Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$ , Sulfit  $\text{SO}_3^{2-}$  und Sulfid  $\text{S}^{2-}$ . Die Verbindung  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  heißt beispielsweise Calciumnitrat, Calciumnitrid ist  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ .

Kontrollfragen:

Welche Namen haben

a)  $\text{CaSO}_4$     b)  $\text{AgBr}$     c)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$     d)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$     e)  $\text{BaSO}_4$     f)  $\text{NaNO}_2$     g)  $\text{CaCO}_3$

Geben Sie die Formeln an für

a) Ammoniumchlorid    b) Aluminiumsulfat    c) Lithiumhydroxid    d) Kaliumphosphat  
e) Aluminiumoxid    f) Magnesiumnitrat    g) Strontiumnitrit    h) Natriumnitrid

## Ionengitter

Abbildung 22 zeigt das Gitter von Natriumchlorid. Man kann sich die weißen Kugeln als Natriumionen, die schwarzen als Chloridionen vorstellen (oder umgekehrt; es macht hier keinen Unterschied). Man sieht, dass jedes Natriumion sechs Chloridionen als nächste Nachbarn hat. Man sagt, die *Koordinationszahl* der Natriumionen in diesem Gitter ist sechs. Die Koordinationszahl der Chloridionen ist ebenfalls sechs. Die Koordinationszahlen müssen selbstverständlich gleich sein, da das Anzahlverhältnis von  $\text{Na}^+$ -Ionen zu  $\text{Cl}^-$ -Ionen in  $\text{NaCl}$  1:1 ist.

Abbildung 23 zeigt einen Ausschnitt aus dem Gitter von Cäsiumchlorid,  $\text{CsCl}$ . Das gesamte Gitter erhält man, wenn an allen Flächen des Würfels

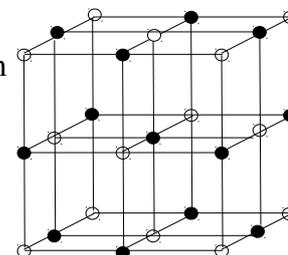


Abbildung 22:  
Natriumchloridgitter  
(Elementarzelle)

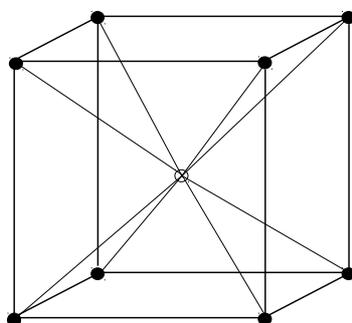


Abbildung 23:  
Cäsiumchloridgitter  
(Elementarzelle)

wiederum ein weiterer solcher Würfel beginnt. Einen solchen kleinstmöglichen Ausschnitt, aus dem durch Wiederholung das gesamte Gitter entsteht, nennt man *Elementarzelle*. Man kann sich die weiße Kugel in der Mitte als  $\text{Cs}^+$ -Ion vorstellen, die schwarzen in den Ecken als  $\text{Cl}^-$ -Ionen. Die Koordinationszahl der  $\text{Cs}^+$ -Ionen ist acht, da jedes der abgebildeten  $\text{Cl}^-$ -Ionen ein nächster Nachbar ist. Die Koordinationszahl der  $\text{Cl}^-$ -Ionen ist ebenfalls acht. Um sich dies klar zu machen, greift man sich dafür eines der abgebildeten  $\text{Cl}^-$ -Ionen heraus, z.B. dasjenige links unten vorne. Es hat das abgebildete  $\text{Cs}^+$ -Ion rechts oben hinten von sich als nächsten Nachbarn. Links, darunter und links unter der abgebildeten Elementarzelle stehen aber im Ionengitter weitere Elementarzellen, wie in Abbildung 24 gezeigt,

wobei das betrachtete  $\text{Cl}^-$ -Ion durch seine Größe hervorgehoben ist. Man sieht, dass alle mittigen  $\text{Cs}^+$ -Ionen der angrenzenden Elementarzellen nächste Nachbarn des betrachteten  $\text{Cl}^-$ -Ions sind. Nun stehen vor den vier abgebildeten Elementarzellen weitere vier Elementarzellen, deren mittige  $\text{Cs}^+$ -Ionen ebenfalls nächste Nachbarn des betrachteten  $\text{Cl}^-$ -Ions sind. Analoge Überlegungen gelten auch für die anderen  $\text{Cl}^-$ -Ionen. So kommt man auf die Koordinationszahl acht für die  $\text{Cl}^-$ -Ionen.

Kontrollfrage:

Machen Sie sich an Abbildung 23 und Abbildung 24 klar, dass auch die  $\text{Cs}^+$ -Ionen in diesem Gitterwürfel bilden, in deren Mitte sich jeweils ein  $\text{Cl}^-$ -Ion befindet. Somit spielt es auch bei diesem Gitter, genauso wie beim  $\text{NaCl}$ -Gitter (Abbildung 22) keine Rolle, ob man die weißen Kugeln als  $\text{Cs}^+$ -Ionen und die schwarzen Kugeln als  $\text{Cl}^-$ -Ionen auffasst oder umgekehrt.

Obwohl die Elementarzelle in Abbildung 23 acht  $\text{Cl}^-$ -Ionen zeigt, aber nur ein  $\text{Cs}^+$ -Ion, stehen die beiden Ionenarten im Gitter von Cäsiumchlorid gemäß der Verhältnisformel  $\text{CsCl}$  im Anzahlverhältnis 1:1. Dies sieht man wiederum in Abbildung 24 deutlicher:

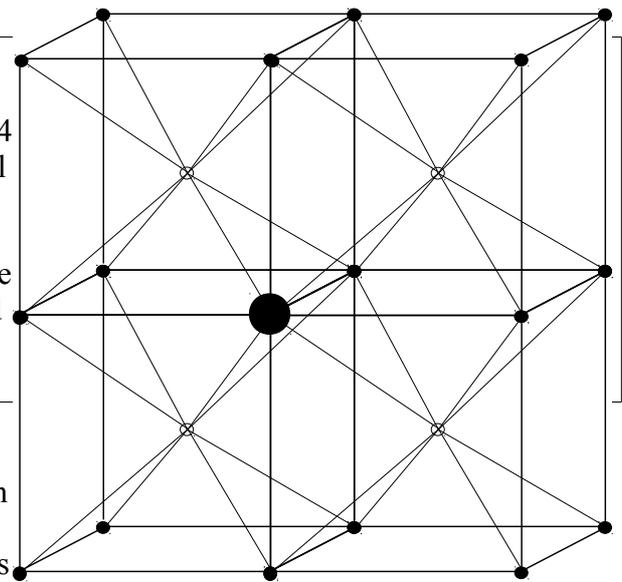


Abbildung 24: Cäsiumchloridgitter, größerer Ausschnitt

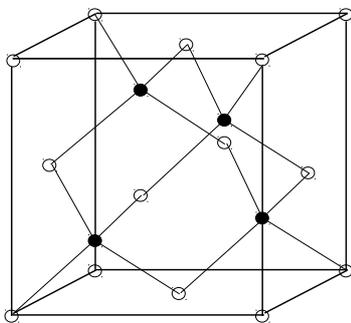


Abbildung 25: Zinksulfidgitter (Elementarzelle)

Jedes Ion in einer Ecke gehört nicht nur zu einer Elementarzelle, sondern zu insgesamt acht. Zählt man die Ionen in den Ecken, so darf man daher jedes nur zu einem Achtel zählen. Damit hat man aber pro Elementarzelle nur  $8 \cdot 1/8 = 1$   $\text{Cl}^-$ -Ion, also genauso viele wie  $\text{Cs}^+$ -Ionen.

Abbildung 25 zeigt das Gitter von Zinksulfid,  $\text{ZnS}$ . Dabei repräsentieren die weißen Kugeln die  $\text{S}^{2-}$ -Ionen, die schwarzen die  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen.  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen sitzen alle in der Elementarzelle drin, gehören also zu keiner anderen Elementarzelle. Somit besitzt eine Elementarzelle vier  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen. Komplizierter verhält es sich bei den  $\text{S}^{2-}$ -Ionen. Auch hier müssten es vier pro Elementarzelle sein, da die Verhältnisformel  $\text{ZnS}$  gleiche Anzahlen der beiden Ionensorten

impliziert. In der Abbildung sind 14 weiße Kugeln zu sehen. Davon sitzen acht in den Ecken der Elementarzelle, sechs jeweils auf den Flächenmittelpunkten der würfelförmigen Elementarzelle. Die Kugeln in den Ecken gehören zu insgesamt acht Elementarzellen, dürfen also nur zu je  $1/8$  gezählt werden. Jede Fläche der Elementarzelle gehört zu insgesamt zwei Elementarzellen. Daher müssen die Kugeln auf einer Flächenmitte jeweils  $1/2$ -fach gezählt werden. Insgesamt erhält man damit pro Elementarzelle  $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 1 + 3 = 4$   $\text{S}^{2-}$ -Ionen. Die Koordinationszahlen sind für beide Ionensorten vier. Für die  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen ist dies in Abbildung 25 entsprechend eingezeichnet. In der Abbildung scheinen die Entfernungen zu den vier nächsten Nachbarn unterschiedlich lang zu sein. Dies ist aber lediglich die Folge der Darstellung der dreidimensionalen Elementarzelle auf dem zweidimensionalen Papier.

Kontrollfrage:

Machen Sie sich anhand von Abbildung 25 klar, dass auch die  $\text{S}^{2-}$ -Ionen die Koordinationszahl vier haben.

Hinweis: Sie müssen die weißen Kugeln in Abbildung 25, die auf einer Flächenmitte sitzen und diejenigen, die in einer Ecke sitzen, getrennt betrachten. Für die auf einer Flächenmitte genügt es, eine benachbarte Elementarzelle in die Überlegungen mit einzubeziehen. Für die in den Ecken muss man drei weitere Elementarzellen in die Überlegungen einbeziehen.

Fast alle binären Ionenverbindungen mit dem Anzahlverhältnis 1:1 bilden eines der in Abbildung 22, 23 und 25 gezeigten Ionengitter. Welches davon jeweils bevorzugt wird, liegt an den

Größenverhältnissen der Ionen. Dabei gilt, dass die Koordinationszahlen umso kleiner sind, je stärker sich die Radien der beiden Ionensorten unterscheiden.

Abbildung 26 zeigt die Elementarzelle des Ionengitters von Calciumfluorid,  $\text{CaF}_2$ . Die weißen Kugeln repräsentieren  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, die schwarzen  $\text{F}^-$ -Ionen. Die weißen Kugeln sind hier genauso verteilt wie in der Elementarzelle von Zinksulfid,  $\text{ZnS}$ , aus Abbildung 25. Damit kommt man auch wie dort auf vier weiße Kugeln pro Elementarzelle. Da alle acht schwarzen Kugeln innerhalb der Elementarzelle liegen, gehören sie zu keiner anderen Elementarzelle und zählen voll. Somit ergibt sich das Anzahlverhältnis von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zu  $\text{F}^-$ -Ionen als  $4:8 = 1:2$ , im Einklang mit der Verhältnisformel. Die Koordinationszahl für die  $\text{F}^-$ -Ionen beträgt vier, die Koordinationszahl der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen beträgt acht. Wie bei den binären Ionenverbindungen mit Anzahlverhältnis 1:1 gibt es auch bei denen mit 1:2 weitere Ionengitter mit anderen Koordinationszahlen. Wiederum hängt es von den Größenverhältnissen der beteiligten Ionen ab, welches Gitter eine bestimmte Ionenverbindung des Typs  $\text{AB}_2$  einnimmt.

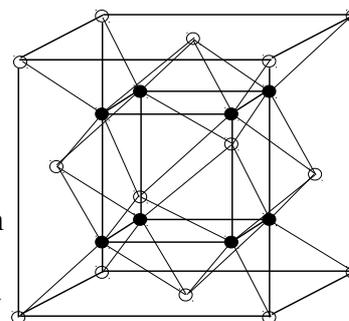


Abbildung 26:  
Calciumfluoridgitter  
(Elementarzelle)

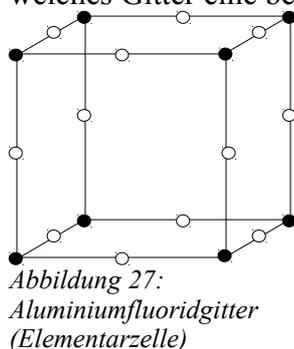


Abbildung 27:  
Aluminiumfluoridgitter  
(Elementarzelle)

Abbildung 27 zeigt (geringfügig vereinfacht) die Elementarzelle von Aluminiumfluorid,  $\text{AlF}_3$ . Die schwarzen Kugeln repräsentieren die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen. Die acht schwarzen Kugeln sitzen in den Ecken der würfelförmigen Elementarzelle und zählen somit je  $1/8$  zu dieser Elementarzelle, so dass diese praktisch ein  $\text{Al}^{3+}$ -Ion enthält. Man sieht zwölf weiße Kugeln, die jeweils auf den Kantenmitten des Würfels sitzen. Da jede Kante zu insgesamt vier Elementarzellen gehört, zählt jede weiße Kugel nur zu  $1/4$ . Dies macht also  $12 \cdot 1/4 = 3$   $\text{F}^-$ -Ionen, in Einklang mit der Verhältnisformel  $\text{AlF}_3$ , die ein Anzahlverhältnis von 1:3 vorgibt. Jedes  $\text{F}^-$ -Ion ist von zwei  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen als nächsten Nachbarn umgeben, die Koordinationszahl der  $\text{F}^-$ -Ionen ist also zwei. Aufgrund der Anzahlverhältnisse der beiden Ionenarten muss die Koordinationszahl der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen sechs betragen. Dies ist tatsächlich der Fall: Jedes  $\text{Al}^{3+}$ -Ion hat, wenn man sich die benachbarten Elementarzellen dazu denkt, 1. links, 2. rechts, 3. darüber, 4. darunter, 5. davor und 6. dahinter je ein  $\text{F}^-$ -Ion als nächsten Nachbarn.

#### Exkurs: Häufige Fehler bei der Beschreibung von Ionenverbindungen

Oft sind Ionenverbindungen Verbindungen aus Metall und Nichtmetall. In manchen (schlechten!) Lehrbüchern der Chemie liest man dies sogar als Definition der Ionenverbindung. Dies ist aber falsch! Oft heißt nicht immer. Es gibt sehr wohl Ionenverbindungen ohne Metalle, nämlich immer dann, wenn als Kation ein Molekülion ohne Metall fungiert, z.B. Ammonium  $\text{NH}_4^+$  oder Phosphonium  $\text{PH}_4^+$ . Das Paradebeispiel für eine Ionenverbindung ohne Metall ist das Ammoniumchlorid,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Umgekehrt gibt es Verbindungen von Metall und Nichtmetall, die keine Ionenverbindungen sind, z.B. Zinnchlorid,  $\text{SnCl}_2$ . Wenn Sie ein Lehrbuch der Chemie besitzen, in dem steht, Ionenverbindungen wären immer Verbindungen aus einem Metall und einem Nichtmetall, so vertrauen Sie dieses Buch am besten der Obhut des nächsten Papierkorbs an!

Oft liest man auch, dass Metalle gern Elektronen abgeben, um ein Kation zu bilden und eine Edelgaskonfiguration zu erhalten. Das Erreichen der Edelgaskonfiguration wird dabei als Antrieb der Ionisierung geschildert. Diese Darstellung ist kompletter Blödsinn! Ionisierungsenergien sind immer positiv, d. h. man muss bei allen Atomen Energie aufwenden, damit sie ein Elektron abgeben. Es kann keine Rede davon sein, dass die Atome dies „gern“, also praktisch von selbst, tun. Das Erreichen einer Edelgaskonfiguration kann auch deshalb nicht der Grund für die Bildung von Kationen sein, weil viele Kationen in Ionenverbindungen gar keine Edelgaskonfiguration besitzen, so z.B.  $\text{Tl}^+$  in  $\text{TlF}$ . Der wichtigste Grund, warum die Bildung von Ionenverbindungen stets ein exothermer Prozess ist, ist die Gitterenergie, die bei der Bildung des Ionengitters frei wird. Bücher, welche die Behauptung enthalten, Metallatome geben „gerne“ Elektronen ab, um eine Edelgaskonfiguration zu erreichen, sollten ebenfalls im nächstgelegenen Papiercontainer entsorgt werden.

[e-DaF: Zustimmung und Ablehnung äußern.](#)

## 2. Die metallische Bindung

Die einfachste Modellvorstellung der metallischen Bindung betrachtet die Metallatome im metallischen Festkörper als quasi ionisiert. Es sitzen dabei Metallkationen an festen Plätzen, während die Valenzelektronen sich zwischen diesen frei bewegen können. Die Beweglichkeit der Valenzelektronen in dem metallischen Festkörper gleicht der Beweglichkeit der kleinsten Teilchen eines Gases im Raum, weshalb man auch vom *Elektronengas* spricht, das die positiven Metallkationen umgibt. Mit dieser Vorstellung kann man die gute elektrische Leitfähigkeit der Metalle durch die frei beweglichen Elektronen erklären. Dieses Modell geht zurück auf [Paul Karl Ludwig Drude](#) (1863 – 1906) und wird daher manchmal als Drude-Modell bezeichnet. Eine andere Modellvorstellung der metallischen Bindung, die mehr experimentelle Befunde erklären kann als das [Drude-Modell](#), ist das Energiebändermodell. Der Nachteil des Energiebändermodells ist aber, dass es komplizierter ist als das Drude-Modell, weshalb seine Behandlung in diesem Skript unterbleibt.

Metallische Festkörper bilden Gitter aus, ähnlich wie die Ionenverbindungen. Allerdings gibt es zu den Ionenverbindungen zwei wesentliche Unterschiede:

- Die Anziehung wird nicht durch verschiedene Ladungen der Teilchen realisiert<sup>40</sup>, sondern die positiv geladenen „Atomrümpfe“, wie man die Metallkationen manchmal nennt, werden durch das sie umgebende negativ geladene Elektronengas zusammen gehalten. Diese Bindung ist nicht so stark, so dass einige Metalle deutliche niedrigere Schmelztemperaturen haben als typische Ionenverbindungen. So ist beispielsweise Quecksilber (Hg) bei Raumtemperatur flüssig, Cäsium (Cs) schmilzt bei 29°C. Außerdem sind viele Metalle recht weich, siehe z.B. in [Kapitel III, Abschnitt 5](#) die Ausführungen über die [Alkalimetalle](#). Die Abstoßung der positiv geladenen Metallatomrümpfe wird immer durch das Elektronengas verringert. Daher können die meisten Metalle relativ gut verformt werden, während im Gegensatz dazu die Ionenverbindungen spröde sind, da die Ionenverbindungen auseinander brechen, wenn durch Verformung gleichnamig geladene Teilchen nebeneinander zu liegen kommen.
- Da die Teilchen in einem (reinen) metallischen Festkörper alle gleich und somit auch gleich groß sind, ergeben sich hohe Koordinationszahlen von typischerweise acht oder zwölf. Die Koordinationszahlen zwei, drei, vier oder sechs, die man bei Ionenverbindungen oft antrifft, gibt es hier nicht.

Die meisten Metalle kristallisieren in einem von drei Gittern: Der hexagonal dichtesten Kugelpackung, der kubisch dichtesten Kugelpackung und dem kubisch innenzentrierten Gitter. Das kubisch innenzentrierte Gitter ist in [Abbildung 23](#) in [Abschnitt 1](#) dieses Kapitels gezeigt, wobei man sich aber lauter identische Teilchen vorstellen muss. Das kubisch innenzentrierte Gitter hat eine Raumerfüllung von 68%, das heißt 68% des Raums sind durch Metallatome erfüllt, während die Zwischenräume 32% einnehmen. Die Koordinationszahl im kubisch innenzentrierten Gitter beträgt acht. Im kubisch innenzentrierten Gitter kristallisieren z.B. die Alkalimetalle und Eisen. Die hexagonal dichteste Packung und die kubisch dichteste Packung haben beide 74% Raumerfüllung. Dies ist die größte mögliche Raumerfüllung bei Kugeln gleicher Größe. Um eine dichteste Kugelpackung zu erhalten, muss man zunächst eine Ebene füllen wie in [Abbildung 28](#) gezeigt. Die Kugeln der nächsten Ebene befinden sich dann in Vertiefungen, die sich zwischen je drei Kugeln befinden, wie in [Abbildung 29](#) gezeigt.

<sup>40</sup> Das Wort „realisieren“ bedeutet im Normalfall, auch hier, soviel wie „verwirklichen“. Das englische Verb „to realise“ und seine amerikanische Variante „to realize“ bedeuten auf deutsch übersetzt u.a. „wahrnehmen“. Daher hat sich im Deutschen der Anglizismus etabliert, mit dem Wort „realisieren“ auch „wahrnehmen“ zu meinen.

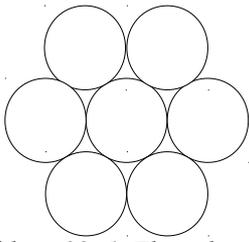


Abbildung 28: 1. Ebene bei einer dichtesten Kugelpackung

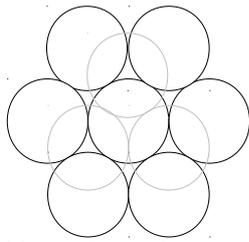


Abbildung 29: 2. Ebene einer dichtesten Kugelpackung

Bei der dritten Ebene gibt es nun zwei Möglichkeiten: Entweder, man legt die Kugeln der dritten Ebene deckungsgleich zu denjenigen der ersten Ebene. Man erhält also eine Schichtfolge ABAB... Das Ergebnis ist die hexagonal dichteste Kugelpackung. Hexagonal, da die äußeren Kugeln in Abbildung 28 ein Sechseck bilden. In der hexagonal dichtesten Kugelpackung kristallisieren z.B. Magnesium und Titan.

Die andere Möglichkeit besteht darin, eine Schichtfolge ABCABC... zu wählen. In Abbildung 29 kann man nämlich erkennen, dass es in der ersten Ebene Lücken zwischen drei Kugeln gibt, über denen sich keine Kugel der zweiten Ebene befindet, sondern wiederum eine Lücke in der zweiten Ebene. Besetzt man in der dritten Ebene die Plätze über diesen „Doppellücken“, so erhält man die kubisch dichteste Kugelpackung. Die Abbildungen 30 und 31 zeigen diese. In Abbildung

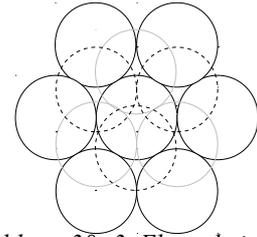


Abbildung 30: 3. Ebene bei der kubisch dichtesten Kugelpackung

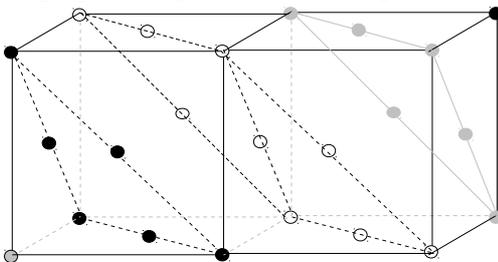


Abbildung 31: Schichten und Würfel bei der kubisch dichtesten Kugelpackung

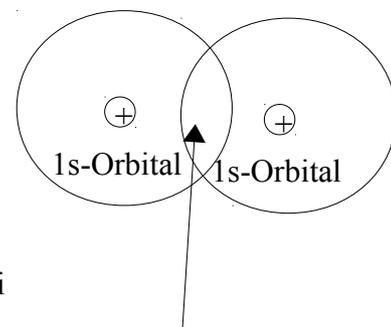
30 erkennt man dabei gut die Schichtenfolge ABC..., während man in Abbildung 31 vor allem den kubischen Aufbau erkennen kann, wobei in den Würfeln außer den Ecken noch die Flächenmittelpunkte besetzt sind. Die Schichten aus Abbildung 30 liegen in Abbildung 31 senkrecht zu der Raumdiagonalen vom hinteren, rechten, oberen Eckpunkt zum vorderen, linken, unteren Eckpunkt eines Würfels. In der kubisch dichtesten Kugelpackung kristallisieren z.B. Aluminium und die Münzmetalle Kupfer Silber und Gold.

### 3. Die Atombindung

#### Bindung durch Orbitalüberlappung

Die Atombindung wird auch *kovalente Bindung* genannt. Sie tritt oft zwischen verschiedenen Nichtmetallatomen auf, aber auch zwischen Metall- und Nichtmetallatomen. Verbindungen, die weich sind oder niedrige Schmelz- und Siedetemperaturen haben, weisen meistens Atombindungen auf. Wasser oder Gummi sind typische Verbindungen mit Atombindungen. dagegen sind Ionenverbindungen wie Kochsalz meistens hart und spröde.

Nähern sich zwei Atome mit ungepaarten Elektronen, z.B. zwei Wasserstoffatome, so überlappen sich die **Orbitale** mit den ungepaarten Elektronen. Dadurch entsteht zwischen den Atomkernen ein Gebiet mit hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen. Dieses Gebiet negativer Ladung zieht die beiden positiv geladenen Atomkerne an, die dadurch in einer Atombindung aneinander gebunden werden, wie in Abbildung 32 für zwei Wasserstoff-Atome gezeigt. Die kleinsten Teilchen der Verbindungen mit Atombindungen nennt man Moleküle.



Bereich hoher Elektronendichte

Abbildung 32: Überlappende Orbitale

Abbildung 32 zeigt somit ein Wasserstoffmolekül,  $H_2$ .

Statt Zeichnungen wie in Abbildung 32 kann man  $H\cdot H$  schreiben, wobei die Punkte die Elektronen symbolisieren. Um deutlicher zu machen, dass diese beiden Elektronen, die eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit zwischen den Atomkernen haben und somit die Bindung zwischen den Atomen realisieren, schreibt man gewöhnlich  $H-H$ . Der Strich symbolisiert somit zwei Elektronen; man spricht auch von einem *Elektronenpaar*. Bei Atomen höherer Perioden ist zu beachten, dass nur die **Valenzelektronen** durch Striche und Punkte gezeichnet werden, die anderen Elektronen spielen für die Bindung keine Rolle und werden daher der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. Diese Strichformeln werden nach **Gilbert Newton Lewis** (1875 – 1946) *Lewisformeln* genannt.

Der Überlappungsbereich der Orbitale in Abbildung 32, der für das Zustandekommen der Bindung so wichtig ist, gehört sowohl zum 1s-Orbital des linken, als auch zum 1s-Orbital des rechten Atoms. Da ein Orbital höchstens zwei Elektronen fassen kann, kann bei zwei Heliumatomen, He, kein solcher Überlappungsbereich zustande kommen, denn wenn sich dort drei oder vier Elektronen beider Atome aufhalten würden, so ergäben sich Orbitale mit mehr als zwei Elektronen, was nicht möglich ist. Daher gibt es keine  $He_2$ -Moleküle; Helium liegt immer atomar vor. Allgemein kann man sagen, dass Atombindungen realisiert werden durch Orbitale, die nicht vollständig gefüllt sind. Welche Molekülformeln ergeben sich somit für die Wasserstoffverbindungen der Elemente Lithium (Li), Stickstoff (N), Sauerstoff (O) und Fluor (F)?

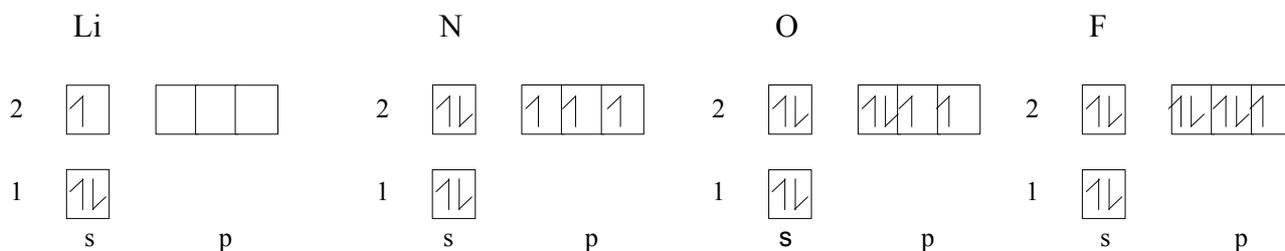
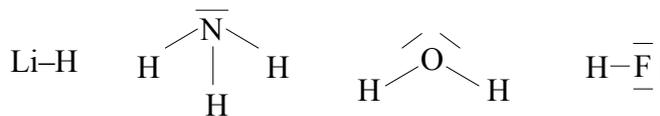


Abbildung 33: Elektronenkonfiguration einiger Elemente der 2. Periode

Wie man der Abbildung 33 entnehmen kann, können das halbbesetzte 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms und das halbbesetzte 2s-Orbital eines Lithium-Atoms miteinander überlappen, so dass sich ein Molekül Li-H ergibt. Bei Stickstoff finden sich drei halbbesetzte Orbitale, von denen jedes mit je einem 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms überlappen kann, so dass sich die Verbindung  $NH_3$  ergibt, die unter dem Namen Ammoniak bekannt ist. Sauerstoff reagiert entsprechend mit zwei Wasserstoffatomen zu Wasserstoffoxid,  $H_2O$ , besser bekannt als „Wasser“. Bei Fluor gibt es nur ein halbbesetztes 2p-Orbital, das mit dem 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms überlappen kann.

