

# **Vorlesung Anorganische Chemie I im WS 2006/7**

**(Teil 2)**

**Hans-Jörg Deiseroth  
Anorganische Chemie  
Fb 8 Universität Siegen**

(unter Verwendung von Folien einer Grundvorlesung zur Anorganischen Chemie aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn sowie des Buches „Allgemeine und Anorganische Chemie“, Binnewies u.a., Spektrum Verlag)

# Die Oxidationszahl

---

## **Definition:**

Die Oxidationszahl gibt die Ladung eines Elementes an, die ein Atom des Elements haben würde, wenn die Elektronen aller Bindungen an diesem Atom dem jeweils stärker elektronegativeren Atom zugeordnet werden.

heterolytische Spaltung

Die Oxidationszahl ist also eine mit einem Vorzeichen versehene (formale) Kenngröße zur Charakterisierung eines Elements in einem Molekül.

Insbesondere beim Aufstellen von Redox-Gleichungen ist die Oxidationszahl sehr hilfreich.

# Berechnung von Oxidationszahlen I.

## Regeln:

- Die Oxidationszahl von **Fluor** ist immer **-1**
- Die Oxidationszahl von **Sauerstoff** ist **-2**. **Ausn.:** Verb. mit **- O - O -**; **F - O - F**.
- Die Oxidationszahl von **Wasserstoff** ist **+1**. **Ausn.:** Verb. mit Elementen der ersten und zweiten Hauptgruppe (Hydride:  $\text{H}^{1-}$ ).
- Die Summe der Oxidationszahlen von Atomen eines Moleküls ist **Null**.
- Die Summe der Oxidationszahlen von Atomen eines Ions ist gleich der Ionen-Ladung.

**Beispiele:**  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ; Form aldehyd  $\text{H}_2\text{CO}$

**+4**

**+5**

**+6**

**Null**

# Oxidationszahlen der Elemente und deren Stellung im PSE

## 1. Maximale positive Oxidationszahl:

Die positive Oxidationszahl eines Elementes kann nicht größer sein als dessen Gruppennummer. **Beispiele:** Alkalimetalle (HG 1): +1; Erdalkalimetalle (HG 2): +2; Stickstoff (HG 5): +5; Chlor (HG 7): +7.

## 2. Maximale negative Oxidationszahl:

Die maximale negative Oxidationszahl eines Elementes ergibt sich aus der Gruppennummer minus 8. **Beispiele:** Halogene (HG 7): - 1; Chalkogene (HG 6): - 2; Stickstoff (HG 5): - 3.

3) Als elektronegativstes Element kann **Fluor** keine positiven Oxidationszahlen haben.

4) **Wasserstoff** kann in den Oxidationszahlen +1, 0 und - 1 auftreten.

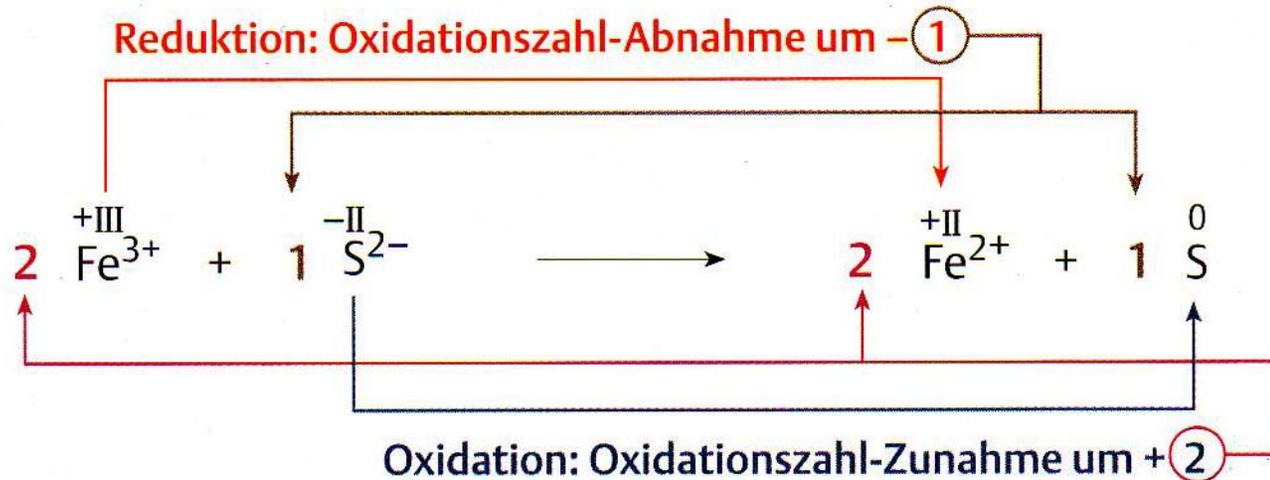
5) Die meisten Elemente treten in **mehreren Oxidationszahlen** auf.