Entsprechend reagiert ein Fluoratom mit einem Wasserstoffatom zu

Fluorwasserstoff, HF. Die **Lewisformeln** sehen folgendermaßen aus (Abbildung 34):



Man erkennt, dass Wasserstoffatome in Verbindungen stets durch ein

Abbildung 34: Lewisformeln einiger Wasserstoff-Verbindungen von Elementen der 2. Periode

Elektronenpaar gebunden sind. Die Elektronenpaare, die eine Bindung realisieren, nennt man *bindende Elektronenpaare*, diejenigen, die sich vollständig an einem Atom befinden *freie Elektronenpaare* oder *einsame Elektronenpaare*. In Ammoniak gibt es also ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom, bei Wasser gibt es zwei freie Elektronenpaare am Sauerstoffatom und bei Fluorwasserstoff gibt es drei freie Elektronenpaare am Fluoratom. Die geometrische Anordnung der Atome ist übrigens nicht willkürlich, wird aber erst weiter unten begründet.

## Angeregte Zustände

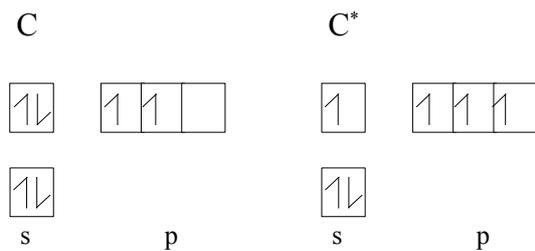


Abbildung 35: Elektronenkonfiguration von Kohlenstoff in verschiedenen Zuständen

Betrachtet man die Elektronenkonfigurationen von Kohlenstoff (C), so würde sich nach dem eben gesagten die Wasserstoffverbindung  $\text{CH}_2$  ergeben. Diese ist aber nicht stabil, statt dessen ist die einfachste stabile Wasserstoffverbindung des Kohlenstoffs die Verbindung Methan,  $\text{CH}_4$ . Diese kann zustande kommen, wenn das Kohlenstoffatom durch Energieaufnahme in einen *angeregten*, also energiereicheren Zustand, versetzt wird mit der Elektronenkonfiguration wie in Abbildung 35 rechts. Die Anregung wird durch das Zeichen \* symbolisiert. Um mehr Bindungen einzugehen, können

nur Elektronen zwischen Orbitalen mit gleicher Hauptquantenzahl verschoben werden, andernfalls wird zuviel Energie benötigt.

## e-DaF: Konditionalsätze.

Kontrollfrage:

Wie lautet die Molekülformel von Berylliumhydrid, einer Verbindung aus Beryllium und Wasserstoff? Zeichnen Sie für die Beantwortung der Frage die Elektronenkonfiguration eines Berylliumatoms im Grundzustand und im angeregten Zustand.

Atome von Elementen der 2. Periode können maximal von acht Valenzelektronen umgeben sein, da es vier Orbitale mit der Hauptquantenzahl  $n = 2$  gibt, nämlich ein  $2s$ -Orbital und drei  $2p$ -Orbitale. Mit den umgebenden Valenzelektronen sind die freien Elektronen des Atoms und alle bindenden Elektronen der Bindungen, an denen das Atom beteiligt ist, gemeint. Diese Maximalzahl wird oft erreicht, in Abbildung 35 trifft dies z.B. auf das Stickstoffatom in Ammoniak, das Sauerstoffatom in Wasser und das Fluoratom in Fluorwasserstoff zu. Diese Regel nennt man *Oktettregel*. Allerdings können es auch weniger sein, so ist beispielsweise Lithium in Lithiumhydrid nur von zwei Elektronen umgeben oder Beryllium in Berylliumhydrid von vier.

## Mehrfachbindungen

Zwei Atome können auch durch mehrere Bindungen aneinander gebunden sein, wenn sich mehrere Orbitale der beiden Atome überlappen. Man spricht dann von *Doppelbindungen* und *Dreifachbindungen* im Gegensatz zu einer *Einfachbindung*. Mehr als drei Bindungen zwischen zwei Atomen kommen nicht vor. Oftmals kann durch Doppel- oder Dreifachbindungen die Oktettregel erfüllt werden. Beispiele finden sich in Abbildung 36.



Abbildung 36: Beispiele für Mehrfachbindungen

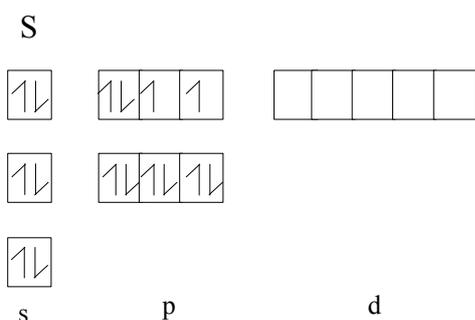


Abbildung 37: Elektronenkonfiguration von Schwefel im Grundzustand

Die oben genannte Oktettregel gilt nicht für Atome der 3. und höheren Perioden, da hier d-Orbitale und damit insgesamt neun Orbitale zur Überlappung zur Verfügung stehen. Am Beispiel Schwefel kann man dies gut verdeutlichen: In der Verbindung Schwefelwasserstoff, H<sub>2</sub>S, hält das Schwefelatom die Oktettregel ein. Schwefel geht zwei Bindungen ein. Die Lewisformel ist analog zu derjenigen von Wasser. Das Schwefelatom ist dabei im Grundzustand, Abbildung 37. Bei Schwefeldioxid ist das Schwefelatom dagegen vierbindig, nachdem ein Elektron aus einem 3p-Orbital in ein 3d-Orbital angeregt wurde. Dieser angeregte Zustand ist in Abbildung 38 als S\* dargestellt. In

Schwefelsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ist das Schwefelatom sechsbindig, nachdem sogar ein weiteres Elektron aus dem 3s-Orbital in ein 3d-Orbital angeregt wurde. Dieser Zustand ist in Abbildung 39 als S\*\* dargestellt.

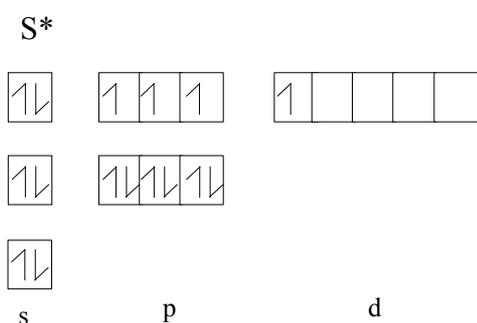


Abbildung 38: Schwefel im 1. angeregten Zustand

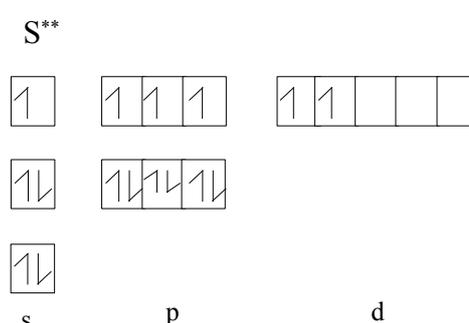


Abbildung 39: Schwefel im 2. angeregten Zustand

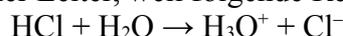
Kontrollfrage:

Zeichnen Sie die Lewisformeln von H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> (Hinweis: S-Atom in der Mitte) und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Hinweis: Das S-Atom ist zentral, daran gebunden sind zwei einzelne O-Atome und zwei OH-Gruppen.)

## Ionenverbindung und Molekülverbindung

Wann reagieren zwei Elemente zu einer Ionenverbindung, wann ergeben sich Molekülverbindungen? Diese Frage ist nicht leicht zu beantworten. Man muss sich auch im Klaren darüber sein, dass es Stoffe gibt, die den Übergang zwischen den beiden Stoffgruppen repräsentieren, so dass es also keine scharfe Grenze gibt.

- Die beste Information liefert die elektrische Leitfähigkeit des Stoffs im flüssigen Aggregatzustand. Schmelzen von Ionenverbindungen leiten den elektrischen Strom gut, da mit den Ionen bewegliche Ladungsträger vorliegen. Molekülverbindungen leiten dagegen schlecht, da es fast keine geladenen Teilchen gibt.
- Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen eines Stoffs ist weniger geeignet, zwischen Ionenverbindungen und Molekülverbindungen zu unterscheiden, da viele Molekülverbindungen *hydrolysieren*, d.h. mit Wasser reagieren und dabei erst Ionen entstehen, die dann für eine gute elektrische Leitfähigkeit sorgen. Löst man z.B. Chlorwasserstoff, HCl, in Wasser, so ist die „Salzsäure“ genannte Lösung ein recht guter elektrischer Leiter, weil folgende Reaktion abläuft, die Ionen erzeugt:



- Ionenverbindungen sind gewöhnlich hart und spröde, Molekülverbindungen weich und biegsam. Allerdings gibt es hier viele Ausnahmen.

- Ionenverbindungen haben hohe Schmelz- und Siedepunkte, Molekülverbindungen niedrige.

Diese Aussage ist meistens richtig, aber auch hier gibt es Ausnahmen.

Das beste Kriterium ist also die elektrische Leitfähigkeit im flüssigen Aggregatzustand. Es wäre aber hilfreich, ein nicht-experimentelles Kriterium zu haben, so dass man bereits an der Formel eines Stoffs erkennt, ob es sich um eine Ionenverbindung oder eine Molekülverbindung handelt. Den Elementen lässt sich eine Größe, genannt *Elektronegativität*, kurz EN, Formelzeichen  $\chi^{\text{el}}$ , zuordnen. Die *Elektronegativität* wird ohne Einheit angegeben. Je größer die EN eines Elements, desto größer ist dessen Tendenz, *Anionen* zu bilden, je kleiner die EN, desto größer die Tendenz, *Kationen* zu bilden. Im *Periodensystem* im Anhang ist die EN jeweils rechts unten an den Elementen angegeben. Verbindungen von Elementen gleicher *Elektronegativität*, z.B. Iodwasserstoff, HI, sind eindeutig Molekülverbindungen. Verbindungen zwischen Elementen mit sehr unterschiedlicher EN, z.B. Cäsiumfluorid, CsF, haben ganz überwiegend die Eigenschaften von Ionenverbindungen. Der Übergang dazwischen ist fließend. Als Faustregel<sup>42</sup> gilt, dass binäre Verbindungen, also Verbindungen aus zwei Elementen, als Ionenverbindungen beschrieben werden, wenn die Differenz der Elektronegativitäten größer oder gleich 1,7 ist. Leider gibt es viele Ausnahmen.

Atombindungen zwischen Atomen unterschiedlicher *Elektronegativität* (Unterschied größer als etwa 0,3) nennt man *polare Atombindungen*. Je größer die Elektronegativitätsdifferenz, desto stärker die Polarität.

Die polare Atombindung stellt also den Übergangsbereich zwischen den unpolaren Atom- und den Ionenbindungen dar.

Exkurs: Definition der Elektronegativität

[Linus Carl Pauling](#) (1901 – 1994) legte die Elektronegativität des elektronegativsten Elements Fluor auf 4,0 fest:  $\chi(\text{F}) = 4,0$ . Um die Elektronegativität von Wasserstoff zu errechnen, maß er die Dissoziationsenergie von Fluormolekülen  $\text{F}_2$ ,  $E_{\text{F}_2}$ , Wasserstoffmolekülen  $\text{H}_2$ ,  $E_{\text{H}_2}$  und Fluorwasserstoffmolekülen HF,  $E_{\text{HF}}$ . Die Dissoziationsenergie ist diejenige Energie, die aufzuwenden ist, um ein Molekül in seine Atome zu zerlegen. Pauling argumentierte, dass die Dissoziationsenergie von HF der Mittelwert der Dissoziationsenergien von  $\text{F}_2$  und  $\text{H}_2$  sein müsste, wenn die Bindung in HF nicht einen gewissen ionischen Anteil hätte, den es in  $\text{F}_2$  und  $\text{H}_2$  nicht gibt:

$$E_{\text{HF}} = \frac{E_{\text{F}_2} + E_{\text{H}_2}}{2} + E_{\text{ionisch}} \quad . \text{ Die Maßzahl dieser zusätzlichen Dissoziationsenergie } E_{\text{ionisch}}, \text{ gemessen in der}$$

Energieeinheit Elektronenvolt, eV, setzte er gleich dem Quadrat der Differenz der Elektronegativitäten  $\chi$ :

$E_{\text{ionisch}} = [\chi(\text{F}) - \chi(\text{H})]^2$  . Um  $\chi(\text{H})$  auszurechnen, muss man nur noch nach dieser Größe auflösen. Auf diese Art lassen sich, ausgehend von Fluor, dessen EN festgelegt wurde, allen Elementen Elektronegativitäten zuordnen. Später wurde bei der Bildung des Mittelwerts der Dissoziationsenergien das arithmetische Mittel durch das geometrische Mittel ersetzt, statt obiger Gleichung für  $E_{\text{HF}}$  müsste man also nun schreiben  $E_{\text{HF}} = \sqrt{E_{\text{F}_2} \cdot E_{\text{H}_2}} + E_{\text{ionisch}}$  . [Allred](#) und [Rochow](#) nahmen als Grundlage der Elektronegativität die Kraft  $F_{\text{EN}}$ , mit der das jeweilige Atom seine *Valenzelektronen* anzieht. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich  $F_{\text{EN}}$  nicht einfach aus der Kernladungszahl berechnen lässt, da die Größe des Atom und die Abschirmung des positiv geladenen Kerns durch weiter innen gelegene Elektronen eine Rolle spielen. Allred und Rochow legten die Elektronegativität  $\chi$  eines Elements fest als  $\chi = a \cdot F_{\text{EN}} + b$  , wobei a und b für alle Elemente dieselben Konstanten sind, die so gewählt wurden, dass die EN-Werte nach Allred und Rochow möglichst ähnlich den bereits vorher von Pauling etablierten Werten sind. Bei dieser Definition der Elektronegativität wird die EN aller Elemente errechnet. Es ist kein Referenzwert nötig. Der Wert für  $\chi(\text{F})$ , der bei der EN-Skala nach Pauling als Referenz benutzt wird, beträgt nach Allred und Rochow  $\chi(\text{F}) = 4,1$ . Die im *Periodensystem* im Anhang angegebenen EN-Werte sind Werte nach Allred und Rochow.

Eine weitere Definition der Elektronegativität geht auf [Robert Sanderson Mulliken](#) (1896 – 1986) zurück. Er errechnete die Elektronegativität aus der *Ionisierungsenergie* und der Elektronenaffinität der jeweiligen Atome.

Wie bereits in Abschnitt [IV.1](#) in einem [Exkurs](#) erwähnt, wird manchmal als Kriterium, um zwischen Molekülverbindungen und Ionenverbindungen zu unterscheiden ernsthaft vorgeschlagen, Verbindungen zwischen Metall und Nichtmetall als Ionenverbindungen zu betrachten,

41 sprich: „Chi“, siehe auch [griechische Buchstaben](#) im Anhang

42 Faustregel: Eine Regel, die nicht immer gilt, also nur einen groben Anhaltspunkt gibt; englisch: rule of thumb, französisch: règle grossière.

Verbindungen zwischen Nichtmetallen als Molekülverbindungen. Diese Regel hat aber so viele Ausnahmen, dass man sie als unbrauchbar ansehen muss!

### Unterscheidung von Ionenverbindungen und Molekülverbindungen

Das beste Kriterium ist die elektrische Leitfähigkeit des jeweiligen Stoffs im flüssigen Aggregatzustand: Ionenverbindungen leiten gut, Molekülverbindungen leiten schlecht. Ein Kriterium, das ohne Experiment auskommt, das es also erlaubt, der Formel eines Stoffs anzusehen, ob es sich um eine Ionen- oder eine Molekülverbindung handelt, lautet: Bei binären Verbindungen (Verbindungen aus zwei Elementen) sind diejenigen mit einer Elektronegativitätsdifferenz größer als 1,7 Ionenverbindungen, die anderen sind Molekülverbindungen. Diese Regel hat aber Ausnahmen.

### Nomenklatur von Molekülverbindungen

Diese Darstellung soll sich auf die Benennung solcher Molekülverbindungen beschränken, die aus nur zwei Elementen aufgebaut sind. Außerdem sollen komplizierte Spezialfälle wie z.B. die Kohlenwasserstoffe, also die Verbindungen der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff oder die Borhydride, die Verbindungen der Elemente Bor und Wasserstoff, nicht behandelt werden. Die Namen setzen sich zusammen aus dem deutschen Namen des weniger elektronegativen Elements, gefolgt vom lateinischen Namen des elektronegativeren Elements mit der Endung -id. Soweit gleicht die Nomenklatur der Molekülverbindungen aus zwei Elementen derjenigen der entsprechenden Ionenverbindungen. Die Anzahlverhältnisse werden bei den Molekülverbindungen aber durch Voranstellen des entsprechenden griechischen Zahlworts ausgedrückt (siehe Tabelle 10). Dabei wird das Zahlwort „mono“ für „eins“ meistens weggelassen.

griechisches Zahlwort	Zahl
mono	1
di	2
tri	3
tetra	4
penta	5
hexa	6
hepta	7
octa	8

Tabelle 10: griechische Zahlwörter

So heißt  $\text{NO}_2$  beispielsweise Stickstoffdioxid. Einige Besonderheiten:  $\text{H}_2\text{O}$ , müsste „Diwasserstoffoxid“ heißen, allerdings ist hier der Trivialnamen „Wasser“ gebräuchlicher.  $\text{CO}_2$  heißt „Kohlenstoffdioxid“, meist wird aber verkürzt „Kohlendioxid“ gesagt. Bei Kohlenstoffmonoxid,  $\text{CO}$ , wird das „mono“ nicht weggelassen, außerdem ist auch hier das Verkürzen üblich: Kohlenmonoxid.

Die Formeln folgen der Nomenklaturregel, dass das weniger elektronegative Element zuerst genannt wird, also  $\text{NO}_2$ , nicht  $\text{O}_2\text{N}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , nicht  $\text{OH}_2$ . Leider werden auch hier Ausnahmen gemacht, so z.B. beim Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , der eigentlich Triwasserstoffnitrid,  $\text{H}_3\text{N}$ , heißen müsste. Bei vielen weiteren Verbindungen haben sich in der deutschen Fachsprache leider Namen eingebürgert, die nicht gemäß den offiziellen Nomenklaturregeln sind.

## Geometrie der Moleküle: Das VSEPR-Modell

Diese Frage kann man mit einem einfachen Modell, dem VSEPR-Modell beantworten, das von [Ronald J. Gillespie](#) (geb. 1924) und [Ronald Sydney Nyholm](#) (geb. 1917) entwickelt wurde. VSEPR steht für „Valence Shell Electron Pair Repulsion“, zu deutsch „Valenzschalenelektronenpaarabstoßung“. Das Modell besteht im wesentlichen aus drei Regeln:

- Die Elektronenpaare um einen Atomrumpf nehmen aufgrund der Abstoßung der gleichnamigen Ladung den größtmöglichen Abstand voneinander ein.
- Mehrfachbindungen verhalten sich in etwa gleich wie Einfachbindungen, nehmen lediglich etwas mehr Platz ein.
- freie Elektronenpaare befinden sich näher am betreffenden Atomrumpf als bindende Elektronenpaare, die sich zwischen zwei Atomrümpfen aufhalten. Freie Elektronenpaare nehmen daher etwas mehr Platz am Atom ein und drücken die bindenden Elektronenpaare etwas zusammen, so dass sich kleinere Bindungswinkel ergeben.

In Abbildung 40 sind die [Lewis](#)formeln einiger Moleküle angegeben, zu deren geometrischen Beschreibung man lediglich die ersten beiden Regeln des VSEPR-Modells benötigt. Beachten Sie unbedingt, dass die Lewisformeln dem zweidimensionalen Papier angepasst sind und daher im Allgemeinen nicht die richtige Geometrie der Moleküle angeben. Bei Kohlendioxid,  $\text{CO}_2$  gibt es zwei Doppelbindungen, die versuchen, den größtmöglichen

Abstand voneinander einzunehmen und somit im Winkel von  $180^\circ$  zueinander stehen. Dasselbe trifft auf Cyanwasserstoff, HCN zu. Harnstoff,  $\text{OCH}_2$ , weist Bindungswinkel von etwa  $120^\circ$  auf. Diese Moleküle sind flach und ihre Geometrie wird durch die Lewisformel richtig wiedergegeben. Das Molekül von Methan ( $\text{CH}_4$ ) nimmt die Geometrie eines Tetraeders an, in dessen Mitte das Kohlenstoffatom sitzt und in dessen Ecken die Wasserstoffatome sitzen. Der Bindungswinkel im Tetraeder ist  $\arccos(-1/3) \approx 109,5^\circ$ .

Die tetraedrische Molekülgeometrie ist häufig, da sie bei allen Molekülen auftritt, deren zentrales Atom die Oktettregel befolgt. Die flache Darstellung durch die Lewisformel ist hier nicht korrekt, wie auch bei den beiden folgenden Molekülen. Bei Phosphorpentafluorid,  $\text{PF}_5$ , sind die Bindungswinkel  $120^\circ$  zwischen drei F-Atomen, die mit dem P-Atom in einer Ebene liegen und  $90^\circ$  zwischen einem solchen F-Atom und einem der zwei weiteren, die über und unter dieser Ebene liegen. Die Form wird auch als *trigonale Bipyramide* bezeichnet. Die Geometrie von Schwefelhexafluorid,  $\text{SF}_6$ , ist oktaedrisch. Alle Bindungswinkel sind hier  $90^\circ$ .

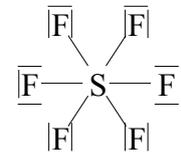
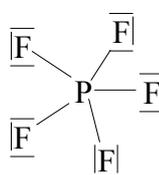
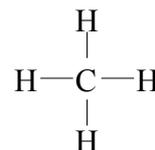
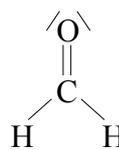


Abbildung 40: Einfache Beispiele für das VSEPR-Modell

### Exkurs: Tetraederwinkel

Ein Tetraeder ist ein Vierflächner. Alle vier Flächen sind gleich und sind gleichseitige Dreiecke. Ein Tetraeder erhält man aus einem Würfel, wenn man nur vier der acht Eckpunkte „benutzt“. Der Winkel zwischen zwei verschiedenen Halbgeraden, vom Mittelpunkt M zwei verschiedene Eckpunkte  $E_1$  und  $E_2$  des Tetraeders verlaufen, beträgt  $\arccos(-1/3) \approx 109,5^\circ$ . Es überrascht zunächst, dass in einem solchen einfachen und gleichmäßigen Körper wie dem Tetraeder ein solch „krummer“ Winkel auftaucht. Herleitung: Es sei der M der Ursprung eines rechtssinnigen, orthonormalen Koordinatensystems mit den üblichen Achsenbezeichnungen. Die Länge einer Würfelkante sei 2 Längeneinheiten. Dann haben die Punkte M,  $E_1$  und  $E_2$  die Koordinaten  $M(0/0/0)$ ,  $E_1(-1/1/-1)$  und  $E_2(1/-1/-1)$ . Somit gilt:

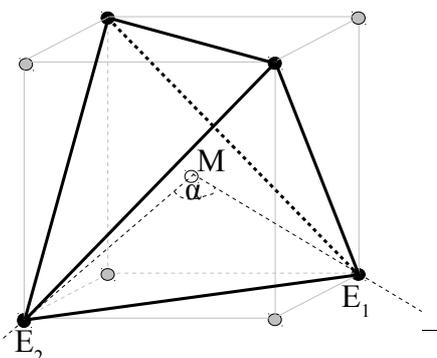


Abbildung 41: Tetraeder

$\vec{ME}_1 = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$  und  $\vec{ME}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}$ . Nach der Definition des Skalarprodukts ergibt sich weiter

$$\alpha = \arccos \frac{\vec{ME}_1 \cdot \vec{ME}_2}{|\vec{ME}_1| \cdot |\vec{ME}_2|} = \arccos \frac{\begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}}{\left| \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right| \cdot \left| \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} \right|} = \arccos \left( -\frac{1}{3} \right) \quad \text{q.e.d.}$$

Die dritte Regel des VSEPR-Modells kann man gut an den Verbindungen Methan (CH<sub>4</sub>), Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Wasser (H<sub>2</sub>O) verstehen (Abbildung 42). Bei allen drei Molekülen ist das zentrale Atom gemäß der Oktettregel von vier Elektronenpaaren

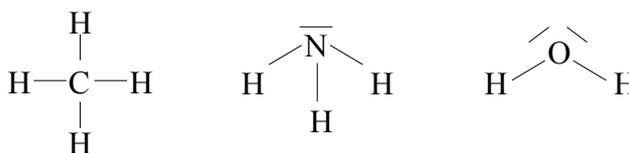


Abbildung 42: Moleküle ohne und mit freien Elektronenpaaren

umgeben, alle haben somit in erster Näherung tetraedrische Geometrie. Bei Methan sind alle vier Elektronenpaare bindend, daher entsprechen die Bindungswinkel genau dem Tetraederwinkel von etwa 109,5°. Bei Ammoniak ist ein freies Elektronenpaar vorhanden, das mehr Platz um das Stickstoffatom beansprucht und so die Bindungswinkel zwischen den anderen Elektronenpaaren auf 107,3° verringert. Bei Wasser sind sogar zwei freie Elektronenpaare vorhanden, die den Bindungswinkel zwischen den beiden O-H-Bindungen auf 104,5° verringert. Da der Bindungswinkel bei Wasser 104,5° beträgt, ist jetzt auch klar, warum die Lewisformel dieses Moleküls „gewinkelt“ gezeichnet wird und nicht „gerade“, da letzteres einen Bindungswinkel von 180° implizieren würde, der nicht vorliegt. Man beachte, dass die Lewisformeln von Methan und Ammoniak die Geometrie dieser Moleküle nicht richtig wiedergeben können, da diese Moleküle nicht eben sind.

## Dipole

Reibt man einen Stift aus Plastik in den Haaren und hält ihn in kurzer Entfernung eines dünnen Wasserstrahls, so wird der Wasserstrahl zum Stift hin abgelenkt<sup>43</sup>. Der Stift wird durch das Reiben elektrisch negativ geladen. Somit kann er positiv geladene Körper anziehen. Ein Wassermolekül ist aber insgesamt elektrisch neutral. Eine Erklärung könnte sein, dass es in jedem Wassermolekül ein positiv geladenes Ende gibt, das sich zu dem negativ geladenen Stift hin dreht und dann angezogen wird. Da das Wassermolekül insgesamt elektrisch neutral ist, muss es auch ein negativ geladenes Ende besitzen. Diese Teilladungen innerhalb eines Moleküls nennt man *Partialladungen* und bezeichnet sie mit  $\delta^+$  und  $\delta^-$ . Diese Partialladungen kommen zustande, weil die Bindungen zwischen Sauerstoff und Wasserstoff polar sind. Da Sauerstoff deutlich elektronegativer ist als Wasserstoff, haben die Bindungselektronen eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Sauerstoffatom, so dass sich an diesem eine negative Partialladung,  $\delta^-$ , befindet, während sich auf der Seite der Wasserstoffatome, auf der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bindungselektronen gering ist, eine positive Partialladung,  $\delta^+$ , befindet. Die Verschiebung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bindungselektronen hin zum elektronegativeren Atom der Bindung kann in der [Lewisformel](#) ausgedrückt werden durch Keile statt Striche, um die bindenden Elektronenpaare zu symbolisieren, wobei sich das dicke Ende des Keils immer am elektronegativeren Atom befindet, siehe Abbildung 43. Ein Molekül, das eine solche positiv geladene und negativ geladene Seite besitzt, nennt man *Dipolmolekül* oder auch kurz *Dipol*.