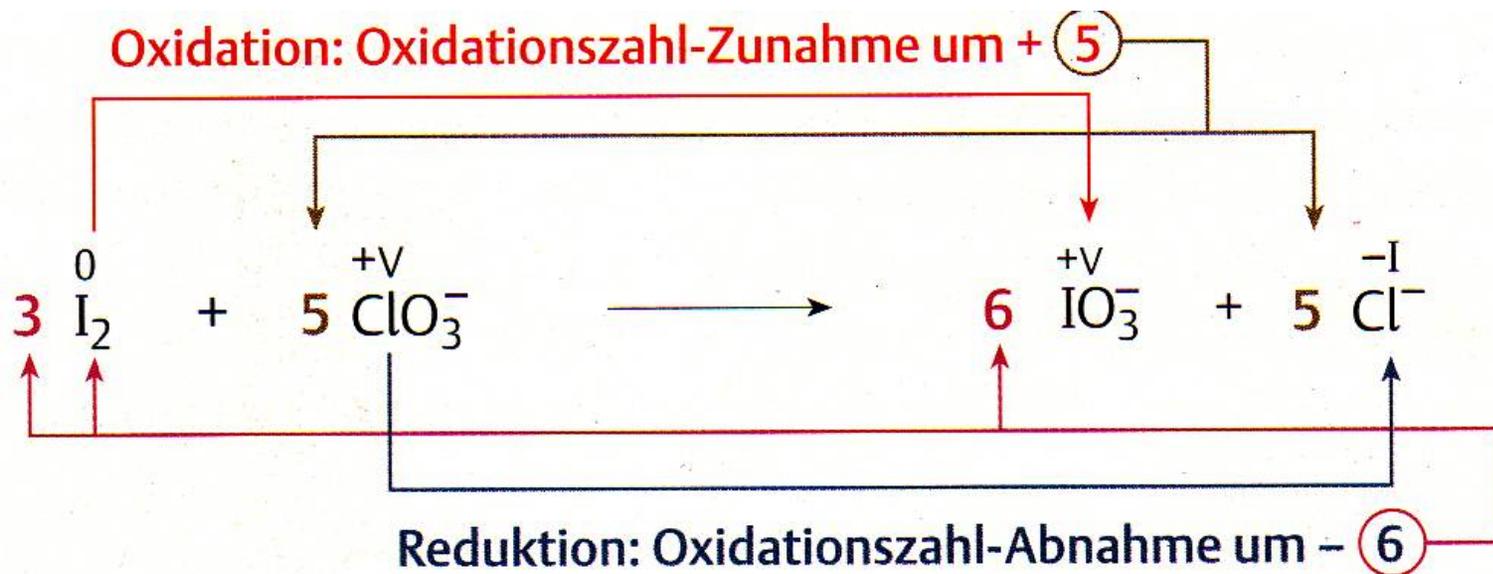
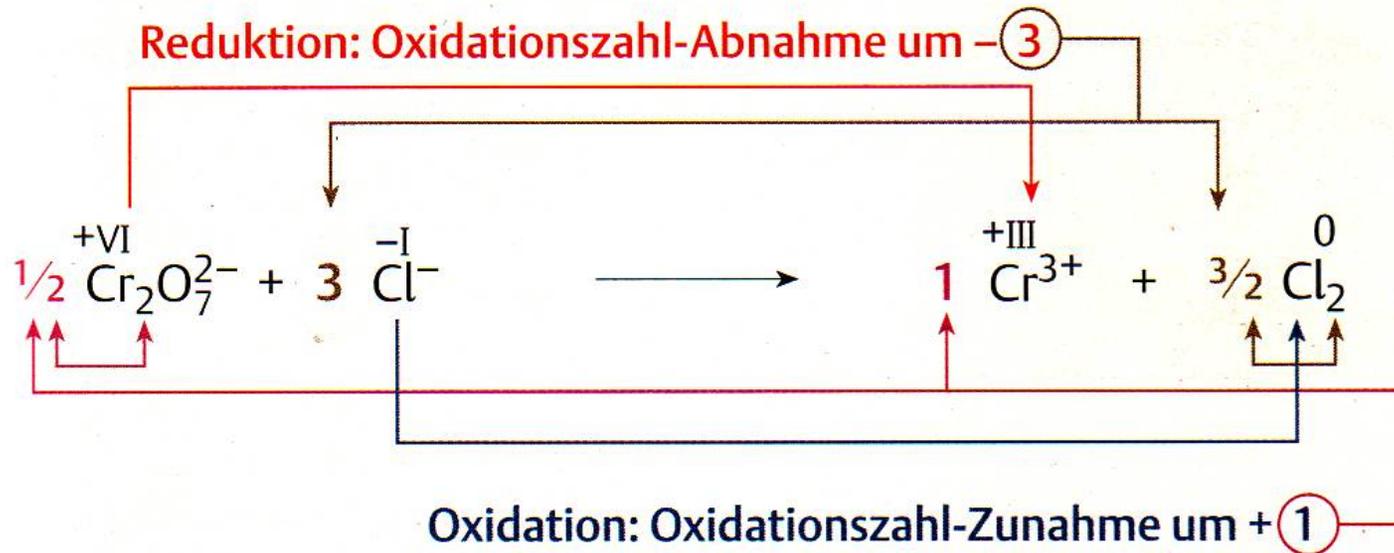
**Um Redox-Gleichungen zu formulieren, geht man in drei Schritten vor:**

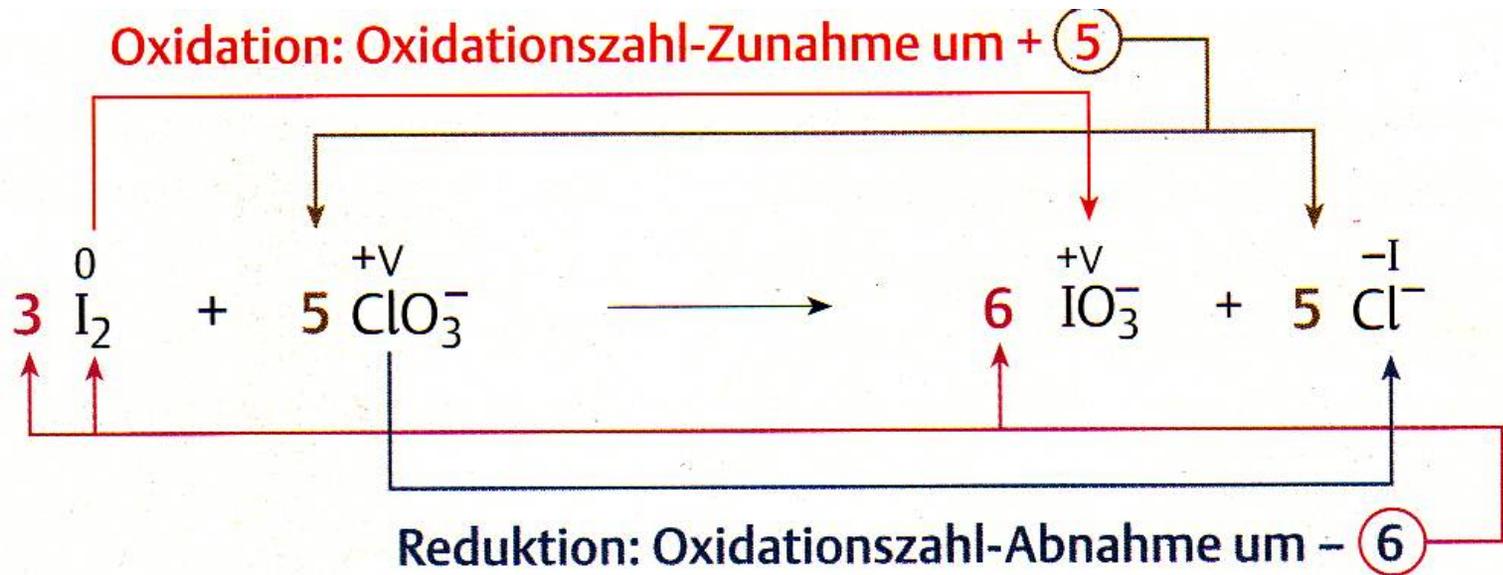
1. Reaktanden und Produkte, die an der Reduktion und Oxidation beteiligt sind, sind als erstes alle anzugeben; für sie werden die betreffenden Oxidationszahlen ermittelt.

2. Das Zahlenverhältnis, in dem Reduktionsmittel und Oxidationsmittel miteinander reagieren, wird bestimmt, indem die Oxidationszahl-Zunahme und die Oxidationszahl-Abnahme balanciert werden.

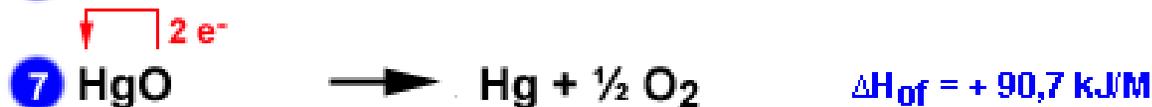
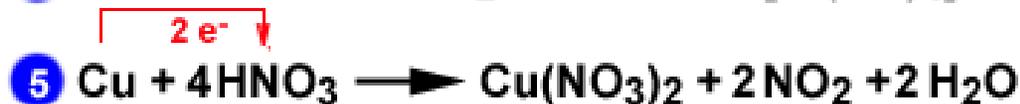
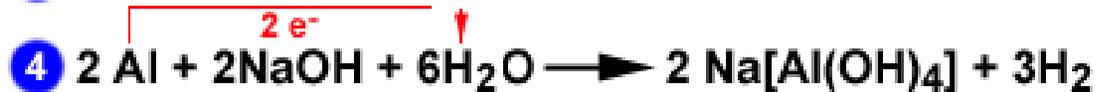
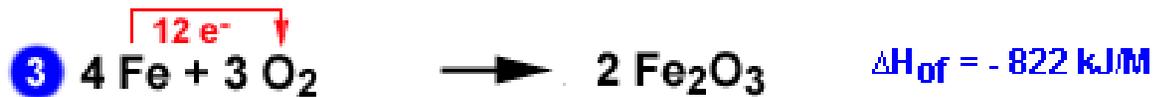
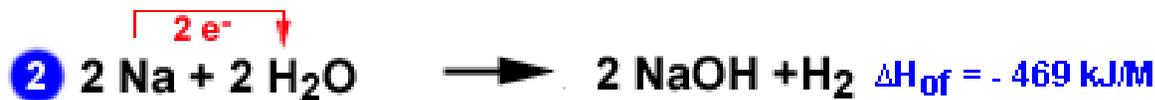
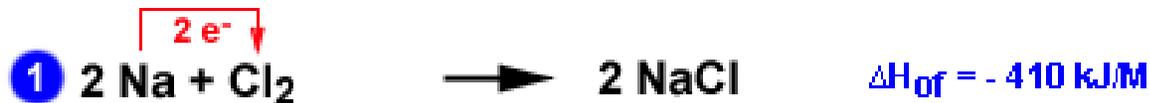
3. Die Summe der Ionenladungen und die Anzahl anderer Atome auf beiden Seiten der Gleichung wird ausgeglichen. Um die Ionenladungen in wässriger Lösung auszugleichen, dienen  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen.

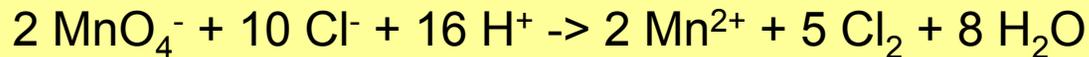






## Redoxgleichungen





Iodat-Ionen ( $\text{IO}_3^-$ ) reagieren mit Sulfit-Ionen ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) zu Iod und Sulfat-Ionen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) in saurer Lösung:



Komproportionierung:  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

Disproportionierung:  $2\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_4^- + \text{Cl}^- + \text{O}_2$

# Das Element 111 heißt „Roentgenium“

**Bundesforschungsministerin würdigt Arbeit / Meisterleistung mit weltweiter Bedeutung**

dpa Darmstadt. Das chemische Element 111 ist gestern in Darmstadt offiziell auf den Namen „Roentgenium“ (Rg) getauft worden. Bundesforschungsministerin Annette Schavan (CDU) würdigte die Arbeit der Wissenschaftler und sprach von einer Meisterleistung mit weltweiter Bedeutung. „Sie haben eindrucksvoll ihre internationale Spitzenposition in der physikalischen Grundlagenforschung

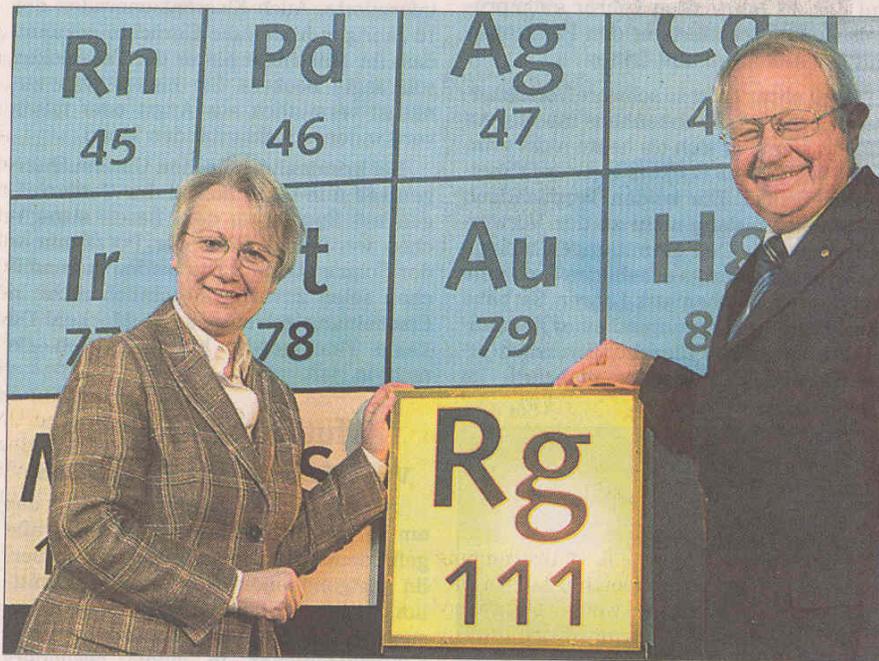
demonstriert“, sagte die Politikerin bei der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), die Roentgenium 1994 mit einem internationalen Forscherteam entdeckt hatte. 2003 wurde das Element, das 272-mal schwerer ist als Wasserstoff, offiziell anerkannt. Ein Jahr später akzeptierte die Internationale Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) den Namensvorschlag der GSI. Die IUPAC

bestimmt die Namen neuer Elemente. Mit dem Namen „Roentgenium“ wird der Physiker Wilhelm Conrad Röntgen geehrt, der vor 111 Jahren am 8. November 1895 die nach ihm benannten Röntgenstrahlen entdeckte. Diese Entdeckung sei wegbereitend für das Verständnis der Atome und Atomkerne gewesen. Der Name Röntgen solle nun weltweit bekannt werden, sagte Walter F. Henning, wissenschaftlicher Geschäftsführer der GSI. Die Röntgenstrahlen seien nur im deutschsprachigen Raum nach ihrem Entdecker benannt.

## Kernfusion aus Nickel und Bismut

Das Element 111 entsteht durch eine Kernfusion aus Nickel und Bismut, dem schwersten nicht radioaktiven Element. Es existiert im Labor nur wenige tausendstel Sekunden. „Bei der GSI haben wir das Element seit 1994 erst sechsmal produziert, im Riken-Institut in Japan wurde es auch ein paar Mal nachgewiesen“, sagte GSI-Sprecher Ingo Peter. Inzwischen hat die GSI selbst noch das Element 112 entdeckt, und vor wenigen Wochen erzeugte ein russisch-amerikanisches Forscherteam ein noch namenloses Edelgas mit der Ordnungszahl 118.