<sup>43</sup> Beachten Sie: „Ablenken“ bedeutet lediglich „von der (geraden) Bahn abbringen“. Über die Richtung sagt dieses Wort nichts aus. Somit ist „ablenken“ keinesfalls synonym zu „abstoßen“. Sowohl bei einer Abstoßung als auch bei einer Anziehung kann man also von einer Ablenkung sprechen. Im obigen Fall könnte man „ablenken“ durch „anziehen“, nicht aber durch „abstoßen“ ersetzen.



Abbildung 44: Lewisformel von Kohlendioxid

Ein Kohlendioxidmolekül (Lewisformel siehe Abbildung 44) besitzt ebenfalls polare Bindungen, da Sauerstoff viel elektronegativer ist als Kohlenstoff, aber das Molekül ist dennoch kein

Dipol, da sich die *Dipolmomente* der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung links des Kohlenstoffatoms und rechts des Kohlenstoffatoms gegenseitig aufheben. Das Dipolmoment ist das Produkt aus Ladungsdifferenz und dem Weg von der einen zur anderen Ladung. Dabei muss man diesen Weg als Vektor vom weniger elektronegativen Atom zum elektronegativeren Atom auffassen, so dass das Dipolmoment selbst wieder ein Vektor ist, der zum elektronegativeren Atom zeigt.

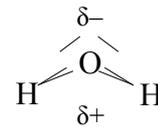


Abbildung 43: Lewisformel von Wasser

Zusammenfassend kann man sagen:

Ein Molekül ist ein Dipol, wenn folgende zwei Bedingungen erfüllt sind:

1. Es gibt polare Bindungen in dem Molekül.
2. Das Molekül ist hinreichend asymmetrisch, so dass sich die Dipolmomente der einzelnen Bindungen nicht gegenseitig aufheben.

### Kontrollfragen

1. Trotz stark polarer Bindungen ist Tetrafluorkohlenstoff,  $\text{CF}_4$ , kein Dipol. Warum?
2. Untersuchen Sie, ob die in den Abbildungen 34, 36 und 40 dargestellten Moleküle Dipole sind.

## 4. Zwischenmolekulare Kräfte

### Dipol-Dipol-Wechselwirkung und London-Kräfte

Moleküle ziehen sich gegenseitig an. Dies kann man daran erkennen, dass auch molekulare Stoffe bei geeigneten Bedingungen flüssig oder fest vorliegen. Gäbe es keine zwischenmolekularen

Kräfte, so müssten molekulare Stoffe bei allen Temperatur- und Druckbedingungen gasförmig sein. Am leichtesten sind die Dipol-Dipol-Kräfte zu verstehen: Das positive Ende eines Dipols bindet sich an das negative Ende eines oder mehrerer benachbarter Dipole, wie z.B. in Abbildung 45 angedeutet.

Bei Stoffen, deren Moleküle keine Dipole sind, stellt man sich vor, dass durch vorübergehende ungleichmäßige Verteilungen der Elektronendichte *temporäre Dipole* entstehen. Diese *induzieren* in benachbarten Molekülen ebenfalls Dipoleigenschaften. Das negative Ende eines temporären Dipols verdrängt in einem benachbarten Molekül die Elektronen, das positive Ende zieht sie an. Dadurch entstehen kurzzeitig Anziehungskräfte, die kurz darauf wieder verschwinden und dafür an anderer Stelle neu auftauchen. Diese Kräfte nennt man *London-Kräfte* nach [Fritz Wolfgang London](#) (1900 – 1954). Die Stärke der London-Kräfte nimmt zu mit größer werdender Elektronenzahl der Moleküle, da sich in einer großen, leicht polarisierbaren Elektronenhülle leichter Dipole induzieren lassen. Statt der Anzahl der Elektronen eines Moleküls wird in der Praxis meist vereinfachend die molare Masse betrachtet. Die London-Kräfte, die durch temporäre Dipole zustande kommen, sind nicht so stark wie die Dipol-Dipol-Kräfte aufgrund von permanenten Dipolen, sofern die betrachteten Moleküle nicht stark unterschiedliche molaren Massen haben. Daher schmelzen und sieden Stoffe aus Dipolmolekülen im Normalfall bei höheren Temperaturen als Stoffe, deren Moleküle vergleichbar schwer sind, aber nicht aus Dipolen bestehen.

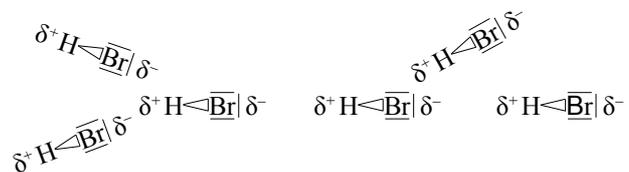


Abbildung 45: Dipol-Dipol-Kräfte

## Exkurs: Der Begriff der Van-der-Waals-Kräfte

In der chemischen Literatur taucht auch der Begriff der „Van-der-Waals-Kräfte“ auf. Dieser Begriff ist allerdings problematisch, da er nicht einheitlich verwendet wird. In manchen Büchern, vor allem in Schulbüchern, wird mit dem Begriff „Van-der-Waals-Kräfte“ dasselbe gemeint wie oben mit dem Begriff „London-Kräfte“. In anderer Literatur, nämlich eher in der universitären, wird der Begriff „Van-der-Waals-Kräfte“ als Sammelbegriff für zwischenmolekulare Kräfte verwendet.

### Kontrollfrage:

Ordnen Sie den folgenden Stoffen die korrekten Siedetemperaturen zu:

a) Propan,  $C_3H_8$ , b) Ethan,  $C_2H_6$ , und c) Methanal, auch Formaldehyd genannt,  $H_2CO$ .

Die Schmelztemperaturen in vertauschter Reihenfolge sind:  $-21^\circ C$ ,  $-42^\circ C$ ,  $-89^\circ C$ .

### Wasserstoffbrückenbindung

In Abbildung 46 sind die Siedetemperaturen verschiedener Stoffe bei Normaldruck aufgetragen. Die

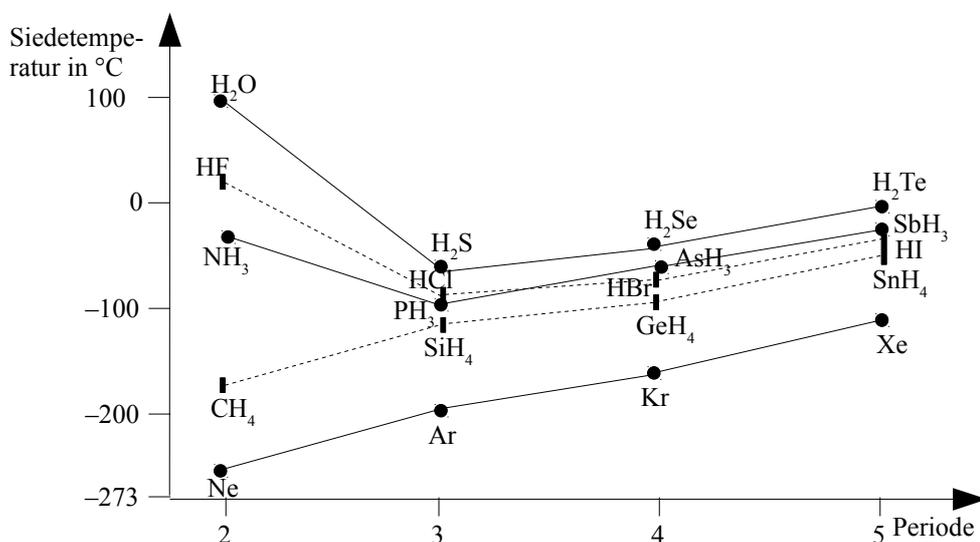


Abbildung 46: Einfluss von Wasserstoffbrücken auf die Siedetemperatur

untersten Werte gehören zu den Edelgasen der 2. bis 5. Periode, Ne, Ar, Kr und Xe. Alle Stoffe bestehen, da sie atomar vorliegen, selbstverständlich nicht aus Dipolen. Die Anziehungskräfte sind also nur London-Kräfte. Je größer die molare Masse, desto größer die Siedetemperatur. Darüber findet man die Wasserstoffverbindungen der Elemente der 4. Gruppe,  $CH_4$ ,  $SiH_4$ ,  $GeH_4$  und  $SnH_4$ . Da die Moleküle dieser Verbindungen alle symmetrisch sind, handelt es sich ebenfalls nicht um Dipole und es gilt wiederum, dass die Siedetemperatur mit der molaren Masse zunimmt. Darüber findet man die Wasserstoffverbindungen der Elemente der 5. Gruppe ( $NH_3$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SbH_3$ ), der 6. Gruppe ( $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ ) und der 7. Gruppe ( $HF$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ). Bei allen drei Reihen erkennt man deutlich, dass die jeweils erste Verbindung (also  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $HF$ ) eine unerwartet hohe Siedetemperatur besitzt. Bei Wasser,  $H_2O$ , würde man beispielsweise eher eine Siedetemperatur von  $-80^\circ C$  statt  $+100^\circ C$  erwarten, um eine Gerade durch die Wasserstoffverbindungen der Elemente der 6. Gruppe zu erreichen. Diese Abweichung liegt teilweise in der Tatsache begründet, dass  $H_2O$ -Moleküle starke Dipole sind,  $H_2S$ ,  $H_2Se$  und  $H_2Te$  jedoch nicht. Die Abweichungen sind aber derart deutlich, dass dafür keine normalen Dipol-Dipol-Bindungen verantwortlich sind, sondern *Wasserstoffbrückenbindungen*. Sie kommen zustande, wenn ein oder mehrere Wasserstoffatome an ein kleines, stark elektronegatives Atom, nämlich F, O oder N, gebunden sind und es an diesem Atom ein oder mehrere freie Elektronenpaare gibt. Zieht nämlich der elektronegativere Partner das einzige Elektron des Wasserstoffatoms stark an, so liegt dessen positiv geladener Atomkern auf der gegenüberliegenden Seite praktisch „nackt“ vor. Von

dieser positiven Ladung werden die freien Elektronenpaare eines anderen Moleküls gebunden (siehe Abbildung 47; die gestrichelte Linie symbolisiert die Wasserstoffbrücke, also die Bindung zwischen zwei verschiedenen Molekülen).

Die Wasserstoffbrückenbindungen, die durch an F-Atome gebundene H-Atome zustande kommen, sind die stärksten, gefolgt von denjenigen, die durch an O-Atome gebundene H-Atome zustande kommen. Die Wasserstoffbrückenbindungen bei H-Atomen, die an ein N-Atom gebunden sind, sind relativ schwach, da das N-Atom größer und weniger elektronegativer ist als das O-Atom und insbesondere das F-Atom. Dennoch ist die Veränderung der Siedetemperatur durch die Wasserstoffbrückenbindung bei  $\text{H}_2\text{O}$  stärker als bei HF, da es pro Molekül mehr Wasserstoffbrücken gibt, da jedes  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül zwei H-Atome und zwei freie Elektronenpaare hat, wogegen bei HF die H-Atome knapp sind (nur eines pro Molekül). Bei  $\text{NH}_3$  wiederum gibt es zwar pro Molekül drei H-Atome, hier sind aber die freien Elektronenpaare knapp (nur eines pro Molekül).

#### Zusammenfassung: Schmelz- und Siedetemperaturen

Die höchsten Schmelz- und Siedetemperaturen haben gewöhnlich die Ionenverbindungen. Dabei gilt: Je größer die Ionenladungen und je kleiner die Ionenradien, desto höher die Schmelz- und Siedetemperaturen.

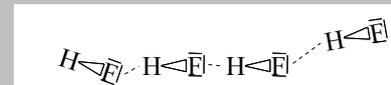


Abbildung 47: Wasserstoffbrücken

Von den molekularen Stoffen haben, wenn die molaren Massen etwa gleich groß sind, diejenigen Stoffe, die Wasserstoffbrücken zwischen ihren Molekülen ausbilden, die höchsten Schmelz- und Siedetemperaturen, gefolgt von den Dipolen, die durch Dipol-Dipol-Kräfte zusammen gehalten werden. Zuletzt kommen die Stoffe, die sich aus Molekülen aufbauen, die keine Dipole sind. Hier werden die Moleküle nur durch London-Kräfte zusammen gehalten. Da die London-Kräfte mit der Größe der Elektronenhülle zunehmen, haben von diesen Stoffen diejenigen die niedrigsten Schmelz- und Siedetemperaturen, welche die wenigsten Elektronen besitzen. Statt der Anzahl der Elektronen betrachtet man meist vereinfachend die molare Masse.

#### Kontrollfrage:

Ordnen Sie den folgenden Stoffen die richtige Siedetemperatur zu. Begründen Sie Ihre Zuordnung.  
 Magnesiumoxid  $\text{MgO}$ , Methanol („Methylalkohol“)  $\text{H}_3\text{COH}$ , Ethan  $\text{C}_2\text{H}_6$ , Natriumchlorid („Kochsalz“)  $\text{NaCl}$ , Propan  $\text{C}_3\text{H}_8$ , Methanal („Formaldehyd“)  $\text{H}_2\text{CO}$   
 Siedetemperaturen:  $-89^\circ\text{C}$      $-42^\circ\text{C}$      $64,5^\circ\text{C}$     ca.  $3600^\circ\text{C}$      $1440^\circ\text{C}$      $-21^\circ\text{C}$

# V. Das chemische Gleichgewicht

## 1. Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

### Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

Chemische Reaktionen brauchen Zeit, um abzulaufen. Wie lange eine Reaktion braucht, kann sehr unterschiedlich sein: Die Explosion eines Sprengstoffs läuft in Sekundenbruchteilen ab, ein Stück Holz benötigt einige Minuten, um zu verbrennen, der Stahl einer Autokarosserie braucht Jahre, um zu verrostet.

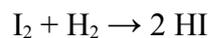
Diese Beispiele vermitteln eine Idee von der Reaktionsgeschwindigkeit. Will man sich genauer mit ihr beschäftigen, so braucht man eine exakte Definition. Unter der Geschwindigkeit  $v$  als solcher versteht man in der Physik die Änderung des Ortes  $s$  pro Zeit  $t$ , also die erste Ableitung des Ortes  $s$  nach der Zeit  $t$ :  $v = \frac{ds}{dt}$ . Als Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion kann man die Änderung

der Konzentration  $c$  eines Stoffs pro Zeit  $t$  verstehen. Dabei ist die Konzentration  $c$  gegeben als

Stoffmenge pro Volumen, also  $c = \frac{n}{V}$ , womit sich als Einheit der Konzentration z.B.  $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$

ergibt. Damit ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $\frac{dc}{dt}$ , ihre Einheit kann beispielsweise  $\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$  sein.

Die so definierte Reaktionsgeschwindigkeit ist allerdings davon abhängig, auf welchen Stoff man sie bezieht. Betrachtet man z.B. die Reaktion



so kann man drei Reaktionsgeschwindigkeiten festlegen:  $\frac{dc_{\text{I}_2}}{dt}$ ,  $\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt}$  und  $\frac{dc_{\text{HI}}}{dt}$ . Die ersten

beiden sind in diesem Fall gleich:  $\frac{dc_{\text{I}_2}}{dt} = \frac{dc_{\text{H}_2}}{dt}$ . Sie haben negatives Vorzeichen, weil die

Konzentrationen von  $\text{H}_2$  und  $\text{I}_2$  mit fortschreitender Zeit kleiner werden. Dagegen hat  $\frac{dc_{\text{HI}}}{dt}$  positives Vorzeichen, weil die Konzentration von  $\text{HI}$  mit fortschreitender Zeit mehr wird. Außerdem hat  $\frac{dc_{\text{HI}}}{dt}$  verglichen mit  $\frac{dc_{\text{I}_2}}{dt}$  und  $\frac{dc_{\text{H}_2}}{dt}$  den doppelten Betrag, denn es entsteht stets die doppelte Stoffmenge und damit die doppelte Konzentration  $\text{HI}$ , als Stoffmenge und Konzentration von  $\text{H}_2$  oder  $\text{I}_2$  verschwinden. Es gilt also  $\frac{dc_{\text{HI}}}{dt} = -2 \frac{dc_{\text{I}_2}}{dt}$ .

Um eine Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten, die unabhängig ist vom betrachteten Stoff ist, kann man als allgemeine Reaktionsgeschwindigkeit  $v_R$  festlegen  $v_R = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$ . Dabei ist  $c_i$  die

Konzentration der  $i$ -ten Komponente der Reaktion und  $\nu_i$ <sup>44</sup> der stöchiometrische Faktor der  $i$ -ten Komponente, wobei die stöchiometrischen Faktoren der Edukte mit negativem Vorzeichen versehen werden. Dadurch ist die Reaktionsgeschwindigkeit stets positiv.

Kontrollfrage:

Iod,  $\text{I}_2$ , und Wasserstoff,  $\text{H}_2$ , werden in einem Gefäß des Volumens  $V = 2 \text{ L}$  zur Reaktion gebracht. Pro Sekunde entstehen  $0,1 \text{ mol HI}$ . Bestimmen Sie die Reaktionsgeschwindigkeit.

<sup>44</sup> der griechische Buchstabe  $\nu$ , siehe [griechische Buchstaben](#) im Anhang

Es ist  $v_{\text{HI}} = 2$ . Die Änderungsrate der Konzentration  $dc/dt$  ist konstant  $0,05 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$  (Beachten Sie das Volumen von  $2 \text{ L}$ ). Damit ergibt sich  $v_{\text{r}} = 0,025 \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ .

#### Exkurs: Alternative Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

In der Fachliteratur wird die Reaktionsgeschwindigkeit oft auch definiert als die Ableitung der *Reaktionslaufzahl*  $\xi^{45}$ , die definiert ist als  $\xi = \frac{n_i}{\nu_i}$  nach der Zeit, also  $\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$ , d.h. mit der Stoffmenge  $n_i$  der  $i$ -ten Komponente statt der Konzentration  $c_i$ . Die Einheit der so definierten Reaktionsgeschwindigkeit wäre  $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$ . Diese Definition hat Vorteile bei Reaktionsbedingungen mit variablem Volumen, ist aber weniger geeignet, das chemische Gleichgewicht zu erläutern und wird hier daher nicht verwendet.

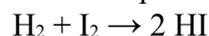
### Wovon hängt die Reaktionsgeschwindigkeit ab?

Verschiedene Faktoren beeinflussen die Geschwindigkeit einer Reaktion:

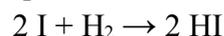
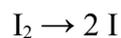
1. *Zerteilungsgrad*: Ein großes Stück Kohle (kleiner Zerteilungsgrad) verbrennt langsam, während die gleiche Masse Kohlenstaub (hoher Zerteilungsgrad) explodieren kann.
2. *Temperatur*: Die meisten Reaktionen laufen bei hohen Temperaturen schneller ab als bei niedrigen Temperaturen.
3. *Katalysatoren, Inhibitoren, Enzyme*: Ein Katalysator ist ein Stoff, der eine Reaktion beschleunigt, ohne dabei verbraucht zu werden. Ein Inhibitor verzögert eine Reaktion und ist somit das Gegenstück zu einem Katalysator. In der Biochemie sagt man statt Katalysator Enzym.
4. *Konzentration der Edukte*: Ein Stück Magnesium reagiert relativ langsam mit verdünnter Salzsäure, aber sehr rasch mit konzentrierter Salzsäure.

#### Konzentration der Edukte

Eine Reaktion heißt *Elementarreaktion*, wenn sie direkt in einem Schritt, also nicht in mehreren Teilreaktionen abläuft. Beispiel: Die Reaktion

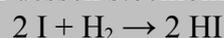


ist keine Elementarreaktion, da diese Reaktion in Wirklichkeit das Ergebnis folgender Reaktion ist:



Die letzten beiden Reaktionen sind Elementarreaktionen. Die Reaktionsgleichung einer Elementarreaktion gibt die tatsächlichen mikroskopischen Gegebenheiten wieder. Bei der letzten Reaktion treffen sich also tatsächlich immer drei Teilchen, nämlich zwei Iod-Atome und ein Wasserstoffmolekül, um zwei Iodwasserstoffmoleküle zu bilden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Elementarreaktion ist **proportional** zur Konzentration eines Edukts in Potenz dessen stöchiometrischen Faktors. Das bedeutet beispielsweise für die Reaktion



$v_{\text{R}} \propto c_{\text{H}_2}$  und  $v_{\text{R}} \propto c_{\text{I}}^2$ . Dies ist plausibel, denn bei doppelter Konzentration von  $\text{H}_2$  ist es doppelt so häufig, dass sich zu einem Zeitpunkt ein  $\text{H}_2$ -Molekül und zwei I-Atome an einem Ort aufhalten und reagieren können. Verdoppelt man die Konzentration der I-Atome, so vervierfacht sich diese Wahrscheinlichkeit sogar.

Zusammengefasst lässt sich schreiben  $v_{\text{R}} \propto c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}}^2$ , oder, nach Einführung der

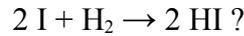
Proportionalitätskonstante  $k$  als Gleichung:  $v_{\text{R}} = k \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}}^2$ . Die Proportionalitätskonstante  $k$  heißt

45 Der griechische Buchstabe xi. Siehe auch das [griechische Alphabet](#) im Anhang.

*Geschwindigkeitskonstante*. Manchmal wird auch der englische Name für  $k$ , *rate coefficient*, übersetzt und  $k$  als *Ratenkoeffizient* bezeichnet.

Kontrollfrage:

Welche Einheit hat die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bei der Reaktion



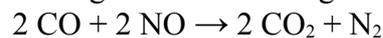
Hat sie bei jeder Reaktion diese Einheit?

[e-DaF: Das Kapitel V enthält noch mehr „so-dass-Sätze“ als das vorige. Zeit, diese konsekutiven Verknüpfungen von Aussagen zu üben!](#)

## Katalyse

Der Autokatalysator als Beispiel eines Katalysators

Ein gutes Beispiel für die Anwendung eines Katalysators ist der Autokatalysator, der im Auto benutzt wird, um die Giftigkeit der Abgase zu verringern. Diese Anwendung eines Katalysators ist derart bekannt, dass viele Leute irrtümlich glauben, die Bedeutung des Wortes „Katalysator“ wäre „Abgasreinigungsgerät“. Die Abgase eines Automotors enthalten unter anderem die stark giftigen Gase Kohlenmonoxid, CO, und Stickstoffmonoxid, NO. Diese beiden Gase können miteinander reagieren gemäß der folgenden Reaktionsgleichung:



Der dabei entstehende Stickstoff,  $\text{N}_2$ , ist völlig harmlos, das entstehende Kohlendioxid,  $\text{CO}_2$ , auf jeden Fall weit weniger schädlich als die Edukte. Die Reaktion verläuft aber so langsam, so dass in der kurzen Zeit von der Entstehung von Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid beim Verbrennungsprozess im Motor bis zum Ausstoß aus dem Auspuff keine bedeutende Menge dieser Giftgase durch die Reaktion verschwinden würde. Nach dem Ausstoß aus dem Auspuff verteilen sich Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid in der Luft, so dass ihre Konzentration derart sinkt, dass in der Luft die Reaktion der beiden Gase miteinander so langsam wird, dass sie selbst über längere Zeiträume keine nennenswerte Verringerung von CO und NO hervorruft. Wird nun ein Katalysator, der die Reaktion von Kohlenmonoxid und Stickstoffmonoxid zu Kohlendioxid und Stickstoff beschleunigt, vor dem Auspuff in den Abgasstrom eingebaut, so wird die Reaktion derart beschleunigt, dass der Großteil dieser beiden Giftgase vernichtet wird. Der Katalysator kann aber nur gut arbeiten, wenn etwa gleich viel CO und NO im Abgas vorliegen, da beide Edukte mit dem selben stöchiometrischen Faktor in der Reaktionsgleichung auftauchen. Dies erreicht man durch Regelung des Mischungsverhältnis von Benzin zu Luft im Motor, da eine größere Luftzufuhr beim Verbrennen des Benzins die CO-Produktion senkt. Außer der oben genannten Reaktion werden durch moderne Autokatalysatoren auch noch andere Reaktionen beschleunigt, um die Giftigkeit der Abgase zu reduzieren. Der Autokatalysator besteht aus Keramikwaben, die mit den eigentlichen Katalysatoren, nämlich Platin, Palladium und Rhodium, beschichtet sind.

Welche Stoffe geeignet sind, eine bestimmte Reaktion zu katalysieren, lässt sich nicht vollständig vorhersagen, stattdessen muss ausprobiert werden. Gut verstanden ist dagegen die prinzipielle Wirkungsweise eines Katalysators. Er setzt die für eine Reaktion notwendige **Aktivierungsenergie** herab (siehe Abbildung 48), so dass bei gegebener Temperatur mehr Teilchen in der Lage sind, im Falle einer Kollision miteinander zu reagieren.

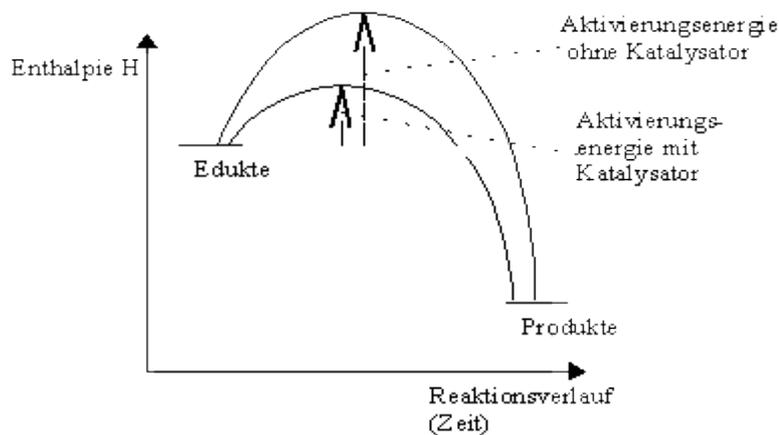
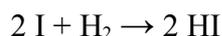


Abbildung 48: Auswirkungen eines Katalysators auf den Reaktionsverlauf

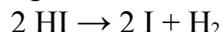
## 2. Das Massenwirkungsgesetz

### Umkehrbare Reaktionen

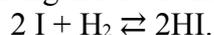
Manche Reaktionen sind bei denselben Reaktionsbedingungen umkehrbar. Dies trifft z.B. auf die Reaktion



zu, die also immer gemeinsam mit der Reaktion



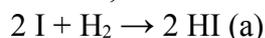
auftritt. Um zu zeigen, dass es sich um eine solche umkehrbare Reaktion handelt, schreibt man statt der beiden Gleichungen für die Hin- und die Rückrichtung meist einfach



Das Symbol  $\rightleftharpoons$  darf keinesfalls durch das Symbol  $\leftrightarrow$  ersetzt werden, das in der Chemie eine vollkommen andere Bedeutung besitzt!

### Dynamisches Gleichgewicht

Bringt man nun I und  $\text{H}_2$  miteinander zur Reaktion, was erhält man dann? Reagiert alles zu HI, das anschließend wieder zurück reagiert? Oder erhält man ein Gemisch aller beteiligten Stoffe I,  $\text{H}_2$  und HI, und wenn ja, mit welchen Konzentrationen der Stoffe? Wenn man weiß, dass es sich um eine Elementarreaktion handelt, so lässt sich diese Frage leicht beantworten: Bringt man I und  $\text{H}_2$  miteinander zur Reaktion, so läuft zunächst nur die Reaktion



ab, nicht aber die Reaktion



da deren Edukt HI zunächst nicht vorhanden ist. Mit zunehmendem Reaktionsverlauf wird aber Reaktion (a) immer langsamer, da die Konzentrationen ihrer Edukte I und  $\text{H}_2$  immer kleiner werden, während im Gegensatz dazu die Reaktion (b) immer schneller wird, da die Konzentration ihres Edukts HI immer größer wird.

Wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten von Reaktion (a) und Reaktion (b) gleich schnell geworden sind, so ändern sich die Konzentrationen aller beteiligten Stoffe nicht mehr. Diesen Zustand nennt man *chemisches Gleichgewicht*. Eine Reaktion, die umkehrbar ist bei denselben Reaktionsbedingungen nennt man daher auch *Gleichgewichtsreaktion*.

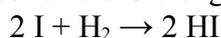
Das chemische Gleichgewicht ist ein *dynamisches Gleichgewicht*, weil die Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen nicht null ist, sondern lediglich Hin- und Rückreaktion gleich schnell sind, so dass in Summe keine Reaktion mehr abläuft.

Kennt man die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (a) und (b),  $k_a$  bzw.  $k_b$ , so kann man ausrechnen, welche Konzentrationen der einzelnen Stoffe im Gleichgewicht vorliegen, wenn die Bedingungen zu Beginn (Volumen und Anfangskonzentrationen der Stoffe) gegeben sind. Im Gleichgewicht gilt:  $v_{R,a} = v_{R,b}$ . Mit  $v_{R,a} = k_a \cdot c_I^2 \cdot c_{H_2}$  und  $v_{R,b} = k_b \cdot c_{HI}^2$  ergibt sich

$$k_a \cdot c_I^2 \cdot c_{H_2} = k_b \cdot c_{HI}^2 \quad \text{und damit} \quad \frac{c_{HI}^2}{c_I^2 \cdot c_{H_2}} = \frac{k_a}{k_b}. \quad \text{Der Term} \quad \frac{k_a}{k_b} \quad \text{ist als Quotient zweier Konstanten}$$

selbst eine Konstante. Man setzt  $\frac{k_a}{k_b} = K_C$  und nennt  $K_C$  die *Gleichgewichtskonstante*.

Insgesamt gilt also für die Gleichgewichtsreaktion

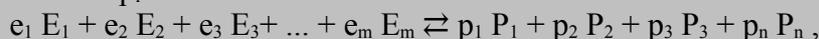


die Beziehung  $\frac{c_{HI}^2}{c_I^2 \cdot c_{H_2}} = K_C$ . Der Zusammenhang dieser mathematischen Gleichung, die eine

Aussage über die Konzentrationen im Gleichgewicht macht, mit der Reaktionsgleichung ist offensichtlich: Im Zähler steht das Produkt der Reaktion in der Potenz seines stöchiometrischen Faktors, in diesem Fall die Zahl 2, im Nenner sind die Konzentrationen der Edukte der Reaktion in der Potenz ihres jeweiligen stöchiometrischen Faktors, dieser Bruch ist konstant.

#### Das Massenwirkungsgesetz

Allgemein: Für eine Reaktion mit den  $m$  Edukten  $E_1$  bis  $E_m$ , wobei das  $i$ -te Edukt  $E_i$  den stöchiometrischen Faktor  $e_i$  besitzt und den  $n$  Produkten  $P_1$  bis  $P_n$ , wobei das  $i$ -te Produkt  $P_i$  den stöchiometrischen Faktor  $p_i$  besitzt



gilt: 
$$\frac{c_{P_1}^{p_1} \cdot c_{P_2}^{p_2} \cdot c_{P_3}^{p_3} \cdot \dots \cdot c_{P_n}^{p_n}}{c_{E_1}^{e_1} \cdot c_{E_2}^{e_2} \cdot c_{E_3}^{e_3} \cdot \dots \cdot c_{E_m}^{e_m}} = K_C$$

Dieser Zusammenhang wird als *Massenwirkungsgesetz* bezeichnet. Dabei muss man wissen, dass wirksame Massen ein veralteter Ausdruck für Konzentrationen ist. Der Begriff Massenwirkungsgesetz bedeutet also soviel wie Konzentrationsgesetz; allerdings ist der letztgenannte Begriff völlig unüblich.

Das Massenwirkungsgesetz wurde erstmals 1867 von den norwegischen Chemikern Cato Maximilian Gulberg (1836 – 1902) und Peter Waage (1833 – 1900) formuliert, interessanterweise, ohne dass die Reaktionskinetik, also die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, zu diesem Zeitpunkt erforscht war.

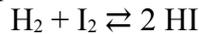
#### Kontrollfragen

Welche Einheit hat  $K_C$  in der Gleichung  $\frac{c_{HI}^2}{c_I^2 \cdot c_{H_2}} = K_C$ ? Hat die Gleichgewichtskonstante  $K_C$  immer diese Einheit, oder kann die Einheit in anderen Reaktionen anders sein?

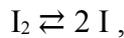
#### Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes

Das so abgeleitete Massenwirkungsgesetz hat aber zunächst nur geringe praktische Bedeutung, da es nur für Elementarreaktionen gilt, da nur dann die in der Herleitung verwendete Beziehung

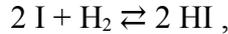
zwischen der Geschwindigkeit einer Reaktion und der Stöchiometrie der Reaktion zutrifft. Es lässt sich aber zeigen, dass das Massenwirkungsgesetz auch bei zusammengesetzten Reaktionen gilt. Die soll am Beispiel der Reaktion



vorgeführt werden. Diese Reaktion ist zusammengesetzt aus den Elementarreaktionen



deren Gleichgewicht sehr weit links liegt, d.h. es gibt viel mehr  $\text{I}_2$  als  $\text{I}$ , und



deren Gleichgewicht weit rechts liegt.

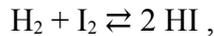
Für die Gleichgewichte der beiden Elementarreaktionen gilt  $\frac{c_{\text{I}}^2}{c_{\text{I}_2}} = K_{\text{C1}}$  und  $\frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{I}} \cdot c_{\text{H}_2}} = K_{\text{C2}}$ . Löst

man die erste dieser Gleichungen nach  $c_{\text{I}}^2$  auf, so erhält man  $c_{\text{I}}^2 = K_{\text{C1}} \cdot c_{\text{I}_2}$ . Setzt man dies in die

zweite Gleichung ein, ergibt sich  $\frac{c_{\text{HI}}^2}{K_{\text{C1}} \cdot c_{\text{I}_2} \cdot c_{\text{H}_2}} = K_{\text{C2}} \Leftrightarrow \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{I}_2} \cdot c_{\text{H}_2}} = K_{\text{C1}} \cdot K_{\text{C2}}$ . Setzt man

$K_{\text{C1}} \cdot K_{\text{C2}} = K_{\text{C}}$ , so erhält man  $\frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{I}_2} \cdot c_{\text{H}_2}} = K_{\text{C}}$ . Dies ist aber genau das Massenwirkungsgesetz für

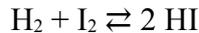
die zusammengesetzte Reaktion



das sich offenbar auch direkt nach den gleichen Regeln wie bei Elementarreaktionen aus der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung aufstellen lässt.

#### Kontrollfrage

$\text{H}_2$  und  $\text{I}_2$  werden miteinander zur Reaktion gebracht. Die Einstellung des Gleichgewichts gemäß



wird abgewartet. Es wird angenommen, alle Wasserstoffatome seien Atome des Isotops  $^1_1\text{H}$  und

alle Iodatome seien Atome des Isotops  $^{127}_{53}\text{I}$ . Nun wird ein einziges Molekül  $^2_1\text{D}^{129}_{53}\text{I}$

eingebracht. (Beachten Sie, dass  $^2_1\text{D}$  ein Wasserstoffisotop ist, siehe Seite 36, Exkurs: [Isotope des Wasserstoffs](#).) Bleibt das Molekül  $^2_1\text{D}^{129}_{53}\text{I}$  erhalten, oder werden auch nach der Einstellung des

Gleichgewichts Reaktionen stattfinden, so dass ein Molekül  $^2_1\text{D}^{127}_{53}\text{I}$  und ein Molekül  $^1_1\text{H}^{129}_{53}\text{I}$

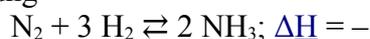
entstehen?

### 3. Beeinflussung von chemischen Gleichgewichten: Das Prinzip von Le

#### Chatelier

##### Haber-Bosch-Verfahren

Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , ist eine wichtige Grundchemikalie. Die Weltjahresproduktion beträgt etwa 125 Millionen Tonnen. Der größte Teil des Ammoniaks wird für die Herstellung von Dünger<sup>46</sup> verwendet. Weitere Anwendungen sind die Herstellung von Sprengstoff und die Verwendung als Kältemittel. Im 1. Weltkrieg wurde die industrielle Herstellung von Ammoniak in Deutschland nicht zuletzt für die Herstellung von Kampfgasen forciert. Fast aller Ammoniak wird heute nach dem Haber-Bosch-Verfahren (nach [Fritz Haber](#), 1868 – 1934 und [Carl Bosch](#), 1874 – 1940) hergestellt. Bei diesem Verfahren wird Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff hergestellt gemäß der Reaktionsgleichung



<sup>46</sup> englisch: the fertilizer, französisch: l'engrais

Problematisch an dieser Reaktion ist, dass es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Um möglichst viel Ammoniak zu erhalten, muss man dafür sorgen, dass das Gleichgewicht möglichst weit auf der rechten Seite liegt. An diesem Beispiel sollen alle Möglichkeiten, das Gleichgewicht zu beeinflussen, besprochen werden.

Das Massenwirkungsgesetz für die Reaktion lautet:  $\frac{c_{\text{NH}_3}^2}{c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^3} = K_c$ . Löst man auf nach der Konzentration des Ammoniak, so erhält man  $c_{\text{NH}_3} = \sqrt{K_c \cdot c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^3}$

### 1. Möglichkeit, das Gleichgewicht zu beeinflussen: Veränderung der Konzentrationen

Erhöht man die Konzentration eines der Edukte, so muss, um das Gleichgewicht wieder herzustellen, die Reaktion nach rechts verlaufen und damit mehr Ammoniak entstehen. Vorzugsweise erhöht man die Konzentration von Stickstoff,  $\text{N}_2$ , da dieser aus der Luft preisgünstig gewonnen werden kann, während der Wasserstoff,  $\text{H}_2$ , relativ teuer ist. Um die *Ausbeute* einer Gleichgewichtsreaktion zu erhöhen, kann es also von Vorteil sein, ein Edukt im Überschuss einzusetzen. Des weiteren ist es von Vorteil, den entstandenen Ammoniak nicht im Gleichgewicht zu belassen, sondern ihn ständig zu entfernen. Um das chemische Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, muss dann nämlich die Reaktion ständig nach rechts verlaufen. Dies kann beim Ammoniak-Gleichgewicht technisch recht einfach realisiert werden, indem man den Ammoniak in einem gekühltes Rohr im Reaktor kondensiert und dann ableitet. Dies funktioniert gut, da Ammoniak bei  $-33^\circ\text{C}$  kondensiert, Stickstoff und Wasserstoff aber erst bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ( $-196^\circ\text{C}$  bzw.  $-253^\circ\text{C}$ ). Allgemein gilt:

Erniedrigt man die Konzentration eines am Gleichgewicht beteiligten Stoffs, so läuft die Reaktion in Richtung dieses Stoffs, erhöht man die Konzentration, entsprechend umgekehrt.

### 2. Möglichkeit, das Gleichgewicht zu beeinflussen: Veränderung des Volumens und des Drucks

Es habe sich das Gleichgewicht eingestellt gemäß  $\frac{c_{\text{NH}_3}^2}{c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^3} = K_c$ . Wird nun das Volumen des

Reaktionsgefäßes halbiert, so verdoppeln sich alle Konzentrationen. Damit gilt:

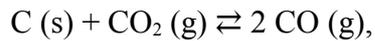
$$\frac{(2c_{\text{NH}_3})^2}{2c_{\text{N}_2} \cdot (2c_{\text{H}_2})^3} = \frac{1}{4} \frac{c_{\text{NH}_3}^2}{c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^3} = \frac{1}{4} K_c$$

Das System befindet sich also nicht mehr im Gleichgewicht. Um

dieses wieder zu erreichen, muss die Konzentration von Ammoniak erhöht und die Konzentrationen von Stickstoff und Wasserstoff verringert werden, die Reaktion also nach rechts verlaufen. Die Verkleinerung des Volumens geht bei Vorhandensein gasförmiger Stoffe, konstante Temperatur vorausgesetzt, stets mit einer Erhöhung des Drucks einher und umgekehrt. Statt der Verkleinerung des Volumens könnte man daher genauso gut von der Erhöhung des Drucks sprechen und umgekehrt. Allgemein gilt:

Erhöht man den Druck (gleichbedeutend mit Verringerung des Volumens), so verläuft die Reaktion in die Richtung, auf der die Summe der stöchiometrischen Faktoren der beteiligten gasförmigen Stoffe kleiner ist, bei Erniedrigung des Drucks (Vergrößerung des Volumens) in die Richtung, auf der die Summe der stöchiometrischen Faktoren größer ist.

Zu beachten ist, dass nur die gasförmigen Stoffe nennenswert zum Druck beitragen und daher Stoffe, die flüssig oder fest vorliegen, nicht berücksichtigt werden. So gilt z.B. für die Reaktion



dass sie bei Druckerhöhung nach links verläuft, da hier die Summe der stöchiometrischen Faktoren gasförmiger Stoffe lediglich eins beträgt, da der feste Kohlenstoff (C) nicht mit zählt, während rechts eine Zwei steht.

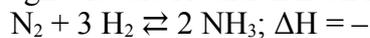
Kontrollfragen:

Bei den folgenden Reaktionen habe sich das chemische Gleichgewicht eingestellt. Dann wird der Druck erniedrigt. Wird dadurch das chemische Gleichgewicht beeinflusst? Wenn ja, in welche Richtung verläuft die Reaktion?

- a)  $3 \text{Fe (s)} + 4 \text{H}_2\text{O (g)} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ (s)} + 4 \text{H}_2 \text{ (g)}$   
 b)  $2 \text{H}_2\text{S (g)} + \text{CH}_4 \text{ (g)} \rightleftharpoons \text{CS}_2 \text{ (g)} + 4 \text{H}_2 \text{ (g)}$

### 3. Möglichkeit, das Gleichgewicht zu beeinflussen: Veränderung der Temperatur

Die Gleichgewichtskonstante  $K_C$  hängt bei allen Reaktionen, bei denen  $\Delta H \neq 0$  ist, von der Temperatur ab. Es gilt: Ist die Reaktion nach rechts [exotherm](#), was z.B. bei der Reaktion



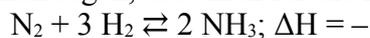
der Fall ist, so wird  $K_C$  mit steigender Temperatur verringert, mit sinkender Temperatur vergrößert.

Gemäß der Gleichung  $c_{\text{NH}_3} = \sqrt{K_C \cdot c_{\text{N}_2} \cdot c_{\text{H}_2}^3}$  kann man also sagen, dass eine niedrige Temperatur vorteilhaft ist für eine möglichst große Ausbeute an Ammoniak. Dabei ist aber zu beachten, dass die Temperatur nicht beliebig tief gewählt werden kann, da sonst die Reaktionsgeschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion derart langsam werden oder gar praktisch zum Stillstand kommen, so dass sich das Gleichgewicht nur sehr langsam oder gar nicht einstellt. In dieser Situation kann ein Katalysator helfen, der die Reaktionen beschleunigt und daher tiefere Temperaturen bei der Reaktion gestattet. Insofern kann der Katalysator *indirekt* das chemische Gleichgewicht beeinflussen. Man beachte aber unbedingt, dass der Katalysator das Gleichgewicht keinesfalls *direkt* beeinflussen kann, da er immer Hin- und Rückreaktion um denselben Faktor beschleunigt und somit  $K_C$  nicht verändert. Will man ein Gleichgewicht in die [endotherme](#) Richtung verschieben, so wählt man eine möglichst hohe Temperatur. Da dann die Reaktionsgeschwindigkeiten ohnehin hoch sind, ist der Einsatz eines Katalysators nicht sinnvoll

Erhöht man die Temperatur, so verläuft die Reaktion in die [endotherme](#) Richtung. Erniedrigt man die Temperatur, so verläuft die Reaktion in die [exotherme](#) Richtung.

### Das Prinzip von Le Chatelier

Insgesamt kann man sagen, dass man für die Herstellung von Ammoniak gemäß



einen hohen Druck (typisch:  $3 \cdot 10^7$  Pa, also etwa der 300-fache Atmosphärendruck) wählt und das Produkt Ammoniak ständig aus dem Reaktor entfernt. Außerdem wählt man eine niedrige Temperatur. Damit man eine möglichst niedrige Temperatur verwenden kann, ohne die Reaktionsgeschwindigkeiten zu sehr zu verlangsamen, benutzt man einen Katalysator. Typischerweise beträgt die Temperatur in einem Haber-Bosch-Reaktor ca. 400°C.

### Das Prinzip von Le Chatelier

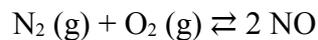
Die verschiedenen Möglichkeiten ein Gleichgewicht zu beeinflussen, scheinen zunächst sehr unübersichtlich. Man kann sie aber zusammenfassen zum *Prinzip von Le Chatelier* (nach [Henry Louis Le Chatelier](#), 1850 – 1936), manchmal auch *Prinzip des kleinsten Zwangs* genannt:

Werden die Parameter Konzentrationen, Druck oder Temperatur eines chemischen Gleichgewichts verändert, so läuft die Reaktion so, dass die Veränderung teilweise aufgehoben wird.

Wird die Konzentration eines Stoffs erhöht, so verläuft die Reaktion in die Richtung, in der die Konzentration dieses Stoffes wieder sinkt. Wird die Konzentration eines Stoffes erniedrigt, so verläuft die Reaktion in die Richtung, in der die Konzentration dieses Stoffes wieder steigt. Wird der Druck erhöht, so läuft die Reaktion in die Richtung der kleineren Stoffmenge aller Gase, so dass der Druck wieder sinkt. Wird der Druck erniedrigt, so läuft die Reaktion in die Richtung der größeren Stoffmenge aller Gase, so dass der Druck wieder steigt. Wird die Temperatur erhöht, so läuft die Reaktion in die endotherme Richtung, so dass die Temperatur wieder sinkt. Wird die Temperatur erniedrigt, so läuft die Reaktion in die exotherme Richtung, so dass die Temperatur wieder steigt.

#### Kontrollfragen

1. Für die Reaktion



ist  $K_c = 4,08 \cdot 10^{-4}$  bei 2000K und  $3,60 \cdot 10^{-3}$  bei 2500K. Ist die Reaktion von links nach rechts exo- oder endotherm?

2. Bei der Reaktion



habe sich das Gleichgewicht eingestellt. In welche Richtung verläuft die Reaktion, wenn man

a) die Temperatur erhöht?

b)  $\text{H}_2\text{S}$  zugibt?

c)  $\text{CS}_2$  entfernt wird?

d) einen Katalysator einbringt?

# VI. Säuren und Basen

## 1. Saure und alkalische Lösungen

### Sauer und alkalisch

Manche wässrige Lösungen haben die Eigenschaft, dass sie *sauer* schmecken. Stoffe, die mit Wasser eine solche Lösung bilden, nennt man *Säuren*. Da unreifes Obst sauer schmeckt und wenig süß ist, reifes Obst hingegen wenig Säure enthält und stattdessen mehr süßen Zucker, hört man oft, das Gegenteil von sauer wäre süß. Speisen können aber auch süß-sauer sein, also gleichzeitig süß und sauer. Süß und sauer heben sich also nicht gegenseitig auf und sind daher auch keine Gegenteile.

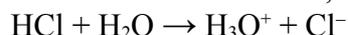
Stoffe, welche die Wirkung von Säuren *neutralisieren* können, heißen *Basen*, *Laugen* oder *Alkalien*. Gibt man in eine neutrale Lösung eine Base, so wird die Lösung *basisch* oder *alkalisch*. Das Gegenteil von sauer ist also basisch. Basische Lösungen schmecken seifig. Stark saure und stark alkalische Lösungen sind ätzend und daher gefährlich, besonders bei Kontakt mit den Augen.

Exkurs: Basen, Laugen und Alkalien, basische und alkalische Lösungen

Es gibt die synonymen Nomen die Base und die Lauge. Außerdem gibt es das dazu synonyme Wort *Alkalien*, das üblicherweise nur im Plural benutzt wird. Als Adjektive stehen die synonymen Begriffe *basisch* oder *alkalisch* zur Verfügung. Das Adjektiv „laugisch“ gibt es nicht!

### Säure-Base-Definition nach Arrhenius

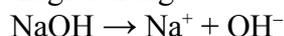
Nach Svante August [Arrhenius](#) (1859 – 1927) sind Säuren Stoffe, die in Wasser Protonen ( $\text{H}^+$ -Ionen) abspalten, die dann von Wassermolekülen umgeben, man sagt dazu „*hydratisiert*“, werden. Ein solcher Stoff ist z.B. Chlorwasserstoff,  $\text{HCl}$ :



Dabei soll das Oxoniumion  $\text{H}_3\text{O}^+$  hier wie im gesamten Kapitel für beliebige hydratisierte Protonen, also alle Ionen der Art  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  mit  $n \in \mathbb{N}^*$  stehen<sup>47</sup>. Chlorwasserstoff ist somit eine Säure, die wässrige Lösung von Chlorwasserstoff ist eine saure Lösung.

Leider ist die in der Praxis angewandte Bezeichnung nicht logisch. So werden zumeist auch die sauren Lösungen als „Säuren“ bezeichnet. Speziell nennt man die Lösung von Chlorwasserstoff,  $\text{HCl}$ , in Wasser *Salzsäure*.

Nach Arrhenius sind Basen Stoffe, die in Wasser Hydroxid-Ionen,  $\text{OH}^-$ , abspalten. Basen und Säuren neutralisieren sich gegenseitig, weil  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$ -Ionen zu Wasser reagieren. Nach Arrhenius ist z.B. Natriumhydroxid eine Base, da dieser Stoff in Wasser dissoziiert gemäß der folgenden Reaktionsgleichung:



Die wässrige Lösung einer Base, auch Lauge genannt, nennt man selbst wieder „Lauge“. Speziell heißt die wässrige Lösung von Natriumhydroxid,  $\text{NaOH}$ , *Natronlauge*.

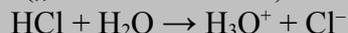
Der Säure-Base-Begriff von Arrhenius ist sehr eng. So spricht die Definition von wässrigen Lösungen und schließt damit andere Lösungsmittel aus. Des weiteren ist z.B. Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , nach dieser Definition keine Base, obwohl wässrige Ammoniaklösungen klar alkalische Eigenschaften

<sup>47</sup> Die IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) empfiehlt, für Ionen der Art  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  mit  $n \in \mathbb{N}^*$  von Wasserstoffionen,  $\text{H}^+$ , zu sprechen. Das Skript folgt mit der Schreibweise  $\text{H}_3\text{O}^+$  als Sammelbegriff für diese Ionen eher der didaktischen Literatur. Für die didaktische Schreibweise spricht, dass klarer wird, dass Protonen keinesfalls einzeln in wässriger Lösung vorkommen. Dagegen kann man allerdings einwenden, dass praktisch alle Ionen in wässriger Lösung hydratisiert vorliegen, also Wassermoleküle um sich versammeln, man aber z.B. für in wässriger Lösung vorliegende Lithium-Ionen statt  $\text{Li}^+$  auch nicht  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})^+$  oder dergleichen schreibt.

haben. Genauso ist Schwefeldioxid, SO<sub>2</sub>, nach Arrhenius keine Säure, obwohl wässrige Lösungen von Schwefeldioxid saure Eigenschaften haben.

### Säure-Base-Definition nach Brønsted

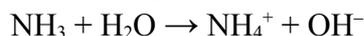
Nach [Johannes Nicolaus Brønsted](#) (1879 – 1947), eingedeutscht oft „Brønsted“ geschrieben und auch so ausgesprochen, sind Säuren Stoffe, die Protonen (H<sup>+</sup>-Ionen) abgeben können, Basen dagegen Stoffe, die Protonen aufnehmen können. Man bezeichnet eine Säure nach Brønsted auch als *Protonendonator*, was soviel bedeutet wie „Protonengeber“, eine Base dementsprechend als *Protonenakzeptor* („Protonennehmer“). Bei der Reaktion



gibt HCl ein Proton ab, ist also eine Säure, während H<sub>2</sub>O ein Proton aufnimmt, also eine Base ist. Solche Säure-Base Reaktionen sind oft umkehrbar. Würde diese Reaktion umgekehrt ablaufen, so würde H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ein Proton an Cl<sup>-</sup> abgeben. H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ist also eine Säure, Cl<sup>-</sup> also eine Base. Man bezeichnet daher HCl und Cl<sup>-</sup> ein *korrespondierendes Säure-Base-Paar*. H<sub>2</sub>O und H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> bilden ein zweites korrespondierendes Säure-Base-Paar.

Etwa gleichzeitig mit Brønsted hat [Thomas Martin Lowry](#) (1874 – 1936) eine ähnliche Theorie wie Brønsted entworfen, weshalb die Brønsted-Theorie manchmal auch als Brønsted-Lowry-Theorie bezeichnet wird.

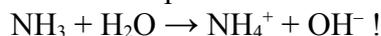
Nach der Brønsted-Theorie ist z.B. auch Ammoniak eine Base:



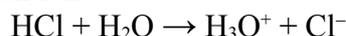
Hier ist also die Säure-Base-Theorie nach Brønsted derjenigen nach Arrhenius überlegen.

Kontrollfrage:

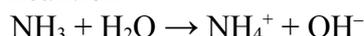
Nennen Sie die beiden korrespondierenden Säure-Base-Paare der Reaktion



Nach der Brønsted-Theorie gibt es Stoffe, die sowohl Säure als auch Base sein können. So ist Wasser in der Reaktion

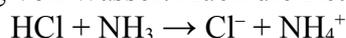


eine Base, in der Reaktion



aber eine Säure. Stoffe, die sowohl als Protonendonator als auch als Protonenakzeptor fungieren können, nennt man *Ampholyte*. Wasser ist also ein Beispiel für ein Ampholyt, oder anders ausgedrückt, Wasser ist ein *amphoterer Stoff*.

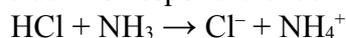
Die Säure-Base-Reaktionen nach der Definition von Brønsted sind nicht beschränkt auf Reaktionen unter Beteiligung von Wasser: Auch die Reaktion



ist nach der Definition von Brønsted eine Säure-Base-Reaktion. Auch insofern ist sie der Definition von Arrhenius überlegen.

Kontrollfrage:

Nennen Sie die beiden korrespondierenden Säure-Base-Paare der Reaktion



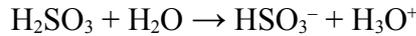
Die Brønsted-Definition lässt auch gut eine Quantifizierung von sauren und alkalischen Lösungen zu (siehe [Abschnitt 2](#)). Ein Nachteil bleibt allerdings: Einige Säuren werden nicht als solche

beschrieben. So reagiert eine Lösung von Schwefeldioxid,  $\text{SO}_2$ , in Wasser sauer. Nach Brønsted wird das folgendermaßen erklärt:

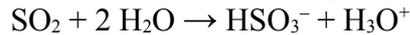
Zunächst reagiert Schwefeldioxid,  $\text{SO}_2$ , mit Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$ , zu „schwefliger Säure“,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ :



Die „schweflige Säure“,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , reagiert dann anschließend als Brønsted-Säure mit der Brønsted-Base Wasser gemäß



Diese Interpretation stimmt aber insofern nicht mit der Realität überein, als dass man nachweisen kann, dass die „schweflige Säure“,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , nur in winzigen Mengen entsteht und nicht isoliert werden kann. Realistischer wäre also, statt der zwei Reaktionsgleichungen oben die Reaktion von Schwefeldioxid,  $\text{SO}_2$ , mit Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$  folgendermaßen in einer Reaktion zu beschreiben:



$\text{SO}_2$  ist in diesem Sinne aber keine Brønsted-Säure, denn es hat kein Proton,  $\text{H}^+$ , abgegeben.

### Säure-Base-Definition nach Lewis

Ein Säure-Base-Begriff, nach welchem z.B. auch Schwefeldioxid,  $\text{SO}_2$ , eine Säure ist, ist derjenige nach [Lewis](#). *Lewis-Säuren* sind Teilchen, die ein oder mehrere freie Orbitale haben und somit ein Elektronenpaar eines anderen Teilchens aufnehmen können. Lewis-Säuren sind *Elektronenpaarakzeptoren*. *Lewis-Basen* sind Teilchen, die ein oder mehrere freie Elektronenpaare besitzen, mittels derer es mit einer Lewis-Säure reagieren kann. Lewis-Basen sind *Elektronenpaardonatoren*.

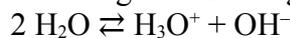
Der Säure-Base-Begriff nach Lewis eignet sich aber schlechter für die Quantifizierung als der Säure-Base-Begriff nach Brønsted. Die Lewis-Säure-Base Definition spricht lediglich etwas wagen von „*weichen*“ und „*harten*“ Lewis-Säuren und -Basen.

Die Arrhenius-Theorie war in der Entwicklung des Säure-Base-Begriffs sehr wichtig, spielt aber in der modernen Chemie keine große Rolle mehr. Die wichtigste Säure-Base-Theorie ist heute jene nach Brønsted. Auch die Theorie nach Lewis wird benötigt. Außer den besprochenen drei Säure-Base-Theorien nach Arrhenius, Brønsted und Lewis gibt es noch einige weitere, die aber alle von eher untergeordneter Bedeutung sind.