Über die chemische Zusammensetzung von Roentgenium ist noch nichts bekannt. Wissenschaftler versprechen sich von der Entdeckung neue Erkenntnisse für die Astrophysik. „Es geht aber auch um die generelle Frage, wie schwer Elemente sein können. Wenn wir das wissen, lernen wir viel über die inneren Kräfte des Atomkerns, über das Innerste der Materie“, sagte Peter.



Sigurd Hofmann, Leiter des Schwere Elemente Programms der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), und Bundesforschungsministerin Annette Schavan (CDU) taufen das chemische Element 111 offiziell auf den Namen „Roentgenium“ (Rg).

Foto: dpa

# Allgemeine Modellvorstellungen zur Beschreibung von **Säure-Base-Reaktionen**

1. Arrhenius-Säuren und -Basen (wässrige Lösungen)
2. Brönstedt-Säuren und -Basen (wässrige und nicht-wässrige Lösungen)
3. Lewis-Säuren und -Basen (Lösungen, Feststoffe, Gase)
4. (Pearson-Säuren und -Basen )

# Arrhenius-Säuren und -Basen

(Svante August Arrhenius, 1879-1927)

Eine **Säure** ist eine Substanz, die in Wasser unter Bildung von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen dissoziiert, z.B.:



- Das Proton wird vom H-Cl Molekül auf das Wassermolekül übertragen. Es entsteht ein *Oxonium-Ion* (auch *Hydronium-Ion*),  $\text{H}_3\text{O}^+$ , und ein  $\text{Cl}^-$ -Ion.

## Arrhenius-Säuren und -Basen

Sinngemäß das Gleiche gilt für eine **Arrhenius-Base** (z.B. NaOH):



(Das OH<sup>-</sup> Ion tritt hier an die Stelle des H<sup>+</sup>)

- Jedes Ion in wässriger Lösung ist **hydratisiert**, d.h. es ist von einer Hülle locker gebundener Wassermoleküle umgeben. Im einfachsten Falle bildet sich aus H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und einem weiteren H<sub>2</sub>O-Molekül ein H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> usw..

## Brönstedt-Säuren und-Basen

J. N. Brönstedt (1879-1947)

**Säuren:** Verbindungen, die Protonen **abgeben** (Protonendonatoren).

**Basen:** Verbindungen, die Protonen **aufnehmen** (Protonenakzeptoren).

Die Protonenübertragungsreaktionen nennt man auch **Protolysereaktionen**

Beispiel:



Die Paare HA/A<sup>-</sup> und B/HB<sup>+</sup> nennt man **korrespondierende Säure/Base-Paare**. Zur Verdeutlichung wird die oben beschriebene Säure/Base-Reaktion des Chlorwasserstoffs mit Wasser herangezogen:

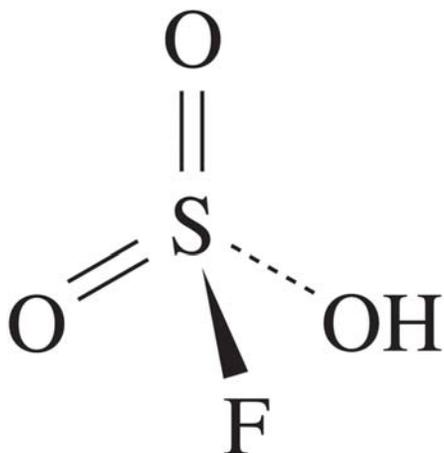


(**Autoprotolyse** des Wassers:  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ )

## Supersäuren (und -basen) nach Brönstedt:

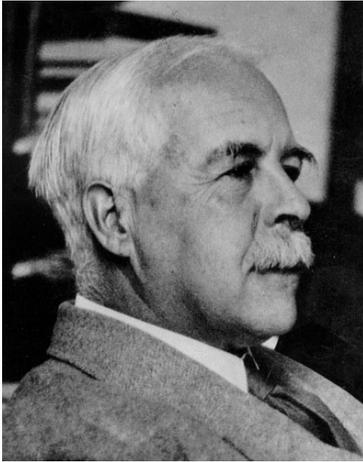
Säuren, die **stärker** sind als Schwefelsäure.

D.h. sie sind in der Lage ein Proton auf das Molekül der Schwefelsäure zu übertragen, z.B.



**Fluorschwefelsäure:** eine der stärksten Supersäuren.

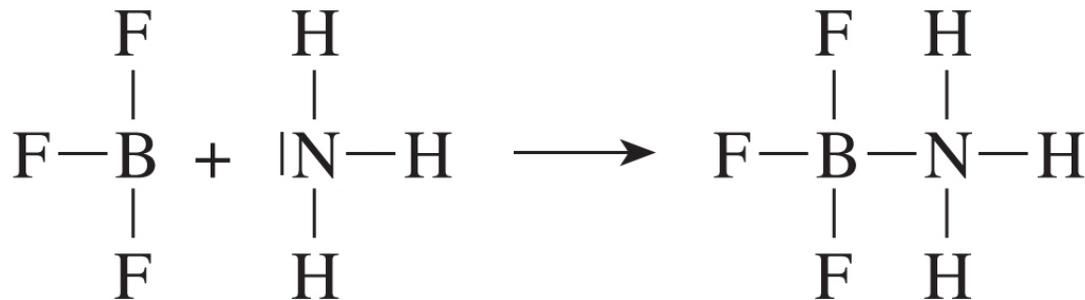
(Mit Supersäuren lassen sich ungewöhnliche Reaktionen auch in der Organischen Chemie durchführen, z.B. Protonierung von Alkanen)



## Lewis-Säuren und-Basen

G. N. Lewis (1875-1946)

Nach Lewis sind Säuren Moleküle, die Elektronenpaare **aufnehmen** können (**Elektronenpaarakzeptoren**). Basen sind Verbindungen, die Elektronenpaare **abgeben** (**Elektronenpaardonatoren**). Beispiel:

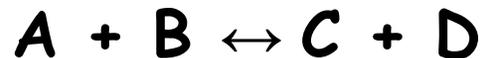


L.-Säure    L.-Base

L. Säure-Base-Addukt

# Das Massenwirkungsgesetz

Edukte  $\leftrightarrow$  Produkte



(Konzentrationsangaben  $c$  in mol l<sup>-1</sup>)

$$\frac{c(C) \cdot c(D)}{c(A) \cdot c(B)} = K(p, T)$$

Das Produkt der Konzentrationen der Endstoffe (**Produkte**) dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe (**Edukte**) ist eine temperatur- und druckabhängige Konstante

Cato Maximilian Guldberg (1836-1902)

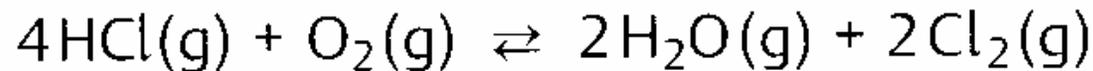
Peter Waage (1833-1900)

## ! Allgemeine Formulierung des Massenwirkungsgesetzes



$$\frac{c^x(X) \cdot c^z(Z)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} = \quad (15.5)$$

Beispiel:



$$\frac{c^2(\text{H}_2\text{O}) \cdot c^2(\text{Cl}_2)}{c^4(\text{HCl}) \cdot c(\text{O}_2)} = K$$

(chem. Koeffizienten als Exponenten der jeweiligen Konzentrationen)

## Säure-Base-Reaktionen des Wassers



Als Ampholyt bezeichnet man einen Stoff, der sowohl als Säure wie auch als Base reagieren kann (amphoter, grch. = beides).