## 2. Der pH-Wert

### Ionenprodukt des Wassers

In reinem Wasser läuft folgende Gleichgewichtsreaktion ab:



Man spricht von der „Autoprotolyse des Wassers“, von lateinisch „Auto“, zu deutsch „selbst“ und „Protolyse“, was soviel bedeutet wie Protonenübertragungsreaktion. Das Gleichgewicht liegt sehr auf der linken Seite: Selbstverständlich besteht Wasser zum ganz überwiegenden Teil aus neutralen Wassermolekülen,  $\text{H}_2\text{O}$ , und nicht aus den Ionen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$ . Dennoch gibt es auch in reinem Wasser einige Ionen, weshalb auch reines Wasser eine geringfügige elektrische Leitfähigkeit aufweist. Das Massenwirkungsgesetz für diese Reaktion lautet folgendermaßen:

$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2} = K_c \quad \text{mit } K_c = 3,25 \cdot 10^{-18} \text{ bei einer Temperatur von } 25^\circ\text{C}$$

Diese Gleichung kann man umformen zu

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_c \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^2 \quad \text{mit } K_w := K_c \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}^2 \quad \text{kann man schreiben } c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_w$$

Kontrollfrage:

Wie groß ist die Konzentration von Wasser in reinem Wasser?  
 (Falls Ihnen die Frage absurd erscheint: Sie müssen berechnen, welche Stoffmenge Wasser in einem Liter Wasser ist.)

Setzt man auf der rechten Seite dieser Gleichung die Konzentration von Wasser in Wasser ein von

$$\frac{1000 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \approx 55,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}, \text{ so erhält man}$$

$$K_w = 1,00 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}, \text{ also } c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 1,00 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$$

$K_w$  nennt man das *Ionenprodukt des Wassers*, da hier die Konzentrationen der in reinem Wasser vorhandenen Ionen miteinander multipliziert werden.<sup>48</sup> Gibt man nun Säuren oder Basen in Wasser, so verändern sich die Konzentrationen der Ionen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$ . Da aber die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  konstant ist (das ist sie sozusagen aus beruflichen Gründen :-)) und die Konzentration von Wasser nur unwesentlich geändert wird, solange nur geringe Mengen Säuren oder Basen zugegeben werden, also praktisch konstant ist, ist das Ionenprodukt des Wassers  $K_w$  auch in sauren und alkalischen Lösungen annähernd konstant.

### Konzentration von $\text{H}_3\text{O}^+$

Nach Brønsted ist eine Säure ein Protonendonator. Eine Säure erzeugt in Wasser daher  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen. Eine Base dagegen ist nach Brønsted ein Protonenakzeptor und damit ein Stoff, der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen ein Proton entzieht und diese Ionen damit vernichtet. Damit eröffnet sich eine Möglichkeit, die sauren und alkalischen Eigenschaften von wässrigen Lösungen zu quantifizieren: Man gibt die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen in der Lösung an.

Wie groß ist die Konzentration von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen in reinem Wasser?

In reinem Wasser gibt es keine anderen Ionen als  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$ . Da das Wasser insgesamt elektrisch neutral ist, muss es von diesen beiden Ionensorten genau gleich viel geben. Damit sind die Konzentrationen dieser beiden Ionen gleich:  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{OH}^-}$

Ersetzt man damit in der Gleichung des Ionenprodukts des Wassers die Konzentration der  $\text{OH}^-$ -Ionen, so erhält man:

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 = 1,00 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \Leftrightarrow c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1,00 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad 49$$

Da die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen immer sehr kleine Werte annimmt, betrachtet man statt der Konzentration den negativen dekadischen Logarithmus<sup>50</sup> der Maßzahl der Konzentration. Bei neutralem Wasser ergibt sich  $-\lg(1 \cdot 10^{-7}) = 7$ . Diese Größe nennt man pH-Wert, von lateinisch „potentia hydrogenii“, auf deutsch in etwa „Potenz des Wasserstoffs“<sup>51</sup>.

48 Das Ergebnis einer Multiplikation nennt man Produkt.

49 Bitte beachten Sie, bevor ich Prügel von Ihrem Mathematik-Dozenten bekomme: Das Radizieren („Wurzelziehen“) ist im Allgemeinen keine Äquivalenzumformung, da auch die negative Lösung in Betracht kommt. Eine Konzentration kann aber niemals negativ sein (Naturwissenschaftler wissen das, Mathematiker tun sich damit schwerer :-), weshalb das Äquivalenzzeichen hier gerechtfertigt ist.

50 Der dekadische Logarithmus (Logarithmus zur Basis 10) wird hier, wie in der Mathematik üblich, mit „lg“ bezeichnet. Auf Taschenrechnern wird dafür unglücklicherweise „log“ geschrieben, was in der Mathematik für einen allgemeinen Logarithmus verwendet wird, wenn die Angabe einer Basis nicht erfolgen soll oder kann.

51 Diese Bezeichnung ist formal mangelhaft, da „Wasserstoff“ keine mathematische Größe ist, die man potenzieren könnte. Potenziert wird seine Konzentration.

Somit gilt: 
$$\text{pH} = -\lg\left(\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\text{mol/L}}\right)$$

Der pH-Wert von 7 bedeutet nach dem oben Gesagten neutral. Setzt man Säure zu, so steigt die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen und der pH-Wert sinkt (man beachte das negative Vorzeichen in der Definitionsgleichung!). pH-Werte unter 7 zeigen also saure Lösungen an. Gibt man in eine neutrale Lösung eine Base, so sinkt die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen und der pH-Wert steigt. pH-Werte über 7 zeigen also alkalische Lösungen an.

Statt die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen kann man auch die Konzentration der  $\text{OH}^-$ -Ionen heranziehen, um die sauren und alkalischen Eigenschaften einer Lösung quantitativ zu beschreiben. Analog kommt man dann statt auf den pH-Wert auf den pOH-Wert, der entsprechend definiert ist als

$$\text{pOH} = -\lg\left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{\text{mol/L}}\right)$$

Üblicherweise arbeitet man aber mit dem pH-Wert, während der pOH-Wert keine große Rolle spielt.

Kontrollfrage:

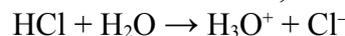
Leiten Sie aus der Gleichung  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 1,00 \cdot 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$  und den Definitionen von pH-Wert und pOH-Wert die Gleichung  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$  her.

Exkurs: Logarithmen und Einheiten

Nur dimensionslose Größen können logarithmiert werden. Einheiten können nicht logarithmiert werden. Beispielsweise ist eine Definition des pH-Werts  $\text{pH} = -\lg(c_{\text{H}_3\text{O}^+})$  falsch, da die Einheit der Konzentration, z.B. mol/L, nicht logarithmiert werden kann. Das „Argument“, dass man in einer solchen Formel die Einheit „selbstverständlich“ weglassen muss, ist nicht stichhaltig, da nicht klar ist, welche Einheit man weglassen muss. Rechnet man beispielsweise die Einheit zunächst von mol/L in mol/m<sup>3</sup> um und lässt dann die Einheit weg, so ergibt sich ein um 3 (= lg 1000) verändertes Ergebnis verglichen mit dem Ergebnis, dass man erhält, wenn man die Einheit mol/L weglässt und dann logarithmiert. Eine solche falsche Formel trifft man leider recht häufig in Chemie-Büchern an, seltsamerweise auch in sonst guten Büchern wie z.B. [1]. In [4] wird die Problematik angesprochen und anschließend die Einheit mol/L abkürzend weggelassen. In der obigen Formel wird durch die Division durch mol/L die Dimensionslosigkeit erreicht. In welcher Einheit die Konzentration angegeben wird, spielt dann keine Rolle, vorausgesetzt, diese Einheit wird korrekt mit der Einheit mol/L im Nenner verrechnet.

## Starke Säuren und starke Basen

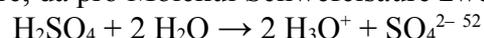
Eine starke Säure ist beispielsweise Salzsäure. „Stark“ heißt, dass die Protonenübertragungsreaktion keine Gleichgewichtsreaktion darstellt, sondern vollständig abläuft:



Der pH-Wert einer Lösung einer starken Säure lässt sich leicht berechnen, sofern die Konzentration der Säure so groß ist (Faustregel:  $\geq 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ), dass die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen aufgrund der Autoprotolyse des Wassers vernachlässigbar ist:  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{S}_0}$ , wobei  $c_{\text{S}_0}$  die

Anfangskonzentration der Säure ist. Somit ergibt sich für den pH-Wert  $\text{pH} = -\lg \frac{c_{\text{S}_0}}{\text{mol/L}}$ . Bei

sogenannten *mehrwertigen* starken Säuren muss die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen noch mit der jeweiligen Wertigkeit multipliziert werden. So ist Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , beispielsweise eine zweiwertige Säure, da pro Molekül Schwefelsäure zwei Protonen übertragen werden:



52 Die Protolyse der 2. Stufe verläuft nicht vollständig, insofern ist diese Darstellung vereinfacht.

Hier gilt:  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 2c_{\text{S}_0}$  und damit  $\text{pH} = -\lg \frac{(2c_{\text{S}_0})}{\text{mol/L}}$ .

Für einwertige starke Basen gilt analog  $c_{\text{OH}^-} = c_{\text{B}_0}$  mit  $c_{\text{B}_0}$  als der Anfangskonzentration der Base ist. Weiter gilt dann  $\text{pOH} = -\lg \frac{c_{\text{B}_0}}{\text{mol/L}}$  und, wegen  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$   $\text{pH} = 14 + \lg \frac{c_{\text{B}_0}}{\text{mol/L}}$ . Für

zweiwertige Basen gilt  $c_{\text{OH}^-} = 2c_{\text{B}_0}$  und  $\text{pH} = 14 + \lg \frac{2c_{\text{B}_0}}{\text{mol/L}}$ .

Kontrollfragen:

1. Wie lauten die Formeln für die Berechnung des pH-Wert einer Lösung einer dreiwertigen starken Säure und einer dreiwertigen starken Base?

2. Berechnen Sie die pH-Werte folgender Lösungen:

a)  $c_0 = 10^{-5}$  mol/L HCl, b)  $c_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/L HCl, c)  $c_0 = 10^{-4}$  mol/L HCl

d)  $c_0 = 10^{-5}$  mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e)  $c_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, f)  $c_0 = 10^{-4}$  mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

g)  $c_0 = 10^{-5}$  mol/L NaOH, h)  $c_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/L NaOH, i)  $c_0 = 10^{-4}$  mol/L NaOH

j)  $c_0 = 10^{-5}$  mol/L Na<sub>2</sub>O, k)  $c_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  mol/L Na<sub>2</sub>O, l)  $c_0 = 10^{-4}$  mol/L Na<sub>2</sub>O,

jeweils in Wasser.

3. Berechnen Sie den pH-Wert einer Lösung von HCl in Wasser der Konzentration  $10^{-8}$  mol/L nach der Formel für starke Säuren.

a) Kann das Ergebnis stimmen?

b) Warum liefert die Formel kein richtiges Ergebnis? (Tipp: Welche Konzentration an H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen liegt in reinem Wasser vor? Wann kann man diese vernachlässigen?)

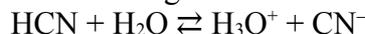
Exkurs: Maximum und Minimum der pH-Skala

Oft hört und liest man, dass die pH-Skala von 0 bis 14 geht. Dies ist aber so nicht korrekt. Hat man beispielsweise eine starke Säure der Konzentration  $c_0 = 10$  mol/L, so ergibt sich nach dem oben gesagten ein pH-Wert von  $-1$ . Genauso kann man durch starke Basen mit einer Konzentration von mehr als 1 mol/L einen pH-Wert erreichen, der mehr als 14 beträgt. 0 und 14 sind also nicht Minimum bzw. Maximum der pH-Skala.

Allerdings wird bei der pH-Berechnung vorausgesetzt, dass die Konzentration des Wassers in der Lösung stets 55,5 mol/L beträgt, die Veränderungen durch die Säure oder Base also vernachlässigbar sind. Dies ist bei diesen hohen Konzentrationen aber nicht richtig. Dann ist auch das Ionenprodukt nicht mehr  $10^{-14}$  mol<sup>2</sup>/L<sup>2</sup>, der  $K_w$ -Wert nicht mehr 14. Damit werden die pH-Wert- und pOH-Wert-Berechnungen nach den angegebenen Formeln bei großen Konzentrationen von Säuren und Basen immer ungenauer und sind irgendwann nicht mehr sinnvoll.

## Schwache Säuren und schwache Basen, Näherungslösung

Bei schwachen Säuren, z.B. Blausäure (Cyanwasserstoff, HCN gelöst in Wasser) ist die Protolysereaktion eine Gleichgewichtsreaktion:



Für dieses Gleichgewicht gilt:  $\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{CN}^-}}{c_{\text{HCN}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} = K_c$ . Sind die zugegebenen Mengen an Säure klein, so

ist die Konzentration des Wassers annähernd konstant. Man kann dann umformen zu

$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{CN}^-}}{c_{\text{HCN}}} = K_c \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{und für die rechte Seite die abkürzende Schreibweise } K_s = K_c \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}$$

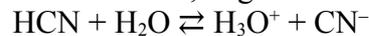
einführen. Somit erhält man  $\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{CN}^-}}{c_{\text{HCN}}} = K_s$ . Die Größe  $K_s$  heißt *Säurekonstante*. Sie hat die

Einheit mol/L. Ihre Größe beschreibt die Stärke der Säure. Da Säurekonstanten gewöhnlich sehr klein sind, gibt man in Tabellenwerken oft den negativen dekadischen Logarithmus der

Säurekonstanten an, den so genannten *pKs-Wert*. Es gilt:  $\text{pKs} = -\lg \frac{K_s}{\text{mol/L}}$ .

Die linke Seite von  $\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{CN}^-}}{c_{\text{HCN}}} = K_S$  enthält drei unbekannte und kann daher nicht so einfach nach

$c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  aufgelöst werden. Allerdings kann man zwei Vereinfachungen vornehmen: Zum einen gilt  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{CN}^-}$ , wenn, wie schon bei der Behandlung der starken Säuren, die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen aufgrund der Autoprotolyse des Wassers vernachlässigbar ist, also die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen zum größten Teil von der Protolyse der Säure stammen. Wenn die Säure sehr schwach und ihre Konzentration nicht zu klein ist, liegt das Gleichgewicht



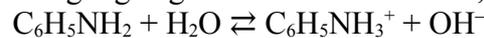
sehr auf der linken Seite. Dann ist die Konzentration von HCN im Gleichgewicht,  $c_{\text{HCN}}$ , praktisch gleich der Anfangskonzentration  $c_{\text{HCN},0}$ . Es gilt also  $c_{\text{HCN}} = c_{\text{HCN},0}$ . Benutzt man diese beiden

Vereinfachungen in der Gleichung  $\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{CN}^-}}{c_{\text{HCN}}} = K_S$ , so erhält man  $\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{HCN},0}} = K_S$ , nach

$c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  aufgelöst  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_S \cdot c_{\text{HCN},0}}$ . Für den pH-Wert gilt somit

$$\text{pH} = -\frac{\lg \frac{K_S}{\text{mol/L}} + \lg c_{\text{HCN},0}}{2} = \frac{\text{p}K_S - \lg c_{\text{HCN},0}}{2}$$

Unter analogen Bedingungen gilt für schwache Basen, wie z.B. Anilin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ :



$c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_B \cdot c_{\text{Anilin},0}}$  und somit  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{K_W}{\sqrt{K_B \cdot c_{\text{Anilin},0}}}$ . Weiter gilt

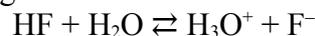
$$\text{pOH} = -\frac{\lg \frac{K_B}{\text{mol/L}} + \lg c_{\text{Anilin},0}}{2} = \frac{\text{p}K_B - \lg c_{\text{Anilin},0}}{2} \quad \text{und damit}$$

$$\text{pH} = 14 + \frac{\lg \frac{K_B}{\text{mol/L}} + \lg c_{\text{Anilin},0}}{2} = 14 + \frac{-\text{p}K_B + \lg c_{\text{Anilin},0}}{2}$$

### Schwache Säuren und Basen, exakte Lösung

Als Beispiel soll die Flußsäure (Fluorwasserstoff, HF, gelöst in Wasser) dienen. Diese Säure ist schwach, protolysiert also nicht vollständig wie eine starke Säure, ist aber auch nicht so schwach wie die oben betrachtete Blausäure. Daher führt hier die Verwendung der oben hergeleiteten Näherungsformel zu größeren Ungenauigkeiten.

Es ist das Gleichgewicht



zu betrachten. Wie oben kann man die Lage des Gleichgewichts mathematisch beschrieben durch

$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{F}^-}}{c_{\text{HF}}} = K_S. \quad \text{Wiederum kann man, bei hinreichend großer Konzentration der Säure, die aus}$$

der Autoprotolyse des Wassers stammenden  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen vernachlässigen, so dass gilt  $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{F}^-}$ .

Da aber das Gleichgewicht nun nicht mehr deutlich auf der linken Seite liegt, ist die zweite Vereinfachung, die bei der Behandlung der schwachen Säuren gemacht wurde, hier nicht mehr erlaubt. Stattdessen gilt für die Gleichgewichtskonzentration von HF:  $c_{\text{HF}} = c_{\text{HF},0} - c_{\text{F}^-}$ . Mit der vorigen Gleichung kann man umformen zu  $c_{\text{HF}} = c_{\text{HF},0} - c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ . Damit erhält man aus

$$\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{F}^-}}{c_{\text{HF}}} = K_S \quad \text{nun} \quad \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{c_{\text{HF},0} - c_{\text{H}_3\text{O}^+}} = K_S. \quad \text{Dies führt auf eine quadratische Gleichung mit der}$$

verbliebenen Unbekannten  $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ :  $c_{\text{H}_3\text{O}^+}^2 + K_S \cdot c_{\text{H}_3\text{O}^+} - K_S \cdot c_{\text{HF},0} = 0$ . Deren Lösung lautet

$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{-K_S + \sqrt{K_S^2 + 4K_S \cdot c_{\text{HF},0}}}{2} \quad (\text{die mathematisch mögliche Lösung mit dem negativen}$$

Vorzeichen vor der Wurzel führt auf eine negative Konzentration von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen, was naturwissenschaftlich sinnlos ist). Da sich diese Gleichung nicht ohne weiteres logarithmieren lässt, muss man, um den pH-Wert zu berechnen, zunächst  $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  ausrechnen und dann die

Definitionsgleichung des pH-Werts  $\text{pH} = -\lg\left(\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\text{mol/L}}\right)$  anwenden.

Will man für schwache Basen den pH-Wert möglichst exakt ermitteln, so gelten analoge Überlegungen. Dies sei hier am Beispiel Methylamin,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , gezeigt. Methylamin ist eine schwache Base, aber nicht so schwach wie Anilin, so dass die oben hergeleitete Näherungsformel zu größeren Ungenauigkeiten führt. Dies führt auf die Gleichung

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{-K_B + \sqrt{K_B^2 + 4K_B \cdot c_{\text{Methylamin},0}}}{2} \quad . \text{ Für die Berechnung des pOH-Werts muss man wiederum}$$

dessen Definitionsgleichung benutzen. Der pH-Wert ergibt sich dann als  $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ .

Die Berechnung des pH-Werts bei mehrwertigen Säuren und Basen, bei denen eine oder mehrere Protolysestufen nicht stark sind, soll hier nicht behandelt werden.

Wann muss welche Formel angewandt werden?

Die Stärke einer Säure wird durch ihren pKs-Wert beschrieben. Starke Säuren sind Säuren mit  $\text{pKs} \leq -1,74$ . Dies ist nämlich der pKs-Wert der Säure  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Sie ist die stärkste in Wasser stabile Säure. Stärkere Säuren protolysieren daher vollständig. Starke Säuren sind z.B. Salzsäure (HCl) mit einem pKs von  $-7$  oder Perchlorsäure,  $\text{HClO}_4$  mit einem pKs von  $-10$ . Die Stärke dieser Säuren ist in wässriger Lösung somit nicht zu unterscheiden. Man spricht in diesem Zusammenhang vom *nivellierenden Effekt des Wassers*. Der pH-Wert einer starken Säure wird, wenn die Konzentration der Säure nicht extrem hoch oder niedrig ist, durch die Gleichung

$$\text{pH} = -\lg \frac{c_{\text{S}_0}}{\text{mol/L}} \quad \text{berechnet. Analog gilt für Basen mit } \text{pKb} \leq -1,74 \quad \text{die Formel}$$

$$\text{pOH} = -\lg \frac{c_{\text{B}_0}}{\text{mol/L}} \quad \text{und damit } \text{pH} = 14 + \lg \frac{c_{\text{B}_0}}{\text{mol/L}} \quad .$$

Für schwache Säuren gilt die Formel  $\text{pH} = \frac{\text{pKs} - \lg c_{\text{S},0}}{2}$ . Je kleiner  $K_S$  ist und je größer  $c_{\text{S},0}$  ist,

desto genauer ist das Ergebnis dieser Näherungsformel. Ist  $\frac{K_S}{c_{\text{S},0}} < 0,38$ , so beträgt der Fehler des berechneten pH-Werts weniger als 0,2. Diese Näherungsformel liefert systematisch zu kleine pH-Werte.

Für schwache Basen gilt  $\text{pOH} = \frac{\text{pKb} - \lg c_{\text{B},0}}{2}$  und damit  $\text{pH} = 14 + \frac{-\text{pKb} + \lg c_{\text{B},0}}{2}$ . Je kleiner

$K_B$  ist und je größer  $c_{\text{B},0}$  ist, desto genauer ist das Ergebnis dieser Näherungsformel. Ist

$$\frac{K_B}{c_{\text{B},0}} < 0,38 \quad , \text{ so beträgt der Fehler der berechneten pOH- und pH-Werte weniger als 0,2. Diese}$$

Näherungsformel liefert systematisch zu kleine pOH-Werte und damit zu große pH-Werte.

Wenn die Voraussetzungen nicht erfüllt sind, eine der obigen Formeln zu benutzen, so muss man

$$\text{rechnen } c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \frac{-K_S + \sqrt{K_S^2 + 4K_S \cdot c_{\text{S},0}}}{2} \quad \text{und auf das Ergebnis die Gleichung } \text{pH} = -\lg\left(\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\text{mol/L}}\right)$$

anwenden. Für Basen gilt analog, wenn keine der obigen Formeln verwenden kann

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{-K_B + \sqrt{K_B^2 + 4K_B \cdot c_{B,0}}}{2}, \text{ wobei man das Ergebnis einsetzen kann in}$$

$$\text{pOH} = -\lg\left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{\text{mol/L}}\right) \text{ oder in } \text{pH} = 14 + \lg\left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{\text{mol/L}}\right).$$

Reaktion	Säure	Base
$\text{HI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{I}^-$	HI (Iodwasserstoffsäure), starke Säure	$\text{I}^-$ (Iodid-Ion), (sehr) schwache Base
$\text{HBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$	HBr (Bromwasserstoffsäure), starke Säure	$\text{Br}^-$ (Bromid-Ion), (sehr) schwache Base
$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$	HCl (Salzsäure, Chlorwasserstoffsäure), starke Säure	$\text{Cl}^-$ (Chlorid-Ion), (sehr) schwache Base
$\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$	HF (Flusssäure, Fluorwasserstoffsäure), $\text{pKs} = 3,45$	$\text{F}^-$ (Fluorid-Ion), $\text{pKb} = 10,55$
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$	$\text{HNO}_3$ (Salpetersäure), $\text{pKs} = -1,32$	$\text{NO}_3^-$ (Nitrat-Ion) $\text{pKb} = 15,32$
$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$	HCN (Blausäure, Cyanwasserstoffsäure), $\text{pKs} = 9,31$	$\text{CN}^-$ (Cyanid-Ion), $\text{pKb} = 4,69$
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (Schwefelsäure, 1. Protolysestufe) starke Säure	$\text{HSO}_4^-$ (Hydrosulfat-Ion) (sehr) schwache Base
$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$\text{HSO}_4^-$ (Hydrosulfat-Ion) $\text{pKs} = 1,92$	$\text{SO}_4^{2-}$ (Sulfat-Ion) $\text{pKb} = 13,08$
$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCOO}^-$	HCOOH (Ameisensäure) $\text{pKs} = 3,7$	$\text{HCOO}^-$ $\text{pKb} = 10,3$
$\text{H}_3\text{CCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_3\text{CCOO}^-$	$\text{H}_3\text{CCOOH}$ (Essigsäure) $\text{pKs} = 4,7$	$\text{H}_3\text{CCOO}^-$ $\text{pKb} = 9,3$
$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$\text{NH}_4^+$ (Ammonium-Ion) $\text{pKs} = 9,3$	$\text{NH}_3$ (Ammoniak) $\text{pKb} = 4,7$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ $\text{pKs} = 4,7$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (Anilin) $\text{pKb} = 9,3$
$\text{H}_3\text{CNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{CNH}_3^+ + \text{OH}^-$	$\text{H}_3\text{CNH}_3^+$ $\text{pKs} = 10,7$	$\text{H}_3\text{CNH}_2$ (Methylamin) $\text{pKb} = 3,3$
$\text{OH}^-$ (z.B. aus NaOH) $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O}$ , schwache Säure	$\text{OH}^-$ , starke Base

Mit „(sehr) starke Base“ ist gemeint, dass das betreffende Teilchen nur im Sinne der Brønsted-Theorie die korrespondierende Base darstellt, praktisch aber kein Proton aufnimmt.

Tabelle 11: Einige  $\text{pKs}$ - und  $\text{pKb}$ -Werte bei 25°C.

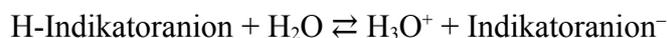
## Kontrollaufgaben

1. Ordnen Sie die Säuren aus Tabelle 11 nach zunehmender Säurestärke. (Hinweis: Die sehr starken Säuren können ohne weitere Angaben nicht untereinander geordnet werden.)
2. Ordnen Sie die Basen aus Tabelle 11 nach zunehmender Basenstärke. (Hinweis: Die sehr schwachen Säuren können ohne weitere Angaben nicht untereinander geordnet werden.)

## Indikatoren

Blaukraut, auch Rotkohl genannt, ist bei neutralen Bedingungen blau-violett. Beim Kochen gibt man gerne Säure zu in Form von Zitronensaft, Essig oder Äpfel. Dann ändert sich die Farbe zu rot. Unter alkalischen Bedingungen wird Rotkohl oder Rotkohlsaft leuchtend grün. Man kann dies zu Hause z.B. mit Seife ausprobieren.

Einen solchen Stoff, der bei unterschiedlichen pH-Werten unterschiedliche Farben erzeugt, nennt man *Indikator*, was so viel bedeutet wie „Anzeiger“, da er einem den pH-Bereich einer Lösung anzeigen kann. Ein Indikator ist im Prinzip selbst eine Säure, im weiteren H-Indikatoranion genannt, mit der korrespondierenden Base Indikatoranion<sup>-</sup>. In wässriger Lösung reagiert der Indikator gemäß



Bei hoher Konzentration von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen, d.h. niedrigem pH-Wert, liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite. Es gibt also viel H-Indikatoranion und wenig Indikatoranion<sup>-</sup>. Bei niedriger Konzentration von H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen, d.h. hohem pH-Wert, liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite. Es gibt also viel Indikatoranion<sup>-</sup> und wenig H-Indikatoranion. Wenn nun H-Indikatoranion und Indikatoranion<sup>-</sup> verschiedene Farben haben, dann ändert sich die Farbe je nach pH-Wert der Lösung.

Indikator	Farbe bei niedrigerem pH-Wert	Umschlagbereich (pH)	Farbe bei höherem pH-Wert
Phenolphthalein	farblos	8,3 bis 10,0	violett
Bromthymolblau	gelb	6,0 bis 7,6	blau
Lackmus	rot	5,0 bis 8,0	blau
Methylrot	rot	4,2 bis 6,3	gelb
Methylorange	rot	3,1 bis 4,5	gelb

Tabelle 12: Einige Indikatoren und ihre Umschlagsbereiche

Will man den pH-Wert einer Lösung ermitteln, so kann man mit verschiedenen Indikatoren den möglichen Bereich eingrenzen. Praktischer ist die Verwendung eines *Universalindikators*, der bei jeder pH-Stufe eine andere Färbung zeigt. Universalindikatoren sind Gemische verschiedener Indikatoren. Die Farben bei einem bestimmten pH-Wert sind bei verschiedenen Universalindikatoren verschieden, abhängig von der Zusammensetzung der Universalindikatoren. Daher werden Universalindikatoren üblicherweise Farbtafeln beigegeben, auf denen die Farben bei den jeweiligen pH-Stufen gezeigt werden.

Indikatoren verwendet man in Form von wässrigen Lösungen, die man der zu untersuchenden Lösung beigibt oder als Indikatorpapiere, bei denen der Indikator auf einem Stück Papier aufgetragen ist, das kurz in die zu untersuchende Lösung getaucht wird. Letzteres ist vor allem bei Universalindikatoren praktisch.

# VII. Elektrochemie

## 1. Oxidationszahlen und Redoxreaktionen

### Definition und Beispiele für Oxidation und Reduktion

Der Begriff „Oxidation“ bedeutete ursprünglich „Reaktion mit Sauerstoff“. Oxidationen in diesem Sinne sind beispielsweise

- die Verbrennung von Schwefel  $S + O_2 \rightarrow SO_2$
- die Verbrennung von Kohlenstoff  $C + O_2 \rightarrow CO_2$
- die Verbrennung von Methan  $CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$
- oder auch die Verbrennung von Magnesium  $2 Mg + O_2 \rightarrow 2 MgO$ .

Da Sauerstoff stark elektronegativer ist, entstehen dabei immer Moleküle mit polaren Bindungen oder Ionenverbindungen. Bei Molekülen mit polaren Bindungen liegt dabei das negative Ende der Bindung immer auf der Seite des Sauerstoffs. (Einzige Ausnahme: Der Reaktionspartner ist Fluor, das einzige Element mit noch größerer Elektronegativität als Sauerstoff.) Man könnte daher auch sagen: Reagiert ein Stoff mit Sauerstoff, dann werden Elektronen von den Atomen dieses Stoffs weggezogen.

In der modernen Chemie hat man den Begriff der Oxidation verallgemeinert: Oxidationen sind Reaktionen, bei denen Elektronen weggezogen werden. Die dafür verantwortlichen Atome müssen keine Sauerstoffatome sein, sondern können auch andere Atome sein, deren Elektronegativität größer ist als die der Atome, von denen sie die die Elektronen weg ziehen. Alle oben genannten Beispiele von Oxidationen im alten Sinne sind auch im modernen, erweiterten Sinn Oxidationen. Andere Reaktionen, die im alten Sinne nicht als Oxidationen bezeichnet wurden, werden aber nun ebenfalls zu den Oxidationen gezählt. Beispiele:

- Die Reaktion von Magnesium mit Stickstoff  $3 Mg + N_2 \rightarrow Mg_3N_2$ .
- Die Reaktion von Wasserstoff mit Chlor  $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 HCl$ .

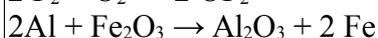
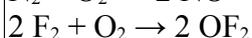
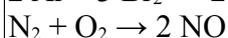
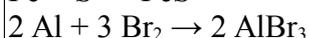
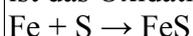
Kontrollfrage:

Welche Stoffe werden in den eben genannten Reaktionen oxidiert?

Ein Atom, das Elektronen in einer Reaktion abgeben muss, wird also oxidiert. Dabei muss ein anderes Atom diese Elektronen aufnehmen. Man sagt, dieses wird reduziert. Oxidation und Reduktion finden also immer gleichzeitig statt. Man spricht daher von Redoxreaktionen. Die beteiligten Atome nennt man „Redoxpaare“. Der Stoff, der die Atome mitbringt, die andere Atome oxidieren, wird „Oxidationsmittel“ genannt. Der Stoff, der die Atome mitbringt, die andere Atome reduzieren, wird „Reduktionsmittel“ genannt. Etwas verkürzt kann man also sagen: Da Oxidationsmittel oxidiert und wird dabei selbst reduziert, das Reduktionsmittel reduziert und wird dabei selbst oxidiert.

Kontrollfragen:

Geben Sie bei den folgenden Reaktionen an: Was wird oxidiert? Was wird reduziert? Welcher Stoff ist das Oxidationsmittel, welcher Stoff ist das Reduktionsmittel?



## Oxidationszahlen

Um einfacher und exakter mit Redoxreaktionen umzugehen, bedient man sich der Oxidationszahl. Eine Oxidationszahl kann jedem Atom zugeordnet werden. Dabei kann ein Atom in unterschiedlichen Verbindungen unterschiedliche Oxidationszahlen annehmen. Die Oxidationszahl wird meist als römische Zahl notiert, um Verwechslungen mit Ionenladungen, die als arabische Zahlen geschrieben werden, zu vermeiden.

Zur Bestimmung der Oxidationszahl geht man folgendermaßen vor:  
 Alle Verbindungen werden zur Bestimmung der Oxidationszahl als Ionenverbindungen betrachtet. Bindende Elektronenpaare werden dabei vollständig dem elektronegativeren Atom zugeschlagen. Ein bindendes Elektronenpaar zwischen zwei Atomen derselben Elektronegativität wird gleichmäßig zwischen den beiden Atomen aufgeteilt. Die sich ergebende theoretische Ionenladung der einzelnen Atome ist die Oxidationszahl.

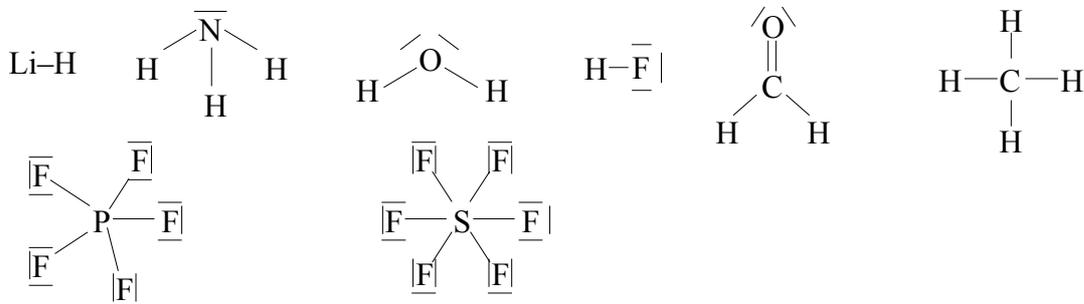
Beispiele:



Die Oxidationszahl von O in O<sub>2</sub> ist 0, da die bindenden Elektronen gleich aufgeteilt werden. Dasselbe gilt für N in N<sub>2</sub>. In CO<sub>2</sub> werden alle bindenden Elektronenpaare dem elektronegativeren Sauerstoff zugeschlagen. Damit haben beide O-Atome jeweils die Oxidationszahl –II und das Kohlenstoffatom die Oxidationszahl +IV. In HCN wird das bindende Elektronenpaar zwischen dem H- und dem C-Atom dem C-Atom zugeschlagen. Daher hat das H-Atom eine Oxidationszahl von +I. Die drei bindenden Elektronenpaare zwischen dem C- und dem N-Atom werden dem N-Atom zugeschlagen, für das sich daher eine Oxidationszahl von –III ergibt. Die Oxidationszahl des C-Atoms ist +II.

Kontrollfragen:

Bestimmen Sie die Oxidationszahlen aller Atome in den folgenden Molekülen:



Meistens kann man die Oxidationszahl schneller mit einigen einfachen Regeln bestimmen, die aber nicht immer funktionieren:

1. Atome in elementaren Stoffen haben immer die Oxidationszahl 0.
2. Bei einatomigen Ionen ist die Oxidationszahl gleich der Ionenladung.
3. Die Summe der Oxidationszahlen ergibt die Gesamtladung des Moleküls, also 0 bei neutralen Molekülen, die Ionenladung bei Molekülionen.
4. F tritt in Verbindung mit anderen Elementen immer in der Oxidationszahl –I auf, O meistens in der Oxidationszahl –II.
5. In Verbindungen mit Nichtmetallen tritt H meistens mit der Oxidationszahl +I auf, in Verbindungen mit Metallen mit –I.
6. Die Alkalimetalle treten mit der Oxidationszahl +I auf, die Erdalkalimetalle mit +II.

Kontrollfragen:

Bestimmen Sie die Oxidationszahlen aller Atome in den folgenden Verbindungen:

$\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{N}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

### Einrichten von Redoxgleichungen

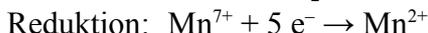
Für was das alles? Versuchen Sie einmal, die folgende Reaktionsgleichung einzurichten:

$x_1 \text{KMnO}_4 + x_2 \text{HCl} \rightarrow x_3 \text{MnCl}_2 + x_4 \text{Cl}_2 + x_5 \text{H}_2\text{O} + x_6 \text{KCl}$ . Vermutlich gelingt Ihnen das nur, indem Sie eine lineares Gleichungssystem lösen. Einfacher geht es, wenn Sie erfasst haben, dass es sich um eine Redoxreaktion handelt:

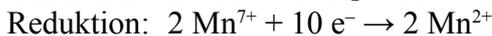
1. Finden Sie heraus, welche Elemente ihre Oxidationszahlen verändern und schreiben Sie diese darüber:



2. Formulieren Sie die Oxidation und die Reduktion:



3. Multiplizieren Sie die beiden Gleichungen aus Schritt 2 so, dass die Anzahl von in der Oxidation frei gesetzten Elektronen mit der Anzahl von in der Reduktion verbrauchten Elektronen übereinstimmt. In diesem Beispiel muss man die Oxidationsgleichung mit 5 und die Reduktionsgleichung mit 2 multiplizieren:



4. Damit sind die stöchiometrischen Faktoren  $x_1 = x_3 = 2$  und  $x_4 = 5$  klar:

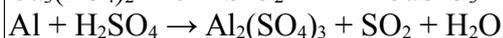
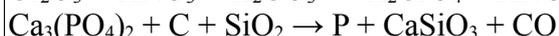
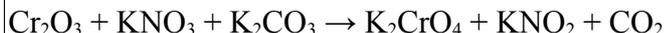


5. Die restlichen stöchiometrischen Faktoren können nun problemlos erkannt werden:



Kontrollfragen:

Bestimmen Sie, welche Atome in den folgenden Reaktionen oxidiert und reduziert werden, bestimmen Sie deren Oxidationszahlen und richten Sie die Reaktionsgleichungen ein:



### Redoxreaktionen in sauren und alkalischen Lösungen

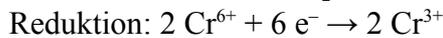
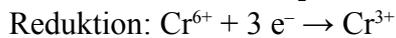
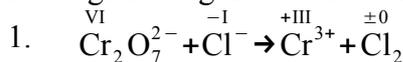
Exkurs: Saure und alkalische wässrige Lösungen (eine sehr kurze Kurzfassung für Unterrichtsgänge unter Auslassung von [Kapitel VI](#))

Wässrige Lösungen können sauer schmecken. Dafür sind Säuren verantwortlich. Saure Lösungen können durch alkalische Lösungen, auch Laugen genannt, neutralisiert werden. Das Gegenteil von sauer ist also alkalisch. Für den sauren Geschmack sind  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen verantwortlich. Diese kann man sich aus einem Proton  $\text{H}^+$  und einem Wassermolekül zusammengesetzt vorstellen. Oft schreibt man einfach  $\text{H}^+$  statt  $\text{H}_3\text{O}^+$ , denn die Anwesenheit von Wasser, das ein solches  $\text{H}^+$ -Teilchen umgibt, ist in einer wässrigen Lösung selbstverständlich. Eine saure Lösung ist somit eine Lösung, die mehr  $\text{H}^+$  enthält als neutrales Wasser. Alkalische Lösungen sind Lösungen, die weniger  $\text{H}^+$  enthalten als neutrales Wasser, weil Teilchen vorhanden sind, die mit  $\text{H}^+$  reagieren. In wässrigen Lösungen spielt dabei das  $\text{OH}^-$ -Ion eine wichtige Rolle. Es kann mit  $\text{H}^+$  zu Wasser reagieren:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ . Man kann für wässrige Lösungen daher auch sagen: Eine alkalische Lösung ist eine Lösung, die mehr  $\text{OH}^-$ -Ionen enthält als neutrales Wasser.

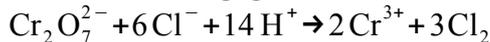
Oft laufen Redoxreaktionen in wässriger Lösung ab, wobei die meisten Reaktionen nicht gut in neutraler Lösung ablaufen, sondern in saurer oder alkalischer Lösung. In sauren wässrigen Lösungen befinden sich viele  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen, in alkalischen wässrigen Lösungen viele  $\text{OH}^-$ -Ionen. In saurer Lösung kann man zum Ausgleich der Ladung  $\text{H}^+$ -Ionen hinzufügen, so dass die Ladungsbilanz stimmt. Anschließend muss man meist noch  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle ergänzen, damit die Anzahl der H- und O-Atome stimmt.

### 1. Beispiel:

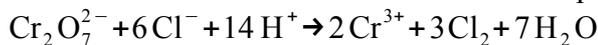
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  reagiert in wässriger, saurer Lösung mit  $\text{Cl}^-$  zu  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Cl}_2$ . Gesucht ist die Reaktionsgleichung. Die Schritte 1 bis 4 sind gleich wie im obigen Beispiel.



5. Jetzt muss die Ladung ausgeglichen werden: Links steht  $-8$ , rechts  $+6$ . In saurer Lösung wird durch  $\text{H}^+$  ausgeglichen. Man muss links  $14 \text{H}^+$  hinzufügen:

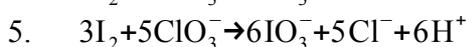
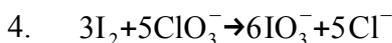
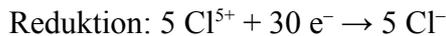
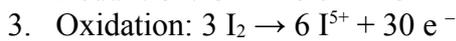
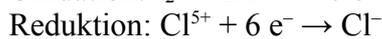
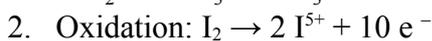


6. Nun gleicht man die Anzahl der Wasserstoffatome mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus, die Anzahl der Sauerstoffatome muss dann stimmen. Im Beispiel muss man rechts  $7 \text{H}_2\text{O}$  ergänzen:



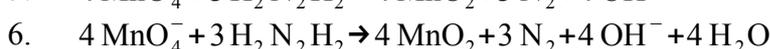
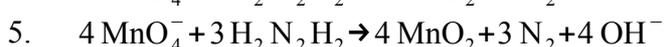
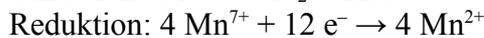
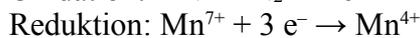
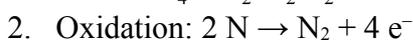
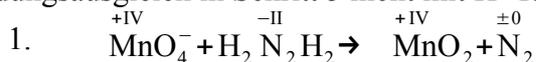
### 2. Beispiel:

Iod,  $\text{I}_2$ , reagiert in wässriger, saurer Lösung mit Chlorat,  $\text{ClO}_3^-$  zu  $\text{IO}_3^-$  und Chlorid,  $\text{Cl}^-$ .



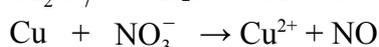
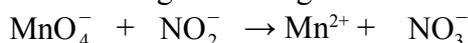
### 3. Beispiel:

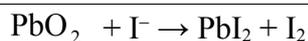
Permanganat,  $\text{MnO}_4^-$  reagiert in wässriger, alkalischer Lösung mit Hydrazin,  $\text{H}_2\text{N}_2\text{H}_2$ , zu Braunstein,  $\text{MnO}_2$  und Stickstoff,  $\text{N}_2$ . Bei Reaktionen in alkalischer Lösung wird der Ladungsausgleich in Schritt 5 nicht mit  $\text{H}^+$ -Ionen, sondern mit  $\text{OH}^-$ -Ionen erreicht.



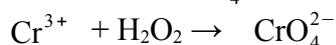
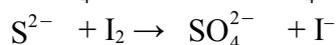
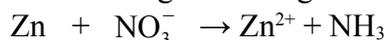
#### Kontrollfragen:

Vervollständigen Sie folgende Redoxreaktionen, die in saurer, wässriger Lösung ablaufen:





Vervollständigen Sie folgende Redoxreaktionen, die in alkalischer, wässriger Lösung ablaufen:



## Disproportionierung und Komproportionierung

Es gibt Stoffe, die in einer Reaktion gleichzeitig als Oxidationsmittel und als Reduktionsmittel auftreten und dabei unter Bildung verschiedener Produkte gleichzeitig oxidiert und reduziert werden. Ein Beispiel ist die Reaktion von Chlor in alkalischer Lösung:

$\text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O}$ . Chlor hat hier auf der Eduktseite die Oxidationszahl 0, taucht aber auf der Produktseite in den Oxidationszahlen  $-I$  und  $+I$  auf. Eine solche Reaktion nennt man eine Disproportionierung. Man sagt, in obiger Reaktion disproportioniert Chlor. Das Gegenstück zu einer Disproportionierung ist die Komproportionierung: Hier reagieren zwei Verbindungen, die dasselbe Element in verschiedenen Oxidationszahlen eingebaut haben, zu einer Verbindung, in der dann dieses Element in einer Oxidationszahl mit einem Zwischenwert auftaucht. Ein Beispiel ist die Reaktion von Permanganat,  $\text{MnO}_4^-$ , mit  $\text{Mn}^{2+}$  zu Braunstein,  $\text{MnO}_2$ , in alkalischer Lösung:

$2 \text{MnO}_4^- + 3 \text{Mn}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightarrow 5 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Im Permanganat besitzt Mangan die Oxidationszahl  $+VII$ , in  $\text{Mn}^{2+}$  die Oxidationszahl  $+II$ , im Produkt  $\text{MnO}_2$  dann  $+V$ .

Kontrollfragen:

Formulieren Sie die folgenden Reaktionsgleichungen. Geben Sie an, ob es sich um eine Disproportionierung oder eine Komproportionierung handelt.

Brom reagiert in alkalischer, wässriger Lösung zu Bromid und Bromat,  $\text{BrO}_3^-$ .

Manganat,  $\text{MnO}_4^{2-}$ , reagiert in saurer, wässriger Lösung zu Permanganat und Braunstein.

Stickstoffmonoxid,  $\text{NO}$ , reagiert in saurer, wässriger Lösung mit Nitrat zu Distickstofftetraoxid,  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

## 2. Elektrolyse und Faradaysche Gesetze

### Wichtige Größen der Elektrizität

Elektrische Ladung wird mit dem Formelzeichen  $Q$  bezeichnet und wird in der Einheit  $C$ , Coulomb, nach [Charles Augustin de Coulomb](#), bezeichnet. Bewegen sich geladene Teilchen, so fließt ein elektrischer Strom. Die elektrische Stromstärke ist die Ladung, die in einer bestimmten Zeit durch eine Fläche, z.B. den Querschnitt eines Drahts, hindurch fließt. Sie wird mit dem Formelzeichen  $I$  bezeichnet und trägt die Einheit Ampère,  $A$ , nach [André-Marie Ampère](#). Es gilt also  $I = Q/t$ . Für die Einheit  $1 A$  gilt demnach  $1 A = 1 C/s$ , in Worten: Ein Ampère ist die Stromstärke, bei der ein Coulomb Ladung innerhalb einer Sekunde fließt. Ein Elektron besitzt eine negative Elementarladung,  $-e$ , eine Proton eine positive Elementarladung,  $+e$ . Es gilt  $1 e = 1,602 \cdot 10^{-19} C$ . Die Stromrichtung ist die Richtung, in der sich positiv geladene Teilchen bewegen bzw. wenn die bewegten Teilchen negativ geladen sind, die Gegenrichtung der Bewegung dieser Teilchen. Die Elektrische Spannung, Formelzeichen  $U$ , kann man sich als den Druck vorstellen, der geladene Teilchen in Bewegung setzt, so dass ein Strom fließt. Die elektrische Spannung wird in der Einheit Volt,  $V$ , gemessen, benannt nach [Alessandro Volta](#). Statt „Spannung“ wird oft der eigentlich allgemeinere Begriff „Potential“ benutzt.

## Exkurs: Weitere wichtige Größen der Elektrizität

Fließt eine Ladung von 1 C entlang einem Spannungsgefälle von 1 V, so wird eine Arbeit von 1 J (**Joule**) verrichtet. Es gilt also  $W = U \cdot Q$ . Da Leistung P Arbeit pro Zeit ist, gilt auch, dass ein Strom der Stärke 1 A, der ein Spannungsgefälle von 1 V entlang fließt, eine Leistung von 1 W (Watt) hat.

Je höher die Spannung U, desto höher der Strom I. Die beiden Größen sind proportional zueinander,  $I \propto U$ . Durch eine Konstante  $1/R$  wird aus der Proportionalität eine Gleichung:  $I = U/R$ . Dabei nennt man R den Widerstand, gemessen in der Einheit  $\Omega$  (Ohm), nach **Georg Simon Ohm**. Den Zusammenhang  $I = U/R$  nennt man „Ohmsches Gesetz“.

Geladene Teilchen, die sich bewegen und somit einen Strom erzeugen, sind oft Elektronen, insbesondere in metallischen Leitern, oder Ionen in einer Lösung oder Schmelze. Stoffe, die in Lösung oder in der Schmelze in Ionenleitung ermöglichen, nennt man Elektrolyte.

## Elektrolyse

Die Elektrolyse ist ein Vorgang, bei dem durch elektrische Energie eine chemische Reaktion in Gang gesetzt wird. Es handelt sich dabei um Redoxreaktionen, denn durch das Anlegen einer elektrischen Spannung werden am Minuspol Elektronen zugeführt und somit eine Reduktion durchgeführt, am Pluspol werden Elektronen entzogen und somit eine Oxidation durchgeführt. Dabei tauchen elektrische Kontakte in eine Lösung oder Schmelze eines Elektrolyten. Die elektrischen Kontakte nennt man Elektroden. Die Elektrode, an der die Reduktion stattfindet, nennt man Kathode, die Elektrode, an der die Oxidation stattfindet, nennt man Anode. Bei der Elektrolyse ist damit der Minuspol die Kathode, der Pluspol die Anode.

Beispiel: Eine wässrige Lösung von Kupfersulfat,  $\text{CuSO}_4$ , enthält die Ionen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ . An der Kathode wird  $\text{Cu}^{2+}$  reduziert:  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$ . An der Anode wird nicht  $\text{SO}_4^{2-}$  oxidiert, denn dies ist nur schwer möglich. Statt dessen wird der Sauerstoff in Wasser zu  $\text{O}_2$  oxidiert:  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 e^-$ . Insgesamt erhält man die Reaktion  $2 \text{Cu}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Cu} + \text{O}_2 + 4 \text{H}^+$ . Diese Reaktion würde ohne das Zuführen elektrischer Energie durch die Elektrolyse nicht ablaufen.

## Faradaysche Gesetze

Welche Masse eines Stoffs, z.B. Kupfer im obigen Beispiel, kann durch Elektrolyse abgeschieden werden? Antwort darauf geben die Faradayschen Gesetze.

**Michael Faraday** fand 1834 heraus, dass die Masse des in einer Elektrolyse abgeschiedenen Stoffs proportional zur Ladung ist, die durch den Elektrolyten geflossen ist. Es gilt also  $m \propto Q$ . Da  $Q = It$ , kann man auch schreiben  $m \propto It$ . Dieser Zusammenhang wird als 1. Faradaysches Gesetz bezeichnet. Weiter stellte Faraday fest, dass die abgeschiedene Masse proportional zur molaren Masse des abgeschiedenen Elements ist und umgekehrt proportional zur Wertigkeit der Ionen, heute würde man sagen zu deren Ladungszahl z. Als Formel also:  $m \propto M$  und  $m \propto 1/z$ , oder zusammengefasst  $m \propto M/z$ . Diese Zusammenhänge werden als 2. Faradaysches Gesetz bezeichnet. Fass man die beiden Faradayschen Gesetze zusammen, so erhält man  $m \propto MIt/z$ . Aus einer Proportionalität erhält man eine Gleichung durch Einführung einer Proportionalitätskonstante c: Es gilt  $m = cMIIt/z$ . Ersetzt man die Proportionalitätskonstante c durch  $c = 1/F$ , bekommt man

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$
. Dabei muss die Konstante F die Dimension  $\text{C/mol} = \text{A} \cdot \text{s/mol}$  besitzen. Sie besitzt den Wert 96485 C/mol.

Aus heutiger Sicht lassen sich die Gleichung und der Wert von F aus theoretischen Erwägungen herleiten: Zunächst gilt  $m = M \cdot n$ . Die Stoffmenge n von einer bestimmten Menge Ionen kann man aber an ihrer Ladung messen: Einfach geladene Ionen besitzen die Ladung  $N_A \cdot e$  pro Stoffmenge. Es gilt also:  $n = \frac{Q}{e \cdot N_A}$ . Um den Faktor z mehrfach geladene Ionen besitzen die Ladung  $N_A \cdot e \cdot z$ . Für

Ionen mit der Ladungszahl  $z$  gilt also  $n = \frac{Q}{z \cdot e \cdot N_A}$ , eingesetzt in  $m = M \cdot n$  erhält man

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot e \cdot N_A} = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot e \cdot N_A}$$

Vergleicht man dies mit der obigen Formel, so sieht man, dass für die Faraday-Konstante gilt  $F = e \cdot N_A$ .

### 3. Galvanische Zellen

#### Aufbau einer galvanischen Zelle

Löst man Kupfersulfat,  $\text{CuSO}_4$  in Wasser, so liegen in der Lösung Kupferionen,  $\text{Cu}^{2+}$  und Sulfationen,  $\text{SO}_4^{2-}$  vor. Wirft man ein Stück Zink,  $\text{Zn}$ , in eine Lösung von Kupfersulfat, so wird das Zinkstück mit Kupfer überzogen. Es läuft folgende Reaktion ab:

$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ . Zink geht dabei als Zinkionen in Lösung.

Elektronen wandern von Zn-Atomen zu  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen. Dies kann man nutzen, um einen elektrischen Strom fließen zu lassen. Dafür muss man das Stück Zink räumlich von der Kupfersulfatlösung trennen,

diese müssen aber elektrisch leitend verbunden sein. Eine Möglichkeit könnte so aussehen: Eine Zink-Elektrode taucht in eine Lösung von Zinksulfat,  $\text{ZnSO}_4$  und eine Kupferelektrode in eine Lösung von Kupfersulfat. Die beiden Lösungen sind durch eine poröse Wand getrennt, die eine Vermischung der Lösungen verhindert (Abbildung 49). An der Zink-Elektrode (Anode) gehen Zn-Atome als  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen in Lösung:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$ . Die in der Elektrode übrig gebliebenen Elektronen wandern über die Leitung zur Kupferelektrode (Kathode) und entladen dort Kupferionen aus der Lösung:  $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}$ . Ein solcher Aufbau heißt „galvanische Zelle“. Der Name leitet sich ab von dem italienischen Forscher [Luigi Galvani](#), der grundlegende Forschungen betrieb, die später zur Erfindung der galvanischen Zellen führten. Eine galvanische Zelle wird in

Kurzform notiert, indem man die beteiligten Stoffe aufzählt und an jeder Grenze einen senkrechten Strich notiert. Die Aggregatzustände werden in Klammern notiert, wobei s (solidus) für fest, l (liquidus) für flüssig und g (gasus) für gasförmig steht. Oft kommen Stoffe in wässriger Lösung vor, was dann als aq (aqua) geschrieben wird. Die abgebildete Zelle wird also notiert als  $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})|\text{Cu}^{2+}(\text{aq})|\text{Cu(s)}$ . Die galvanische Zelle mit einem Zn/ $\text{Zn}^{2+}$ -System und einem Cu/ $\text{Cu}^{2+}$ -System nennt man Daniell-Element, nach [John Frederic Daniell](#). Ein Teilsystem aus Elektrode und Salzlösung nennt man Halbzelle.