### MWG und Ionenprodukt des Wassers:

$$K_c = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c^2(\text{H}_2\text{O})} = 10^{-17,5}, \quad c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1000 \text{ [g/l]}}{18 \text{ [g/mol]}} = 55,5 \text{ mol/l}$$

$$K_c = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{55,5^2} = 10^{-17,5}$$

$$55,5^2 = 10^{3,5}$$

$$\longrightarrow K_w = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ (23}^\circ\text{C)}$$

In neutraler Lsg.:  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) \longrightarrow c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-7} \text{ mol/l}$

## $[\text{H}_3\text{O}^+]$ und pH-Wert (Sørensen, 1909)

**Jargon:** "Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der  $\text{H}_3\text{O}^+$  Konzentration"

$$\text{pH} = -\log c(\text{H}_3\text{O}^+) \equiv -\log c(\text{H}^+)$$

**Korrekt:**

$$\text{pH} = -\log \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

$c(\text{H}_3\text{O}^+)$  = aktuelle Konzentration ( $x$  mol / l)

$c_0(\text{H}_3\text{O}^+)$  = Standard-Konzentration (1 mol / l)

(Logarithmen sind immer dimensionslos!)

## Ionenkonzentrationen in Wasser

Wasser, H <sub>2</sub> O	$-\log X$	p(X)-Werte
$c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ [mol/l]}$	$-\log 10^{-7}$	pH = 7
$c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ [mol/l]}$	$-\log 10^{-7}$	pOH = 7
$K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ $= 10^{-14} \text{ [mol}^2\text{/l}^2\text{]}$	$-\log 10^{-14}$	$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$ $= 14$

↑  
Increasing  
acidity

Neutral

↓  
Increasing  
alkalinity



Adult fish die  
Fish reproduction  
affected

Normal range  
precipitation  
Normal range  
of stream water

Acid  
rain

## *The pH Scale*



# Säure-Base-Gleichgewichte V.

## MWG, Säurekonstante $K_S$ und Basenkonstante $K_B$



$$K_c = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$

$c(\text{H}_2\text{O}) \approx \text{konst. (verd. Lsg.)}$

$$K_S = K_c \cdot c(\text{H}_2\text{O})$$

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

**Säurekonstante**



$$K_c = \frac{c(\text{HB}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$

$c(\text{H}_2\text{O}) \approx \text{konst. (verd. Lsg.)}$

$$K_B = K_c \cdot c(\text{H}_2\text{O})$$

$$K_B = \frac{c(\text{HB}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})}$$

**Basenkonstante**

## Wichtige Säuren und Basen

<b>Säuren</b>	<b>Formel</b>	<b>K<sub>S</sub></b>	<b>pK<sub>S</sub></b>
Salzsäure	HCl <sub>aq</sub>	10 <sup>3</sup>	-3
Essigsäure	H <sub>3</sub> CCOOH (HAc)	10 <sup>-5</sup>	5
Ammonium-Ion	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10 <sup>-9</sup>	9
<b>Basen</b>	<b>Formel</b>	<b>K<sub>B</sub></b>	<b>pK<sub>B</sub></b>
Ammoniak	NH <sub>3,aq</sub>	10 <sup>-5</sup>	5
Acetat	H <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (Ac <sup>-</sup> )	10 <sup>-9</sup>	9

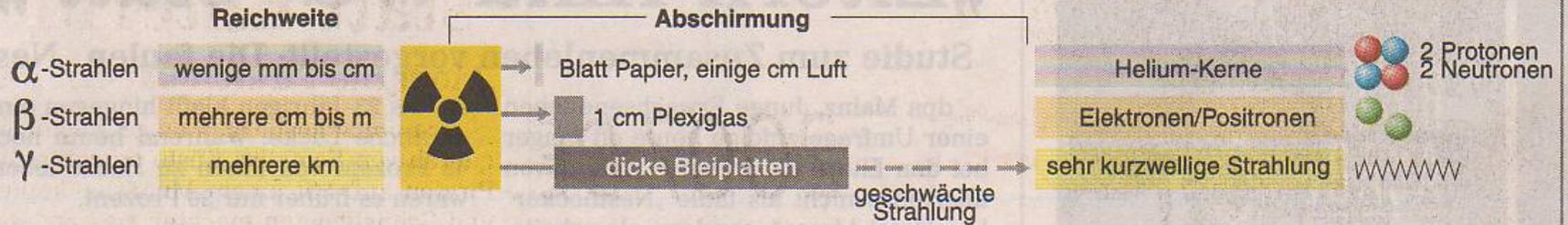
# Einige wichtige Säuren und Basen

**Säuren:** Salpetersäure, Salpetrige Säure, Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Borsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Arsensäure, Fluorwasserstoff, Salzsäure, Hypochlorige Säure, Chlorige Säure, Chlorsäure, Perchlorsäure, Iodsäure

**Basen (Laugen):** Natronlauge, Kalilauge, „Kalkmich“, Bariumhydroxid, Ammoniak, Strontiumhydroxid

# Hintergrund

## Radioaktive Strahlen – Unsichtbare Gefahr



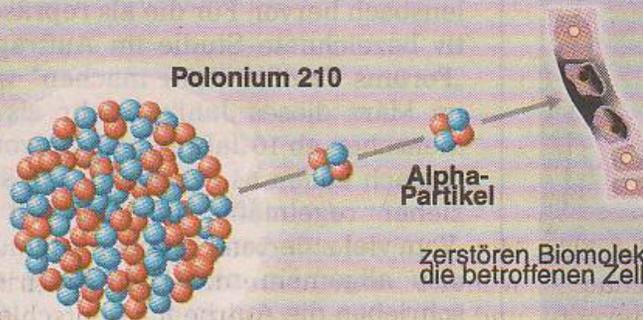
## Polonium 210

- silberweiß glänzendes Metall
- $\alpha$ -Strahler
- Halbwertszeit 138,4 Tage
- Reichweite im Körper: ca. 0,1 mm (weniger als die oberen, toten Hautschichten, deshalb ist der Kontakt von außen relativ ungefährlich)



1 Millionstel Gramm kann einen Menschen töten – wenn es eingeatmet oder über die Nahrung aufgenommen wird

Pro Jahr werden weltweit nur 100 g Polonium produziert



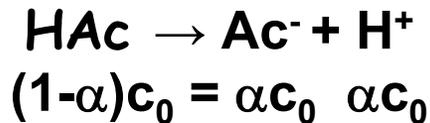
- Verwendung:
  - Zünden von Atombomben
  - Wärmequelle für thermoelektrische Zellen in der Raumfahrt

zerstören Biomoleküle (Proteine, DNA), die betroffenen Zellschichten sterben ab

# Starke und Schwache Elektrolyte - Verdünnungsgesetz von Ostwald

Dissoziationsgrad  $\alpha$

NaCl (starker Elektrolyt): dissoziiert in Lösung **vollständig**:  $\alpha = 1$   
HAc (schwacher Elektrolyt): dissoziiert in Lösung **unvollständig**  $\alpha \ll 1$



$(1-\alpha)c_0$  : undissoziierte Menge

W. Ostwald: 1853-1932  
NP 1909: Katalyse ...

$$\frac{\alpha c_0 \times \alpha c_0}{(1-\alpha)c_0} = K$$

Vereinfachung:  $(1-\alpha) \sim 1$  weil  $\alpha \ll 1$ :  $\alpha^2 = 1/c_0 \quad K$

-  $1/c_0 = \text{Verdünnung}$ : Dissoziationsgrad  $\alpha$  ist **proportional zur Verdünnung** (schwache Elektrolyte)

## Stärke von Säuren und Basen

**Maßzahlen:**  $K_{S/B}$ -Werte bzw.  $pK_{S/B}$ -Werte

$$pK_S = -\log K_S; \quad pK_B = -\log K_B$$

**Große  $K_{SB}$ :** Starke Säure / Base und v. v.

**Großer  $pK_{SB}$ :** Schwache Säure / Base und v. v.

Säure / Base	$K_{SB}$	$pK_{SB}$
stark	$> 1$	$< 0$ (negativ!)
mittel	1 bis $10^{-4,5}$	0 bis 4,5
schwach	$< 10^{-4,5}$	$> 4,5$

# pH-Wert-Berechnung I.



$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \qquad c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{K_s \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

Die **exakte Berechnung** von  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  bzw. des pH-Werts erfordert die Kenntnis von:

1.  $K_s$ -Wert
2. Säure-Konzentration  $c(\text{HA})$
3. Anionen-Konzentration  $c(\text{A}^-)$

Zur Berechnung können exakte und Näherungsverfahren benutzt werden.

pH-Berechnungen sind grundsätzlich nur auf der Basis der Konzentrationsangabe [mol / l] möglich. Sämtliche anderen Konzentrations- bzw. Gehaltsangaben müssen umgerechnet werden!

# pH-Wert-Berechnung II.

## 1. Starke Säure / Base



Näherung: Reaktionen laufen vollständig ab (Vollständige Protolyse)

$$c(\text{H}^+) = c^0(\text{HA}) \longrightarrow \text{pH}(\text{Säure}) = -\log c^0(\text{HA})$$

$$c(\text{OH}^-) = c^0(\text{B}) \longrightarrow \text{pOH}(\text{Base}) = -\log c^0(\text{B})$$

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

$$\text{pH}(\text{Base}) = 14 + \log c^0(\text{B})$$

**Beispiele:** 0,1 molare HCl  
pH = 1

0,01 molare NaOH  
pH = 12

## pH-Wert-Berechnung III.

### Schwache Säure:



Näherung:  $c(\text{HA}) \approx c^0(\text{HA})$

Stöchiometrie:  $c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-)$

$$K_S = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{HA})}$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_S \cdot c(\text{HA})}$$

$$\text{pH}_S = \frac{1}{2} [\text{p}K_S - \log c(\text{HA})]$$

### Schwache Base:



Näherung:  $c(\text{B}) \approx c^0(\text{B})$

Stöchiometrie:  $c(\text{HB}^+) = c(\text{OH}^-)$

$$K_B = \frac{c(\text{HB}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})} = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{B})}$$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_B \cdot c(\text{B})}$$

$$\text{pOH}_B = \frac{1}{2} [\text{p}K_B - \log c(\text{B})]$$

$$\text{pH}_B = 14 - \frac{1}{2} [\text{p}K_B - \log c(\text{B})]$$

## pH-Wert-Berechnung IV.

### Beispiel Schwache Säure:



Konz  $c^0(\text{HA}) = 10^{-3} \text{ mol/l}$

Säurekonst.:  $\text{pK}_s(\text{HAc}) = 5$

Mit

$$\text{pH}_s = \frac{1}{2} [\text{pK}_s - \log c(\text{HA})]$$

und

$$c(\text{HA}) \approx c^0(\text{HA})$$

folgt:

$$\text{pH}_s = \frac{1}{2} [5 - \log 10^{-3}] = \underline{\underline{4}}$$

### Beispiel Schwache Base:



Konz:  $c^0(\text{NH}_3) = 10^{-1} \text{ mol/l}$

Basenkonst.:  $\text{pK}_B(\text{NH}_3) = 5$

Mit

$$\text{pH}_B = 14 - \frac{1}{2} [\text{pK}_B - \log c(\text{B})]$$

und

$$c(\text{NH}_3) \approx c^0(\text{NH}_3)$$

folgt:

$$\begin{aligned} \text{pH}_B &= 14 - \frac{1}{2} [5 - \log 10^{-1}] \\ &= \underline{\underline{11}} \end{aligned}$$

# pH-Wert-Berechnung V.

## Grenzen der verwendeten Gleichungen / Näherungen:

- 1) **Mittelstarke Säuren:** Weder die Näherungen für starke S/B noch jene für schwache S/B gelten und sind erlaubt für Berechnungen.

$$c(\text{H}^+) = -\frac{K_s}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_s}{2}\right)^2 + K_s \cdot c^0(\text{HA})}$$

- 2) **Verdünnte Lsg.:**  
( $c < 10^{-4}$  mol/l)  
Durch die Autoprotolyse des Wassers wird  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  und  $c(\text{OH}^-)$  mitbestimmt.  
(Bsp.: pH einer  $10^{-10}$  m HCl?)

- 3) **Konzentrierte Lsg.:**  
( $c > 10^{-1}$  mol/l)  
**“Aktivitäten”**  
Bildung von Ionenaggregaten; die Zahl unabhängig in der Lsg. befindlicher Teilchen verringert sich und die Lsg. erscheint geringer konzentriert

# Konzentration und Aktivität

## Bedeutung

**Aktivität a:** Wirksamer Teil der molaren Konzentration

$$a = f_a \cdot c \text{ [mol/l]}$$

$f_a$  = Aktivitäts-Koeffizient

Für verdünnte ("ideale") Lösungen gilt:  $\lim_{c \rightarrow 0} f_a = 1 \longrightarrow a = c$

**MWG bei hoher Konzentration:**  $A + B \rightleftharpoons AB$

$$K_c = \frac{a(AB)}{a(A) \cdot a(B)} = \frac{f_a \cdot c(AB)}{f_a \cdot c(A) \cdot f_a \cdot c(B)}$$

# Puffersysteme I.

---

**Physiologische Reaktionsbedingungen:** pH-Konstanz ist eine wesentliche Voraussetzung für das Ablaufen chemischer Reaktionen im menschlichen Organismus.