Die beiden Halbzellen müssen nicht mit einer porösen Wand miteinander verbunden sein. Sie können auch räumlich getrennt werden und der elektrische Kontakt kann durch eine Salzbrücke hergestellt werden. Eine Salzbrücke kann ein mit einer Lösung einer Ionenverbindung gefülltes

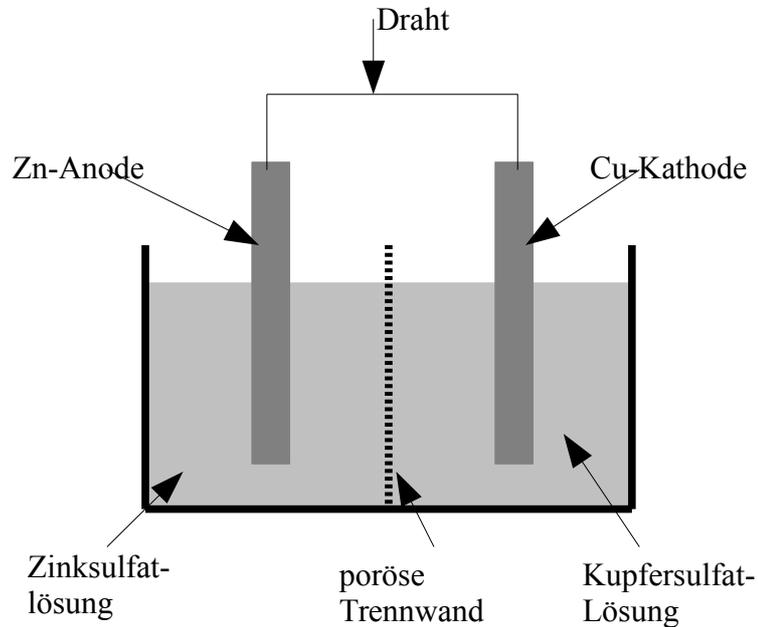


Abbildung 49: Galvanische Zelle

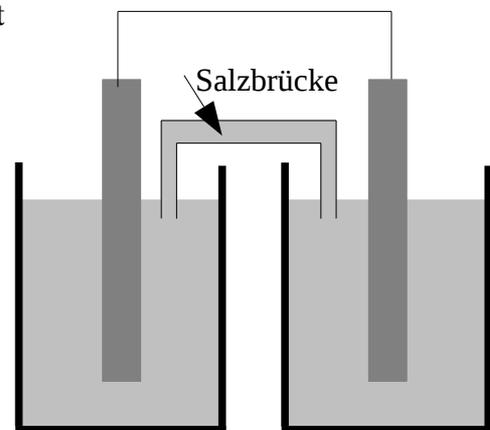


Abbildung 50: Galvanische Zelle mit Salzbrücke

Rohr sein (Abbildung 50) oder auch, einfacher zu bauen, ein mit einer Lösung einer Ionenverbindung getränktes Papier. In der symbolischen Schreibweise wird eine Salzbrücke als Doppelstrich, ||, notiert. Die galvanische Zelle in Abbildung 50 würde also, wenn wieder das  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  und das  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  zum Einsatz kommen, so notiert werden:  $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})||\text{Cu}^{2+}(\text{aq})|\text{Cu(s)}$ .

### Galvanische Zellen im Alltag

Der Strom in der Leitung kann dafür genutzt werden, elektrische Leistung zu erbringen, z.B. könnte man ein Lämpchen in die Leitung setzen, das dann leuchtet. (Abbildung 51). Das bedeutet, galvanische Zellen können als „mobile Kraftwerke“ benutzt werden, die elektrische Energie liefern. Man bezeichnet so genutzte galvanische Zellen kurz als „Zellen“. Hintereinander geschaltete galvanische Zellen, die in ein gemeinsames Gehäuse eingebaut sind, nennt man „Batterien“.

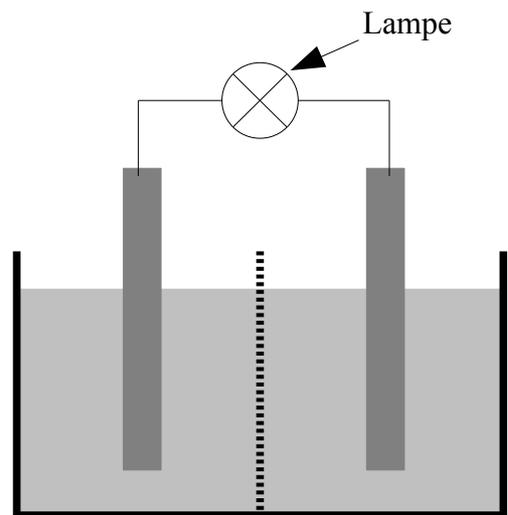


Abbildung 51: Galvanische Zelle mit Verbraucher

Umgangssprachlich ist es üblich, immer von „Batterien“ zu sprechen, auch wenn nur eine einzelne Zelle vorliegt. Eine Zelle wird als „leer“ bezeichnet, wenn sie keine elektrische Energie mehr liefern kann, weil eines der Edukte verbraucht ist. Im Beispiel wäre das der Fall, wenn entweder alles Zink als  $\text{Zn}^{2+}$  in Lösung gegangen ist oder alles  $\text{Cu}^{2+}$  in Kupfer umgewandelt ist.

Bei manchen galvanischen Zellen kann man nach der „Entladung“, also dem Verbrauch von elektrischer Energie, durch das Anlegen einer äußeren Spannung die abgelaufene chemische Reaktion wieder rückgängig machen. Man führt also eine Elektrolyse durch. Danach kann die Zelle wieder elektrische Energie liefern. Solche Zellen und Zusammenschaltungen solcher Zellen nennt man Akkumulatoren oder kurz Akkus oder „aufladbare Batterien“.

#### Kontrollfragen:

Bei einer galvanischen Zelle ist die Anode die Elektrode, an der das negative Potential auftritt. Sie ist der Minus-Pol. Die Kathode ist der Plus-Pol. Wie heißen bei der Elektrolyse jeweils die Elektroden, an die die negative bzw. positive Spannung angelegt wird?

Warum spricht man bei einem Akku besser von „Plus-Pol“ und „Minus-Pol“ als von „Kathode“ und „Anode“?

### Elektrodenmaterial und Elektrolyt

Die Kathode in der in Abbildung 49 und 50 dargestellten galvanischen Zelle besteht aus Kupfer. In der Reaktionsgleichung  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  tritt Kupfer, Cu, nicht als Edukt auf. Dies bedeutet, dass die Elektrode nicht aus Kupfer bestehen muss. Die galvanische Zelle funktioniert genauso, wenn man eine Kathode aus Gold benutzt. Allerdings ist das Material nicht beliebig: Das Elektrodenmaterial muss elektrisch leitend sein und ist daher meistens ein Metall. Es darf kein Material sein, das mit den  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in der Lösung reagiert. Würde man z.B. eine Zink-Elektrode benutzen, dann würde die Reaktion  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  direkt an der Zn-Elektrode stattfinden und es würde kein Strom durch die äußere Leitung fließen.

In der Reaktionsgleichung  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  tritt  $\text{Zn}^{2+}$  nicht als Edukt auf. Daher müssen zu Beginn keine  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen vorliegen. Die Zn-Anode muss aber in eine elektrisch leitende Flüssigkeit tauchen, also in eine Lösung oder Schmelze einer Ionenverbindung. Eine solche Flüssigkeit nennt man Elektrolyt. Statt einer  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung kann man auch beispielsweise eine NaCl-Lösung benutzen. Die Lösung darf aber keine Ionen enthalten, die direkt mit dem Zink reagieren. Würde man beispielsweise eine  $\text{CuSO}_4$ -Lösung verwenden, dann würde die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen aus der Lösung mit dem Zink der Elektrode reagieren und es würde kein Strom durch die äußere Leitung fließen.

## Die elektrochemische Spannungsreihe

Welche Spannung liefert eine galvanische Zelle? Die Spannung einer galvanischen Zelle ist abhängig von der Art der beteiligten Stoffe. So hat ein Daniell-Element  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$  eine andere Spannung als eine Zelle  $\text{Zn}(\text{s})|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})||\text{Ag}^+(\text{aq})|\text{Ag}(\text{s})$  bei sonst gleichen Bedingungen. Die Spannung ist außerdem abhängig von der Konzentration der Ionen in der Lösung und von der Temperatur. Im Folgenden soll zunächst der Einfluss der beteiligten Stoffe untersucht werden. Daher werden die Einflüsse von Konzentrationen und Temperatur ausgeschaltet, indem diese Größen konstant gehalten werden. Üblicherweise setzt man dafür alle Ionenkonzentrationen auf 1,0 mol/L und die Temperatur auf 25°C. Die Spannung einer galvanischen Zelle ist außerdem davon abhängig, wie groß der Strom ist und damit vom Widerstand in der äußeren Leitung. Eine kurzgeschlossene galvanische Zelle, d.h. eine Zelle, bei der Anode und Kathode durch einen Draht verbunden sind, (z.B. wie in Abbildungen 49 und 50) hat keine Spannung. Eine Zelle wie in Abbildung 51 mit einem Verbraucher, der einen elektrischen Widerstand besitzt, hat eine von Null verschiedene Spannung. Die Spannung wird am größten, wenn der Widerstand unendlich wird, also Kathode und Anode nicht miteinander verbunden sind und die Spannung mit einem perfekten Voltmeter gemessen wird, über das kein Strom fließt. Diese maximal mögliche Spannung einer galvanischen Zelle nennt man elektromotorische Kraft, kurz EMK. Beachten Sie, dass die EMK keine Kraft sondern eine Spannung ist! Der Begriff „elektromotorische Kraft“ ist sehr unglücklich gewählt. Die EMK bei Standardbedingungen wird mit  $\text{EMK}^0$  bezeichnet.

Es gilt

$$\text{EMK}^0(\text{Zn}(\text{s})|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})||\text{Cu}^{2+}(\text{aq})|\text{Cu}(\text{s})) = 1,10 \text{ V.}$$

$$\text{EMK}^0(\text{Zn}(\text{s})|\text{Zn}^{2+}(\text{aq})||\text{Ag}^+(\text{aq})|\text{Ag}(\text{s})) = 1,56 \text{ V.}$$

$$\text{EMK}^0(\text{Cu}(\text{s})|\text{Cu}^{2+}(\text{aq})||\text{Ag}^+(\text{aq})|\text{Ag}(\text{s})) = 0,46 \text{ V.}$$

Man kann erkennen, dass die EMK additiv ist: Das Zn-Cu-System liefert eine  $\text{EMK}^0$  von 1,10 V, das Cu-Ag-System eine  $\text{EMK}^0$  von 0,46 V. Damit lässt sich errechnen, dass das Zn-Ag-System eine  $\text{EMK}^0$  von  $1,10 \text{ V} + 0,46 \text{ V} = 1,56 \text{ Volt}$  besitzt. Dadurch muss man die  $\text{EMK}^0$  nicht für jede Kombination von Halbzellen angeben, sondern immer nur für eine Kombination, die  $\text{EMK}^0$  für andere Kombinationen von Halbzellen kann man dann errechnen. Als Referenzelektrode, deren Standard-Potential  $E^0$  man willkürlich auf 0 V gelegt hat und im Vergleich zu der man alle anderen  $E^0$  angibt, ist die Standard-Wasserstoffelektrode. An ihr läuft die Reaktion  $\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$  (oder umgekehrt) ab. Dabei wird eine Platinelektrode mit gasförmigen Wasserstoff umspült. Diese Halbzelle wird folgendermaßen notiert:  $\text{Pt}(\text{s})|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})$ . Bei der Standard-Wasserstoffelektrode muss die Konzentration von  $\text{H}^+$ -Ionen in der Lösung 1,0 mol/L betragen und der Druck des Wasserstoffgases an der Platinelektrode muss 1013 hPa betragen. In Tabelle 13 sind einige  $\text{EMK}^0$  angegeben.

System	Reduktions-Halbreaktion	E <sup>0</sup> in V
F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub> (g) + 2 e <sup>-</sup> → 2 F <sup>-</sup> (aq)	+2,87
Au <sup>+</sup> /Au	Au <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Au(s)	+1,69
Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> (g) + 2 e <sup>-</sup> → 2 Cl <sup>-</sup> (aq)	+1,36
Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> (l) + 2 e <sup>-</sup> → 2 Br <sup>-</sup> (aq)	+1,09
Ag/Ag <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Ag(s)	+0,80
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Fe <sup>2+</sup> (aq)	+0,77
I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> (s) + 2 e <sup>-</sup> → 2 I <sup>-</sup> (aq)	+0,54
Cu <sup>+</sup> /Cu	Cu <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Cu(s)	+0,52
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> (aq) + 2 e <sup>-</sup> → Cu(s)	+0,34
Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Cu <sup>+</sup> (aq)	+0,15
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	2 H <sup>+</sup> (aq) + 2 e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> (g)	0,0 (per Definition)
Fe <sup>3+</sup> /Fe	Fe <sup>3+</sup> (aq) + 3 e <sup>-</sup> → Fe(s)	-0,04
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> (aq) + 2 e <sup>-</sup> → Pb(s)	-0,13
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> (aq) + 2 e <sup>-</sup> → Sn(s)	-0,14
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> (aq) + 2 e <sup>-</sup> → Fe(s)	-0,44
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> (aq) + 2 e <sup>-</sup> → Zn(s)	-0,76
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> (aq) + 3 e <sup>-</sup> → 3 Al(s)	-1,66
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> (aq) + 2 e <sup>-</sup> → Mg(s)	-2,36
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> (aq) + e <sup>-</sup> → Na(s)	-2,71
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → K	-2,93
Li <sup>+</sup> /Li	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → Li	-3,05

Tabelle 13: Standardpotentiale

Kontrollfragen:

Berechnen Sie die EMK der folgenden galvanischen Zellen, wenn alle Konzentrationen 1,0 mol/L und alle Gasdrucke 1013 hPa betragen und die Temperatur 25°C beträgt.

- Pt(s)|H<sub>2</sub>(g)|H<sup>+</sup>(aq)||Cu<sup>+</sup>(aq)|Cu(s)
- Zn(s)|Zn<sup>2+</sup>(aq)||H<sub>2</sub>(g)|H<sup>+</sup>(aq)|Pt(s)
- Cu(s)|Cu<sup>2+</sup>(aq)||Au<sup>+</sup>(aq)|Au(s)
- Sn(s)|Sn<sup>2+</sup>(aq)||Cu<sup>+</sup>(aq)|Cu(s)
- Al(s)|Al<sup>3+</sup>(aq)||Ag<sup>+</sup>(aq)|Ag(s)

Ordnet man die Redoxpaare wie in Tabelle 13 nach E<sup>0</sup>, so nennt man diese geordnete Liste die „elektrochemische Spannungsreihe“. Man kann mit ihr vorhersagen, ob eine Reaktion spontan abläuft oder nicht. „Spontan“ heißt ohne Zuführung elektrischer Energie, d.h. ohne Elektrolyse. Eine oxidierte Form, die in der elektrochemischen Spannungsreihe weit oben steht, ist ein besseres Oxidationsmittel als eine oxidierte Form, die weiter unten steht. Beispielsweise ist F<sub>2</sub>(g) ein sehr starkes Oxidationsmittel. Au<sup>+</sup>(aq) ist ebenfalls ein starkes Oxidationsmittel, aber nicht ganz so stark wie F<sub>2</sub>(g). Na<sup>+</sup> ist ein sehr schwaches Oxidationsmittel. Umgekehrt gilt: Eine reduzierte Form, die in der Spannungsreihe weit oben steht, ist ein schwächeres Reduktionsmittel, als eine reduzierte

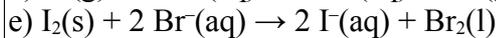
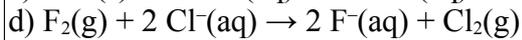
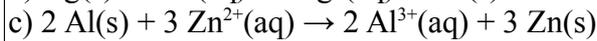
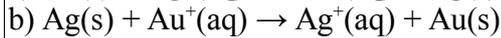
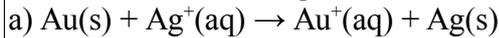
Form, die weiter unten steht. Z.B. ist  $F^-(aq)$  ein extrem schwaches Reduktionsmittel,  $Au(s)$  ist ein nur wenig besseres Reduktionsmittel, dagegen ist  $Li(s)$  ein sehr starkes Reduktionsmittel.

$Cu^{2+}(aq)$  und  $Zn(s)$  können spontan zu  $Cu(s)$  und  $Zn^{2+}(aq)$  reagieren, weil das  $Cu^{2+}/Cu$ -System, in der elektrochemischen Spannungsreihe höher steht als das  $Zn^{2+}/Zn$ -System. Man kann sagen,  $Cu^{2+}(aq)$  ist ein besseres Oxidationsmittel als  $Zn^{2+}$ . Daher kann  $Cu^{2+}$  das  $Zn$  zu  $Zn^{2+}$  oxidieren, das entstandene  $Zn^{2+}$  aber nicht das  $Cu$  oxidieren. Dagegen reagieren  $Cu^{2+}$  und  $Ag$  nicht miteinander, da das  $Cu^{2+}/Cu$  unter dem  $Ag^+/Ag$ -System steht:



Kontrollfragen:

Bestimmen Sie, ob folgende Reaktionen spontan ablaufen können:



Die Reaktion  $2 Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$  könnte man auch schreiben als

$Cu^+(aq) + Cu^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + Cu(s)$ . Nun muss man die Systeme  $Cu^+/Cu$  und  $Cu^{2+}/Cu^+$  vergleichen: Das erstere steht mit +0,52 V höher als das zweite mit +0,15V. Also läuft die Reaktion spontan ab. Das bedeutet, dass  $Cu^+$  in wässriger Lösung immer nur in kleinen Konzentrationen vorkommen kann, der größte Teil disproportioniert in  $Cu$  und  $Cu^{2+}$ .

Kontrollfrage:

Kann  $Fe^{2+}$  in wässriger Lösung existieren, oder disproportioniert es größtenteils in  $Fe^{3+}$  und  $Fe$ ?

## Die Nernst-Gleichung

Aus den Standardpotentialen lassen sich nur EMK bei 25°C und Konzentrationen von 1,0 mol/L und Gasdrucken von 1013hPa berechnen. Diese Einschränkung kann man mit der [Nernst-Gleichung](#) überwinden. Die Herleitung der Nernst-Gleichung erfordert Kenntnisse der Thermodynamik und

soll daher hier unterbleiben. Die Nernst-Gleichung lautet:  $E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$  Dabei ist R die

[allgemeine Gaskonstante](#), T die absolute Temperatur, z die Ladungszahl und F die Faraday-Konstante. Q ist der Reaktionsquotient. Beim Reaktionsquotienten stehen im Zähler die Reduzierte Form der betrachteten Spezies, im Nenner die oxidierte Form der betrachteten Spezies. Bei gelösten Stoffen wird dabei die Konzentration dividiert durch 1,0 mol/L eingesetzt, bei Gasen der Druck dividiert durch 1013 hPa. Diese Werte, durch die dividiert wird, sind die genau die Werte, welche in die Berechnung von  $E^0$  eingehen. Feststoffe werden mit der Zahl „1“ eingesetzt.

Beispiel: Wie groß ist E einer Halbzelle  $Zn(s)|Zn^{2+}(aq)$  bei einer  $Zn^{2+}$ -Konzentration von 0,15 mol/L

bei 10°C? Es ist  $E^0 = -0,76 V$ ,  $R = 8,31 \frac{Pa \cdot m^3}{mol \cdot K}$ ,  $T = 283K$ ,  $z = 2$  und  $F = 964865 C/mol$ . Für Q

gilt: In den Zähler geht der Feststoff Zn ein, in den Nenner die Konzentration von  $Zn^{2+}$ , dividiert

durch 1,0 mol/L, also 0,15. Somit gilt:  $E = -0,76 V - \frac{8,31 \frac{Pa \cdot m^3}{mol \cdot K} \cdot 283 K}{2 \cdot 96485 \frac{C}{mol}} \cdot \ln \frac{1}{0,15} = 0,81 V$ . Ist

man nicht an der Temperaturabhängigkeit interessiert, dann kann man die Größe  $RT/F$  für  $T = 298 K$  ausrechnen und fest einsetzen. Rechnet man außerdem vom natürlichen Logarithmus  $\ln$  in den dekadischen Logarithmus  $\lg$  (auf dem Taschenrechner meistens „log“!) um, so erhält man die etwas

einfachere Gleichung  $E = E^0 - \frac{0,059 \text{ V}}{z} \ln Q$ . Dazu ein weiteres Beispiel: Wie groß ist E einer Halbzelle  $\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})$  bei einer  $\text{H}^+$ -Konzentration von 0,20 mol/L und  $p(\text{H}_2) = 700 \text{ hPa}$  bei  $25^\circ\text{C}$ ?

$$\text{Es gilt: } E = 0,0 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{1} \cdot \lg \frac{\frac{700 \text{ hPa}}{1013 \text{ hPa}}}{0,20} = -0,032 \text{ V}$$

Welche EMK hätte die Zelle  $\text{Pt}(\text{s})|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})||\text{Cu}^{2+}(\text{aq})|\text{Cu}(\text{s})$  bei  $25^\circ\text{C}$ ,  $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,050 \text{ mol/L}$  und  $p(\text{H}_2) = 700 \text{ hPa}$ ? Das Potential der Wasserstoffhalbzelle bei diesen Bedingungen wurde bereits zu  $-0,032 \text{ V}$  bestimmt. Für die andere Halbzelle ergibt sich  $E = 0,34 \text{ V} - \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{1}{0,050} = +0,30 \text{ V}$ .

Für die EMK der galvanischen Zelle aus diesen beiden Halbzellen gilt dann  $\text{EMK} = 0,30 \text{ V} - (-0,032 \text{ V}) \approx 0,33 \text{ V}$ .

## Überspannung

Möchte man Reaktionen durchführen, die gemäß der elektrochemischen Spannungsreihe nicht spontan ablaufen, dann muss man diese Reaktion durch Anlegen einer elektrischen Spannung „erzwingen“. Dies ist die Elektrolyse, die in [Abschnitt 2](#) bereits besprochen wurde. Aus den Potentialen in Tabelle 13 kann man die für die Elektrolyse mindestens erforderliche Spannung berechnen. Liegen keine Standardkonzentrationen vor, braucht man dazu auch die Nernst-Gleichung. Die in der Praxis benötigten Spannungen sind aber deutlich höher. Diese zusätzlich nötige Spannung nennt man Überspannung. Der Wert der Überspannung hängt nicht nur vom betrachteten Redox-System ab, sondern auch vom Elektrodenmaterial und der Stromdichte und ist daher nur schwer berechenbar. Außerdem muss der elektrische Widerstand der Elektrolysezelle berücksichtigt werden. Elektrolysiert man Gemische, so kann man ohne die Kenntnis der Überspannungen der verschiedenen möglichen Elektrodenreaktionen nicht berechnen, welche Reaktionen tatsächlich ablaufen werden. Beispiel: Elektrolysiert man eine wässrige NaCl-Lösung der Konzentration 1,0 mol/L, so scheidet sich an der Kathode Wasserstoff ab gemäß  $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ . Die Reaktion  $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}(\text{s})$  läuft nicht ab, da  $\text{Na}^+$  viel schwerer zu reduzieren ist als  $\text{H}^+$ . An der Anode müsste die Reaktion  $2 \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$  ablaufen. Tatsächlich ist aber meistens die Überspannung von dieser Reaktion so groß, dass statt dessen die Reaktion  $2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$  abläuft.

# Anhang

## Einheitenvorsätze

Vorsilbe	Abkürzung	Bedeutung
yocto	y	$10^{-24}$
zepto	z	$10^{-21}$
atto	a	$10^{-18}$
femto	f	$10^{-15}$
pico	p	$10^{-12}$
nano	n	$10^{-9}$
mikro	$\mu$	$10^{-6}$
milli	m	$10^{-3}$
zenti	c	$10^{-2}$
dezi	d	$10^{-1}$
deka	da	$10^1$
hekto	h	$10^2$
kilo	k	$10^3$
mega	M	$10^6$
giga	G	$10^9$
tera	T	$10^{12}$
peta	P	$10^{15}$
exa	E	$10^{18}$
zetta	Z	$10^{21}$
yotta	Y	$10^{24}$

*Tabelle 14: Einheitenvorsätze*

Siehe auch [\[3\]](#).

Die Einheitenvorsätze zwischen „pico“ und „tera“, ihre jeweilige Abkürzung und ihre jeweilige Bedeutung sollte man auswendig können, da sie einem in den Natur- und Ingenieurwissenschaften ständig begegnen.

## Griechisches Alphabet

Name	Kleinbuchstabe	Großbuchstabe
Alpha	α	A
Beta	β	B
Gamma	γ	Γ
Delta	δ	Δ
Epsilon	ε	E
Zeta	ζ	Z
Eta	η	H
Theta	θ	Θ
Jota	ι	I
Kappa	κ	K
Lambda	λ	Λ
My	μ	M
Ny	ν	N
Xi	ξ	Ξ
Omikron	ο	O
Pi	π	Π
Rho	ρ	P
Sigma	σ	Σ
Tau	τ	T
Ypsilon	υ	Υ
Phi	φ	Φ
Chi	χ	X
Psi	ψ	Ψ
Omega	ω	Ω

*Tabelle 15: Griechisches Alphabet*

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aggregatzustände und ihre Übergänge.....	5
Abbildung 2: Ein Messzylinder.....	8
Abbildung 3: Energiediagramme.....	12
Abbildung 4: Schema des Rutherfordversuchs.....	14
Abbildung 5: Ein Atom im Rutherfordmodell.....	15
Abbildung 6: Vorgänge beim Rutherfordversuch.....	15
Abbildung 7: Zwei Lithiumisotope.....	17
Abbildung 8: Ein Ion.....	18
Abbildung 9: Volumen-Temperatur-Diagramm.....	28
Abbildung 10: Phasendiagramme.....	33
Abbildung 11: Arten radioaktiver Strahlung.....	37
Abbildung 12: Turiner Grabtuch.....	42
Abbildung 13: Kernbindungsenergie pro Nukleon als Funktion der Massenzahl.....	44
Abbildung 14: Kontrollierte Kettenreaktion im Kernkraftwerk.....	45
Abbildung 15: Kettenreaktion bei einer "Atombombe".....	45
Abbildung 16: Ionisierungsenergien.....	47
Abbildung 17: Schalenmodell.....	48
Abbildung 18: Drei Orbitale.....	50
Abbildung 19: Drei p-Orbitale.....	51
Abbildung 20: Elektronenkonfiguration von Selen.....	52
Abbildung 21: Merkhilfe für die Reihenfolge der Orbitale.....	53
Abbildung 22: Natriumchloridgitter (Elementarzelle).....	62
Abbildung 23: Cäsiumchloridgitter (Elementarzelle).....	62
Abbildung 24: Cäsiumchloridgitter, größerer Ausschnitt.....	63
Abbildung 25: Zinksulfidgitter (Elementarzelle).....	63
Abbildung 26: Calciumfluoridgitter (Elementarzelle).....	64
Abbildung 27: Aluminiumfluoridgitter (Elementarzelle).....	64
Abbildung 28: 1. Ebene bei einer dichtesten Kugelpackung.....	66
Abbildung 29: 2. Ebene einer dichtesten Kugelpackung.....	66
Abbildung 30: 3. Ebene bei der kubisch dichtesten Kugelpackung.....	66
Abbildung 31: Schichten und Würfel bei der kubisch dichtesten Kugelpackung.....	66
Abbildung 32: Überlappende Orbitale.....	66
Abbildung 33: Elektronenkonfiguration einiger Elemente der 2. Periode.....	67
Abbildung 34: Lewisformeln einiger Wasserstoff-Verbindungen von Elementen der 2. Periode.....	67
Abbildung 35: Elektronenkonfiguration von Kohlenstoff in verschiedenen Zuständen.....	68
Abbildung 36: Beispiele für Mehrfachbindungen.....	68
Abbildung 37: Elektronenkonfiguration von Schwefel im Grundzustand.....	69
Abbildung 38: Schwefel im 1. angeregten Zustand.....	69
Abbildung 39: Schwefel im 2. angeregten Zustand.....	69
Abbildung 40: Einfache Beispiele für das VSEPR-Modell.....	72
Abbildung 41: Tetraeder.....	72
Abbildung 42: Moleküle ohne und mit freien Elektronenpaaren.....	73
Abbildung 43: Lewisformel von Wasser.....	74
Abbildung 44: Lewisformel von Kohlendioxid.....	74
Abbildung 45: Dipol-Dipol-Kräfte.....	74
Abbildung 46: Einfluss von Wasserstoffbrücken auf die Siedetemperatur.....	75
Abbildung 47: Wasserstoffbrücken.....	76
Abbildung 48: Auswirkungen eines Katalysators auf den Reaktionsverlauf.....	80
Abbildung 49: Galvanische Zelle.....	102
Abbildung 50: Galvanische Zelle mit Salzbrücke.....	102
Abbildung 51: Galvanische Zelle mit Verbraucher.....	103

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Aggregatzustände im Teilchenmodell.....	6
Tabelle 2: Arten von Gemischen.....	7
Tabelle 3: Elementarteilchen.....	16
Tabelle 4: Beispiel einer Messtabelle mit Proportionalitätskonstante.....	26
Tabelle 5: Temperatur–Volumen-Messwerte einer Gasportion.....	28
Tabelle 6: Zusammensetzung von Luft.....	33
Tabelle 7: Quantenzahlen im Überblick.....	52
Tabelle 8: Elektronenkonfigurationen in der 1. und 17. Gruppe.....	54
Tabelle 9: Elektronenkonfigurationen in der 4. und 12. Gruppe.....	55
Tabelle 10: griechische Zahlwörter.....	71
Tabelle 11: Einige pKs- und pKb-Werte bei 25°C.....	94
Tabelle 12: Einige Indikatoren und ihre Umschlagsbereiche.....	95
Tabelle 13: Standardpotentiale.....	105
Tabelle 14: Einheitenvorsätze.....	108
Tabelle 15: Griechisches Alphabet.....	109
Tabelle 16: Periodensystem der Elemente.....	118

## Liste der erwähnten Wissenschaftler

Die genannten Staaten sind jeweils diejenigen Staaten, auf deren Territorium sich die jeweilige Stadt heute befindet.

Allred, A. L., um 1958 (in diesem Jahr stellte er sein Konzept der [Elektronegativität](#) zusammen mit E. G. Rochow vor), weitere Informationen sind ohne aufwändige Recherche nicht verfügbar, Seite 70, 119.

Ampère, André-Marie, geb. 1775 in Lyon, Französische Republik, gest. 1836 in Marseille, Französische Republik, Seite 100.

Aristoteles, geb. 385 vor unserer Zeitrechnung in Stageira, Griechische Republik, gest. 322 vor unserer Zeitrechnung in Chalkis, Griechische Republik, Seite 4.

Arrhenius, Svante August, geb. 1859 bei Uppsala, Königreich Schweden, gest. 1927 in Stockholm, Königreich Schweden, Seite 86ff.

Avogadro, Lorenzo Romano Amedeo Carlo, geb. 1776 in Torino (Turin), Italien, gest. 1856 in Torino (Turin), Italien, Seite 22f.

Becquerel, Antoine Henri, geb. 1852 in Paris, Französische Republik, gest. 1908 in Le Croisic, Französische Republik, Seite 37, 41.

Bohr, Niels Henrik David, geb. 1885 in Kopenhagen (Kopenhagen), Königreich Dänemark, gest. 1962 in Kopenhagen (Kopenhagen), Königreich Dänemark, Seite 49.

Bosch, Carl, geb. 1874 in Köln, Bundesrepublik Deutschland, gest. 1940 in Heidelberg, Bundesrepublik Deutschland, Seite 82.

Boyle, Robert, geb. 1627 in Lismore, Irland, gest. 1691 in London, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, Seite 28.

Brønsted, Johannes Nicolaus, geb. 1879 in Varde, Königreich Dänemark, gest. 1947 in Kopenhagen (Kopenhagen), Königreich Dänemark, [Fehler: Referenz nicht gefunden](#).

Coulomb, Charles Augustin de, geb. 1736 in Angoulême, Französische Republik, gest. 1806 in Paris, Französische Republik, Seite 13, 100.

Curie, Marie, geb. 1867 als Maria Salomea Skłodowska in Warszawa (Warschau), Republik Polen, gest. 1934 in Sancellemoz, Französische Republik, Seite 37.

Curie, Pierre, geb. 1859 in Paris, Französische Republik, gest. 1906 in Paris, Französische Republik, Seite 37.

Daniell, John Frederic, geb. 1790 in London, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, gest. 1845 in London, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, Seite 102.

Demokrit, geb. wahrscheinlich um 460 vor unserer Zeitrechnung in Abdera, Griechische Republik, gest. wahrscheinlich 371 vor unserer Zeitrechnung in Abdera, Griechische Republik, Seite 4.

- Döbereiner, Johann Wolfgang, geb. 1780 in Hof, Bundesrepublik Deutschland, gest. 1849 in Jena, Bundesrepublik Deutschland, Seite 58.
- Drude, Paul Karl Ludwig, geb. 1863 in Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland, gest. 1906 in Berlin, Bundesrepublik Deutschland, Seite 65.
- Einstein, Albert, geb. 1879 in Ulm, Bundesrepublik Deutschland, gest. 1955 in Princeton, Vereinigte Staaten von Amerika, Seite 43f.
- Faraday, Michael, geb. 1791 in Newington, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, gest. 1867 in Hampton Court Green, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, Seite 101.
- Frisch, Otto Robert, geb. 1904 in Wien, Republik Österreich, gest. 1979 in Cambridge, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, Seite 44.
- Galvani, Luigi, geb. 1737 in Bologna, Italien, gest. 1798 in Bologna, Italien, Seite 102.
- Gay-Lussac, Joseph Louis, geb. 1778 in Saint-Léonard-de-Noblat, Französische Republik, gest. 1850 in Paris, Französische Republik, Seite 29.
- Gillespie, Ronald James., geb. 1924 in London, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, Seite 72.
- Guldberg, Cato Maximilian, geb. 1836 in Oslo, Königreich Norwegen, gest. 1902 in Oslo, Königreich Norwegen, Seite 81.
- Haber, Fritz, geb. 1868 in Wrocław (Breslau), Republik Polen, gest. 1934 in Basel, Schweizerische Eidgenossenschaft, Seite 82.
- Hahn, Otto, geb. 1879 in Frankfurt am Main, Bundesrepublik Deutschland, gest. 1968 in Göttingen, Bundesrepublik Deutschland, Seite 44.
- Hund, Friedrich, geb. 1896 in Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland, gest. 1997 in Göttingen, Bundesrepublik Deutschland, Seite 53.
- Joule, James Prescott, geb. 1818 in Salford bei Manchester, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, gest. 1889 in Sale bei London, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, Seite 11, 30, 43, 101.
- Kelvin, siehe [Thomson](#), Sir William.
- Lavoisier, Antoine Laurent de, geb. 1743 in Paris, Französische Republik, gest. 1794 in Paris, Französische Republik, Seite 19.
- Le Chatelier, Henry Louis, geb. 1850 in Paris, Französische Republik, gest. 1936 in Miribel-les-Échelles, Französische Republik, Seite 82ff.
- Lewis, Gilbert Newton, geb. 1875 in Weymouth/Massachusetts, Vereinigte Staaten von Amerika, gest. 1946 in Berkeley, Vereinigte Staaten von Amerika, Seite 67f, 72ff, 88.

- London, Fritz Wolfgang, geb. 1900 in Wrocław (Breslau), Republik Polen, gest. 1954 in Durham, Vereinigte Staaten von Amerika, Seite [74](#), [76](#).
- Lowry, Thomas Martin, geb. 1874 in Bradford/West Yorkshire, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, gest. 1936 in Cambridge, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, Seite [87](#).
- Mariotte, Edmé, geb. um 1620, wahrscheinlich in Dijon, Französische Republik, gest. 1684 in Paris, Französische Republik, Seite [28](#).
- Meitner, Elise, genannt Lise, geb. 1878 in Wien, Republik Österreich, gest. 1968 in Cambridge, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, Seite [44](#).
- Mendelejew, Dimitri Iwanowitsch, geb. 1834 in Tobolsk, Russland, gest. 1907 in Sankt Petersburg, Russland, Seite [58](#).
- Meyer, Lothar, geb. 1830 in Varel, Bundesrepublik Deutschland, gest. 1895 in Tübingen, Bundesrepublik Deutschland, Seite [58](#).
- Moseley, Henry Gwyn Jeffreys, geb. 1887 in Weymouth, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, gest. 1915 in Gallipoli, Republik Türkei, Seite [58](#).
- Mullikan, Robert Sanderson, geb. 1896 in Newburyport, Vereinigte Staaten von Amerika, gest. 1986 in Arlington, Vereinigte Staaten von Amerika, [70](#), [119](#).
- Nernst, Walther, geb. 1864 in Wąbrzeźno (Briesen), Republik Polen, gest. 1841 in Niwica (Zibelle), Republik Polen, Seite [106](#).
- Newlands, John Alexander Reina, geb. 1838 in London, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, gest. 1898 in London, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, Seite [58](#).
- Nyholm, Ronald Sydney, geb. 1917 in Broken Hill, Commonwealth von Australien, Seite [72](#).
- Ohm, Georg Simon, geb. 1789 in Erlangen, Bundesrepublik Deutschland, gest. 1854 in München, Bundesrepublik Deutschland, Seite [101](#).
- Pascal, Blaise, geb. 1623 in Clermont-Ferrand, Französische Republik, gest. 1662 in Paris, Französische Republik, Seite [27](#).
- Pauli, Wolfgang Ernst, geb. 1900 in Wien, Republik Österreich, gest. 1958 in Zürich, Schweizerische Eidgenossenschaft, Seite [53](#).
- Pauling, Linus Carl, geb. 1901 in Portland, Vereinigte Staaten von Amerika, gest. 1994 in Big Sur, Vereinigte Staaten von Amerika, Seite [70](#), [119](#).
- Proust, Joseph Louis, geb. 1754 in Angers, Französische Republik, gest. 1826 in Angers, Französische Republik, [19](#).
- Rochow, E. G., geb. 1909 in Newark, Vereinigte Staaten von Amerika, gest. 2002 in Fort Myers, Vereinigte Staaten von Amerika, Seite [70](#), [119](#).

Rutherford, Ernest, geb. 1871 in Brightwater bei Nelson, Neuseeland, gest. 1937 in Cambridge, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, Seite [13f](#), [37](#), [58](#).

Sklodowska, Maria Salomea, siehe [Curie, Marie](#)

Sommerfeld, Arnold Johannes Wilhelm, geb. 1868 in Kaliningrad (Königsberg), Russland, gest. 1951 in München, Bundesrepublik Deutschland, Seite [49](#).

Straßmann, Fritz, geb. 1902 in Boppard, Bundesrepublik Deutschland, gest. 1980 in Mainz, Bundesrepublik Deutschland, Seite [44](#).

Thomson, Joseph John, geb. 1856 in Cheetham Hill bei Manchester, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, gest. 1940 in Cambridge, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, Seite [20](#).

Thomson, Sir William, geb. 1824 in Belfast, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland, gest. 1907 in Netherhall bei Largs, Vereinigtes Königreich von Großbritannien und Nordirland; seit 1866 genannt Lord Kelvin of Largs, Seite [29ff](#), [46](#).

Torricelli, Evangelista, geb. 1608 in Faenza, Italien, gest. 1647 in Firenze (Florenz), Italien, Seite [27](#).

Volta, Alessandro, geb. 1745 in Como, Italien, gest. 1827 in Como, Italien, Seite [100](#).

Waals, Johannes Diderik van der, geb. 1837 in Leiden, Königreich der Niederlande, gest. 1923 in Amsterdam, Königreich der Niederlande, Seite [31ff](#), [75](#).

Waage, Peter, geb. 1833 in Flekkefjord, Königreich Norwegen, gest. 1900 in Oslo, Königreich Norwegen, Seite [81](#).

# Runden und Genauigkeit

## Genauigkeit

In der Mathematik bedeutet 12,1 und 12,10 dasselbe. Für einen Naturwissenschaftler oder Ingenieur aber nicht: Die Zahl könnte ein Messwert sein oder aus einer Rechnung, in die ein Messwert eingeflossen ist, hervorgegangen sein. Messungen haben immer eine Ungenauigkeit. Eine Zahl wird so angegeben, dass ihre Genauigkeit erkennbar wird. 12,1 bedeutet, dass der wahre Wert zwischen 12,05 und 12,15 liegt. 12,10 bedeutet, dass der wahre Wert zwischen 12,095 und 12,105 liegt.

## Mathematisches Runden

Steht an der ersten Stelle, die wegfallen soll, eine 0, 1, 2, 3 oder 4, so wird der Betrag abgerundet, steht an dieser Stelle eine 6, 7, 8 oder 9, so wird der Betrag aufgerundet. Beispiel: 27,4 auf eine ganze Zahl gerundet ergibt 27, hingegen 12,8 auf eine ganze Zahl gerundet ergibt 13. Die Regel ist einsichtig, denn so wird erreicht, dass der gerundete Wert möglichst nah am ursprünglichen Wert liegt. Daher wird auch, wenn an der ersten Stelle, die wegfallen soll, eine 5 steht, nach der mindestens eine weitere von Null verschiedene Stelle folgt, der Betrag aufgerundet. Beispiel: 2,500001 auf eine ganze Zahl gerundet ergibt 3. Problematisch ist der Fall, wenn nach der wegfallenden 5 keine Stelle mehr folgt oder nur noch Nullen folgen. Beim „kaufmännischen Runden“ wird auch hier der Betrag stets aufgerundet. Dies hat aber den Nachteil, dass dabei meistens der Mittelwert eines Datensatzes verändert wird. Beim mathematischen Runden, das auch in den Naturwissenschaften angewendet wird, gilt daher: Steht an der ersten wegfallenden Stelle eine 5 und folgen danach keine weiteren Ziffern oder nur noch Nullen, dann wird immer so gerundet, dass die letzte Stelle, die stehen bleibt, gerade<sup>53</sup> ist. Beispiel: 122,5 gerundet auf eine ganze Zahl ergibt 122, hingegen 237,5 auf eine ganze Zahl gerundet 238.

## Runden am Ende der Rechnung

Gerundet wird am Ende der Rechnungen. Es sollen keine gerundete Zwischenergebnisse verwendet werden. Beispiel: Es soll die Summe  $m_1 + m_2 + m_3$  berechnet werden mit  $m_1 = 1,4 \text{ kg}$ ,  $m_2 = 1,3 \text{ kg}$  und  $m_3 = 1 \text{ kg}$ . Das Ergebnis soll in ganzen Kilogramm angegeben werden. Korrekte Rechnung:  $m_1 + m_2 + m_3 = 1,4 \text{ kg} + 1,3 \text{ kg} + 1 \text{ kg} = 3,7 \text{ kg} \approx 4 \text{ kg}$ .

Folgende Version ist **falsch**:  $m_1 + m_2 + m_3 = 1,4 \text{ kg} + 1,3 \text{ kg} + 1 \text{ kg} \approx 1 \text{ kg} + 1 \text{ kg} + 1 \text{ kg} = 3 \text{ kg}$

## Addition und Subtraktion

Nun stellt sich die Frage, auf wie viele Stellen gerundet wird. Dies hängt von der Genauigkeit der in die Rechnung eingehenden Werte und den Operationen ab, mit denen diese verrechnet werden. Letztlich muss eine Fehlerrechnung durchgeführt werden. Dieser Aufwand ist angemessen für einen Praktikumsversuch und für Forschungsergebnisse natürlich unumgänglich. Für das Lösen von Übungsaufgaben gibt man sich aber meist mit einfacheren Regeln zufrieden, die im Folgenden erklärt werden.

Bei der Addition gilt: Die Summe wird möglichst genau angegeben, aber die niederwertigste Stelle der Summe hat niemals einen kleineren Stellenwert als die niederwertigste Stelle eines Summanden. Beispiel:  $2,1 + 3,445 \approx 5,5$ , denn der erste Summand hat als niederwertigste Stelle die Zehntel-Stelle, also wird das Ergebnis ebenfalls auf die Zehntel-Stelle genau angegeben. 2. Beispiel:  $2,10 + 3,445 \approx 5,54$ , denn nun hat auch der 1. Summand eine Hundertstel-Stelle. 3. Beispiel:  $2,1111 + 3,445 \approx 5,556$ , denn nun haben beide Summanden eine Tausendstel-Stelle, aber es haben nicht beide Summanden eine Zehntausendstel-Stelle, daher wird die Summe mit der Tausendstel-Stelle, aber ohne Zehntausendstel-Stelle angegeben. Für die Subtraktion gilt die Regel analog.

---

<sup>53</sup> gerade Zahl: durch zwei teilbare Zahl, englisch: even number, französisch: nombre pair

## Multiplikation und Division

Die Anzahl signifikanter Stellen einer Zahl ist die Anzahl von Stellen, gezählt von links nach rechts, beginnend bei der ersten von Null verschiedenen Stelle. Beispiele: 565 hat drei signifikante Stellen, 12,34 hat 4 signifikante Stellen, 0,0012 hat zwei signifikante Stellen, denn gezählt wird erst ab der ersten von Null verschiedenen Stelle. 0,100 hat drei signifikante Stellen, denn gezählt wird erst ab der ersten von Null verschiedenen Stelle, deshalb zählt die erste 0 nicht, gezählt wird ab 1, dann werden aber auch die beiden Nullen am Ende gezählt.

Bei der Multiplikation gilt: Das Produkt wird angegeben mit derselben Anzahl signifikanter Stellen wie der Faktor mit den wenigsten signifikanten Stellen. Für die Division gilt die Regel analog.

Z.B.  $10 \text{ N/kg} \cdot 0,0039724 \text{ kg} \approx 0,040 \text{ N}$ ,  $3,1 \text{ cm} \cdot 3,1 \text{ cm} = 9,6 \text{ cm}^2$ ,  $3,201 \cdot 2,85 \text{ cm} = 9,12 \text{ cm}$ .

Hier kann folgendes Problem auftauchen: Wie wird das Ergebnis von  $98 \cdot 9,1$  korrekt dargestellt?

Das nicht gerundete Ergebnis lautet 891,8. Beide Summanden haben je zwei signifikante Stellen.

Also muss das Ergebnis ebenfalls mit zwei signifikanten Stellen angegeben werden. 891,8 hat vier signifikante Stellen, 892 wäre die Rundung auf drei signifikante Stellen, aber auch 890 hat drei und nicht die erwünschten zwei signifikanten Stellen. Das Ergebnis muss als Gleitkommazahl

dargestellt werden:  $98 \cdot 9,1 \approx 8,9 \cdot 10^2$ . Von den verschiedenen Möglichkeiten, eine Gleitkommazahl

zu schreiben, wird üblicherweise die normierte Gleitkommazahl gewählt. Bei der normierten

Gleitkommazahl steht vor dem Komma genau eine Ziffer und diese ist nicht Null. Beispiel:  $8,9 \cdot 10^2$

ist eine normierte Gleitkommazahl, nicht aber  $0,89 \cdot 10^3$ , denn die Ziffer vor dem Komma ist Null.

$60,22 \cdot 10^{22}$  ist keine normierte Gleitkommazahl, denn vor dem Komma steht mehr als eine Ziffer.

Die Darstellung als normierte Gleitkommazahl lautet  $6,022 \cdot 10^{23}$ .

# Periodensystem der Elemente

<b>1</b>												<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
1 1,008 <b>H</b> Wasserstoff 2,2	<b>2</b>																2 4,003 <b>He</b> Helium –
3 6,941 <b>Li</b> Lithium 1,0	4 9,012 <b>Be</b> Beryllium 1,5											5 10,81 <b>B</b> Bor 2,0	6 12,011 <b>C</b> Kohlenstoff 2,5	7 14,007 <b>N</b> Stickstoff 3,1	8 15,999 <b>O</b> Sauerstoff 3,5	9 18,998 <b>F</b> Fluor 4,1	10 20,180 <b>Ne</b> Neon –
11 22,990 <b>Na</b> Natrium 1,0	12 24,305 <b>Mg</b> Magnesium 1,2	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	13 26,982 <b>Al</b> Aluminium 1,5	14 28,086 <b>Si</b> Silizium 1,7	15 30,974 <b>P</b> Phosphor 2,1	16 32,07 <b>S</b> Schwefel 2,4	17 35,453 <b>Cl</b> Chlor 2,8	18 39,948 <b>Ar</b> Argon –
19 39,10 <b>K</b> Kalium 0,9	20 40,08 <b>Ca</b> Kalzium 1,0	21 44,96 <b>Sc</b> Scandium 1,2	22 47,88 <b>Ti</b> Titan 1,3	23 50,94 <b>V</b> Vanadium 1,5	24 52,00 <b>Cr</b> Chrom 1,6	25 54,94 <b>Mn</b> Mangan 1,6	26 55,85 <b>Fe</b> Eisen 1,6	27 58,93 <b>Co</b> Kobalt 1,7	28 58,69 <b>Ni</b> Nickel 1,8	29 63,55 <b>Cu</b> Kupfer 1,8	30 65,38 <b>Zn</b> Zink 1,7	31 69,72 <b>Ga</b> Gallium 1,8	32 72,61 <b>Ge</b> Germanium 2,0	33 74,92 <b>As</b> Arsen 2,2	34 78,96 <b>Se</b> Selen 2,5	35 79,90 <b>Br</b> Brom 2,7	36 83,80 <b>Kr</b> Krypton –
37 85,47 <b>Rb</b> Rubidium 0,9	38 87,62 <b>Sr</b> Strontium 1,0	39 88,91 <b>Y</b> Yttrium 1,1	40 91,22 <b>Zr</b> Zirkonium 1,2	41 92,91 <b>Nb</b> Niob 1,2	42 95,94 <b>Mo</b> Molybdän 1,3	43 (98) <b>Tc*</b> Technetium 1,4	44 101,07 <b>Ru</b> Ruthenium 1,4	45 102,91 <b>Rh</b> Rhodium 1,5	46 106,4 <b>Pd</b> Palladium 1,4	47 107,87 <b>Ag</b> Silber 1,4	48 112,41 <b>Cd</b> Cadmium 1,5	49 114,82 <b>In</b> Indium 1,5	50 118,71 <b>Sn</b> Zinn 1,7	51 121,76 <b>Sb</b> Antimon 1,8	52 127,60 <b>Te</b> Tellur 2,0	53 126,90 <b>I</b> Iod 2,2	54 131,29 <b>Xe</b> Xenon –
55 132,91 <b>Cs</b> Caesium 0,9	56 137,33 <b>Ba</b> Barium 1,0	57 138,91 <b>La</b> Lanthan 1,1	72 178,49 <b>Hf</b> Hafnium 1,2	73 80,95 <b>Ta</b> Tantal 1,3	74 183,84 <b>W</b> Wolfram 1,4	75 186,2 <b>Re</b> Rhenium 1,5	76 190,2 <b>Os</b> Osmium 1,5	77 192,2 <b>Ir</b> Iridium 1,6	78 195,1 <b>Pt</b> Platin 1,4	79 196,97 <b>Au</b> Gold 1,4	80 200,59 <b>Hg</b> Quecksilber 1,4	81 204,38 <b>Tl</b> Thallium 1,4	82 207,2 <b>Pb</b> Blei 1,6	83 208,98 <b>Bi</b> Bismut 1,7	84 (209) <b>Po*</b> Polonium 1,8	85 (210) <b>At*</b> Astat 2,0	86 (222) <b>Rn*</b> Radon –
87 (223) <b>Fr*</b> Francium 0,9	88 (226) <b>Ra*</b> Radium 1,0	89 (227) <b>Ac*</b> Actinium 1,0	104 (?) <b>Rf*</b> Rutherfordium ?	105 (?) <b>Db*</b> Dubnium ?	106 (?) <b>Sg*</b> Seaborgium ?	107 (?) <b>Bh*</b> Bohrium ?	108 (?) <b>Hs*</b> Hassium ?	109 (?) <b>Mt*</b> Meitnerium ?	110 (?) <b>Ds*</b> Darmstadtium ?	111 (?) <b>Rg*</b> Roentgenium ?	112 (?) <b>Cn*</b> Copernicium ?		114 (?) <b>Fn*</b> Flerovium ?		116 (?) <b>Lv*</b> Livermorium ?		
<b>Lanthanoide</b>			58 140,12 <b>Ce</b> Cer 1,1	59 140,91 <b>Pr</b> Praseodym 1,1	60 144,24 <b>Nd</b> Neodym 1,1	61 (145) <b>Pm*</b> Promethium 1,1	62 150,4 <b>Sm</b> Samarium 1,1	63 151,97 <b>Eu</b> Europium 1,0	64 157,25 <b>Gd</b> Gadolinium 1,1	65 158,93 <b>Tb</b> Terbium 1,1	66 162,50 <b>Dy</b> Dysprosium 1,1	67 164,93 <b>Ho</b> Holmium 1,1	68 167,26 <b>Er</b> Erbium 1,1	69 168,93 <b>Tm</b> Thulium 1,1	70 173,04 <b>Yb</b> Ytterbium 1,1	71 174,97 <b>Lu</b> Lutetium 1,1	
<b>Actinoide</b>			90 (232) <b>Th*</b> Thorium 1,1	91 (231) <b>Pa*</b> Protactinium 1,1	92 (238) <b>U*</b> Uran 1,2	93 (237) <b>Np*</b> Neptunium 1,2	94 (244) <b>Pu*</b> Plutonium 1,2	95 (243) <b>Am*</b> Americium 1,2	96 (247) <b>Cm*</b> Curium 1,2	97 (247) <b>Bk*</b> Berkelium 1,2	98 (251) <b>Cf*</b> Californium 1,2	99 (252) <b>Es*</b> Einsteinium 1,2	100 (257) <b>Fm*</b> Fermium ≈1,2	101 (258) <b>Md*</b> Mendelevium ≈1,2	102 (259) <b>No*</b> Nobelium ?	103 (262) <b>Lr*</b> Lawrencium ?	

Tabelle 16: Periodensystem der Elemente

## Erläuterungen zum Periodensystem der Elemente

- links oben: [Ordnungszahl](#) (Kernladungszahl)  $Z$
- rechts oben: [molare Masse](#) des Elements in g/mol bzw. [Atommasse in u](#), jeweils gewichtetes Mittel der in der Natur vorkommenden [Isotope](#); bei Reinelementen, also Elementen, von denen nur ein Isotop in der Natur vorkommt, fett; bei Elementen, von denen es nur [radioaktive](#) Isotope gibt, ist statt dessen in Klammer die [Massenzahl](#)  $A$  des langlebigsten Isotops angegeben. Ist nicht bekannt, welches das ist, so steht an dieser Stelle ein Fragezeichen.
- Stern hinter dem Elementsymbol: von diesem Element gibt es nur radioaktive Isotope
- rechts unten: [Elektronegativität](#) nach Allred und Rochow. Beachten Sie, dass es drei verschiedene Definitionen der Elektronegativität gibt: 1. nach [Linus Carl Pauling](#) (1901 – 1994) (in zwei Varianten), 2. nach [A. L. Allred](#) und [E. G. Rochow](#) und 3. nach [Robert Sanderson Mullikan](#) (1896 – 1986). Die Werte, die man erhält, variieren geringfügig, je nachdem, welche Definition zur Anwendung kommt. Für die halbquantitativen Betrachtungen, die man unter Verwendung des Elektronegativitätsbegriff durchführt, sind diese Abweichungen belanglos.
- Umrandung: Die fett umrandeten Elemente im rechten Drittel des Periodensystems kennzeichnen die Nichtmetalle. Die Elemente B, Si, Ge, As, Sb, Se, Te, die alle in der Nähe der Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen zu finden sind, sind keine eindeutigen Metalle oder Nichtmetalle und werden daher manchmal als *Halbmetalle* bezeichnet.

Zahlenwerte nach Riedel, Erwin, Anorganische Chemie, deGryter, Berlin, New York, 3. Auflage 1994, ISBN 311010136902 und nach Weast, Robert C. und Selby, Samuel M. (Hrsg.), Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., Cleveland, 47. Auflage 1966.

# Literatur

## Empfohlene Literatur

- 1 Mortimer, C. E., Chemie: Das Basiswissen der Chemie, Thieme, Stuttgart, New York, 11. Auflage 2014, ISBN 3134843110  
Der „Mortimer“ ist ein gutes Standardwerk der Chemie für Studierende mit dem Nebenfach Chemie. Der behandelte Stoff übersteigt deutlich den Inhalt dieses Skripts.
- 2 Atkins, P.W. und Jones, L., Chemie – einfach alles, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Auflage 2006, ISBN 3527315799  
Der „Atkins“ gefällt mir persönlich besser als der „Mortimer“ [1]. Der Erstautor lehrt physikalische Chemie, was man an seiner Schwerpunktsetzung erkennen kann. Das Buch ist umfangreicher als [1], was die Verwendbarkeit für Nebenfachstudenten leider eher einschränkt und zu einem recht hohen Preis führt.

## Verwendete Literatur

- 3 National Institute for Standards and Technology (Herausgeber), NIST Chemistry WebBook, Washington, <http://webbook.nist.gov/chemistry>  
Eine umfangreiche Datensammlung, herausgegeben von einer US-Behörde.
- 4 Riedel, E., Anorganische Chemie, deGruyter, Berlin, New York, 3. Auflage 1994, ISBN 311010136902  
Gutes Lehrbuch der allgemeinen und anorganischen Chemie, vom Umfang her wendet es sich an Studierende der Chemie. Es gibt modernere Auflagen von diesem Buch, die verwendete Auflage wurde von mir bei der Erstellung des Skripts genutzt.
- 5 Weast, R. C. und Selby, S. M. (Herausgeber), Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., Cleveland, 47. Auflage 1966  
Reine Datensammlung; teuer; für gelegentliches Suchen von Daten empfehle ich [3]. Einige Daten in diesem Skript wurden diesem Buch entnommen.
- 6 Wikipedia, die freie Enzyklopädie, <http://de.wikipedia.org/wiki/Hauptseite>  
Die Lebensdaten der erwähnten Wissenschaftler sind diesem Werk entnommen.