**Problem:** Reaktionen “erzeugen” oder “verbrauchen” Protonen!

**Lösung:**

## Puffersysteme

- 1) Puffersysteme halten den **pH von Lösungen** bei Zugabe von Säure oder Base ebenso wie beim Verdünnen **konstant**.
- 2) Puffersysteme bestehen immer aus einer **schwachen Säure** und der **korrepondierenden Base**; Bsp.: **HAc + Ac<sup>-</sup>** (als NaAc)

## Puffersysteme II.

3) **Wirkungsweise** von Puffersystemen:

a) Puffer plus starke Säure (HCl):



b) Puffer plus starke Base (NaOH):



4) **pH-Werte** von Puffersystemen:

$$K_s = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

$$c(\text{H}^+) = K_s \cdot \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$$

$$\text{pH}_s = \text{p}K_s + \log \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

(Henderson-Hasselbalch-Gl.)

# Puffersysteme III.

## Biologisch relevante Puffersysteme

Pufferwirkung im "physiologischen" Bereich von pH = 6,9 bis pH = 7,4

### Säure (S)

### korrespond. Base (B)

1)  $\text{H}_2\text{CO}_3$   
Kohlensäure

$\text{HCO}_3^-$   
Hydrogencarbonat

2)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$   
Dihydrogenphosphat

$\text{HPO}_4^{2-}$   
Hydrogenphosphat

3)  $\text{NH}_4^+$   
Ammoniumion

$\text{NH}_3$   
Ammoniak

# Puffersysteme IV.

## pH-Werte wichtiger Puffersysteme

$$\text{pH} = \text{pK}_S + \log \left( \frac{[\text{Base}]}{[\text{Säure}]} \right)$$

### 1) Acetat / Essigsäure

$\text{pK}_S(\text{HAc}) = 4,75$ . Es sei  $c(\text{NaAc}) : c(\text{HAc}) = 1 : 1$ .

$$\text{pH} = 4,75 + \log (1 / 1) = \mathbf{4,75}$$

### 2) Ammoniak / Ammoniumchlorid

$\text{pK}_B(\text{NH}_3) = 4,75$        $\text{pK}_S(\text{NH}_4^+) = 9,25$

Es sei  $c(\text{NH}_3) : c(\text{NH}_4^+) = 1 : 1$ .

$$\text{pH} = 9,25 + \log (1 / 1) = \mathbf{9,25}$$

### 3) "Phosphat-Puffer" ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$ )

$\text{pK}_S(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,21$ . Es sei  $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = c(\text{HPO}_4^{2-})$

$$\text{pH} = 7,21 + \log (1 / 1) = \mathbf{7,21}$$

# pH-Wert-Berechnung V.

## pH-Änderung bei Säurezugabe in ungepuffert und gepuffert Lsg

### Ohne Puffer:

Gegeben: 1 Liter H<sub>2</sub>O (pH = 7)

Zugabe: a) 0,1 mol HCl(g)  
b) 1ℓ 0,1 mol HCl<sub>aq</sub>

### Ergebnis:

a)  $c(\text{HCl}) = c(\text{H}^+) \approx 0,1 \text{ mol} / \ell$   
pH = 1 ( $\Delta\text{pH} = 6$ )

b)  $c(\text{HCl}) = c(\text{H}^+) \approx 0,05 \text{ mol} / \ell$   
(Verdünnungseffekt !)  
pH = 1,30 ( $\Delta\text{pH} = 5,70$ )

$$c(\text{H}^+) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

### Mit Puffer:

Gegeben: 1 ℓ Puffer Hac / Ac<sup>-</sup>

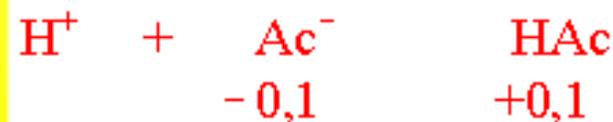
$$c(\text{HAc}) = 1 \text{ mol} / \ell$$

$$c(\text{Ac}^-) = 1 \text{ mol} / \ell$$

$$\text{pK}_s(\text{HAc}) = 5$$

$$\text{pH} = \text{pK}_s + \log\left(\frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}\right) = 5$$

Zugabe: 0,1 mol HCl(g)



### Ergebnis:

$$\text{pH} = 4,91 \quad (\Delta\text{pH} = 0,09)$$

## Säure-Base-Titrationen II.

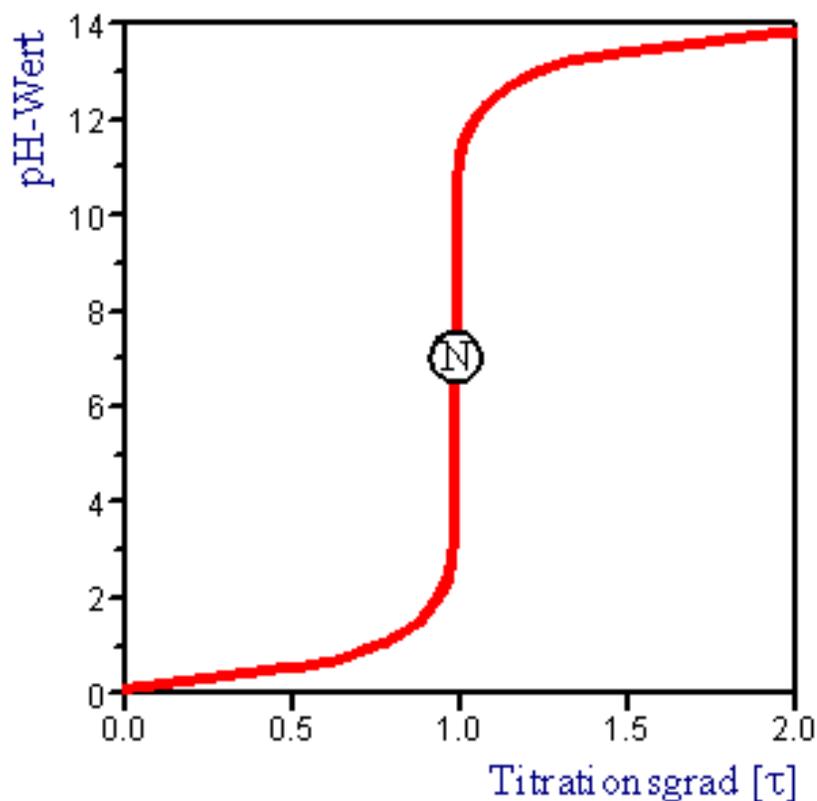
**Neutralisation:** Reaktion äquivalenter Mengen von S und B  
Äquivalente Mengen liegen vor, wenn  
die Stoffmenge der  $H^+$ -Ionen aus der Säure Protolyse  
der Stoffmenge der  $OH^-$ -Ionen aus der Basen-Protolyse  
entspricht.

**Äquivalenzpunkt:** Punkt der Reaktion äquivalenter Mengen S  
und B ( angezeigt durch S-/B-Indikatoren)



# Säure-Base-Titrationen III.

## Aussehen der Titrationskurve HCl + NaOH



Beispiel einer Titration einer **starken Säure** mit einer **starken Base**

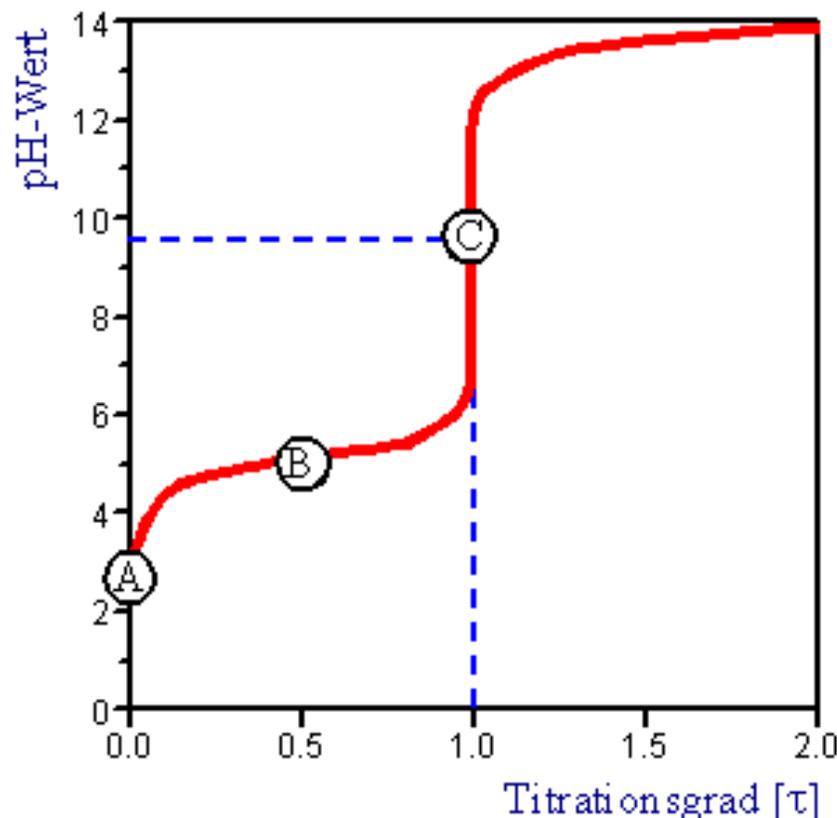
$c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol / l}$

**N:** Neutral-Punkt,  $\text{pH} = 7$   
(= Äquivalenzpunkt)

**Großer pH-Sprung am Äquivalenzpunkt!**

# Säure-Base-Titrationsen IV.

## 1. Aussehen der Titrationskurve HAc + NaOH



Beispiel einer Titration einer schwachen Säure mit einer starken Base

$$c^0(\text{HAc}) = 1 \text{ mol / l}$$

$$K_S(\text{HAc}) = 10^{-5}$$

$$K_B(\text{Ac}^-) = 10^{-9}$$

## Säure- Base-Indikatoren (Auswahl)

---

Indikator	Umschlagsbereich	
	pH	Farbwechsel
Methylrot	4,4 - 6,2	rot - gelb
Lackmus	5,0 - 8,0	rot - blauviolett
Phenolphthalein	8,4 - 10	farblos - pink

## pH-Werte wässriger Salzlösungen

Salz	Säure	Base	pH
NaCl	stark	stark	= 7
NH <sub>4</sub> Cl	stark	schwach	< 7
NaAc	schwach	stark	> 7
NH <sub>4</sub> Ac	schwach	schwach	= 7

### Hydrolyse:

**Salze starker Säuren mit schwachen Basen reagieren sauer.**

**Salze starker Basen mit schwachen Säuren reagieren basisch.**

# Wasserhärte I.

Die **Wasserhärte** ist ein Maß für die Menge an gelösten höherwertigen ( $n^+ > 1^+$ ) Kationen (hauptsächlich  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  als Hydrogencarbonat  $\text{HCO}_3^-$  bzw. Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Man unterscheidet die **Gesamthärte** ( $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ ) von der **Kalkhärte** (nur  $\text{Ca}^{2+}$ ) und der **Carbonathärte** (Gehalt an  $\text{HCO}_3^-$ )

Die Maßeinheit für die **Wasserhärte** ist das Grad deutscher Härte ( $^\circ\text{dH}$ )

$$1 \text{ }^\circ\text{dH} = 10,0 \text{ mg CaO / Liter}$$

$$1 \text{ }^\circ\text{dH} = 7,18 \text{ mg MgO / Liter}$$

Bereiche der **Wasserhärte**:

**sehr weich**:  $1^\circ\text{dH}$  (Gotha); **mittelhart**:  $16^\circ\text{dH}$  (München); **sehr hart**:  $37^\circ\text{dH}$  (Würzburg);

**temporäre Härte**: Hydrogencarbonat (durch Kochen zu beseitigen)

**permanente Härte**:  $\text{CaSO}_4$  ( durch Kochen **nicht** zu beseitigen)

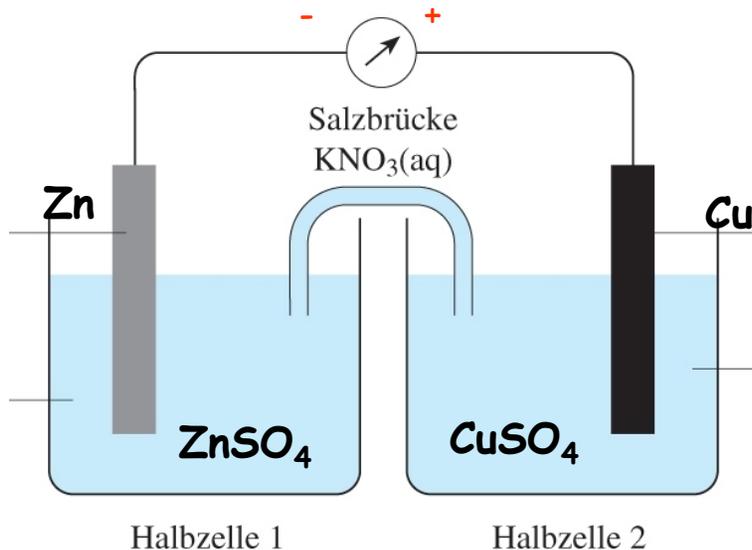
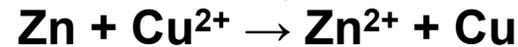
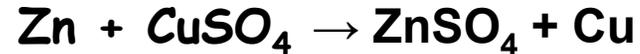
# Grundlagen der Elektrochemie Spannungsreihe der Metalle

In welcher Richtung laufen Redoxreaktionen bevorzugt ab ?

Zn-Stab in  $\text{CuSO}_4$ -Lösung:

Zn geht in Lösung Cu wird abgeschieden.

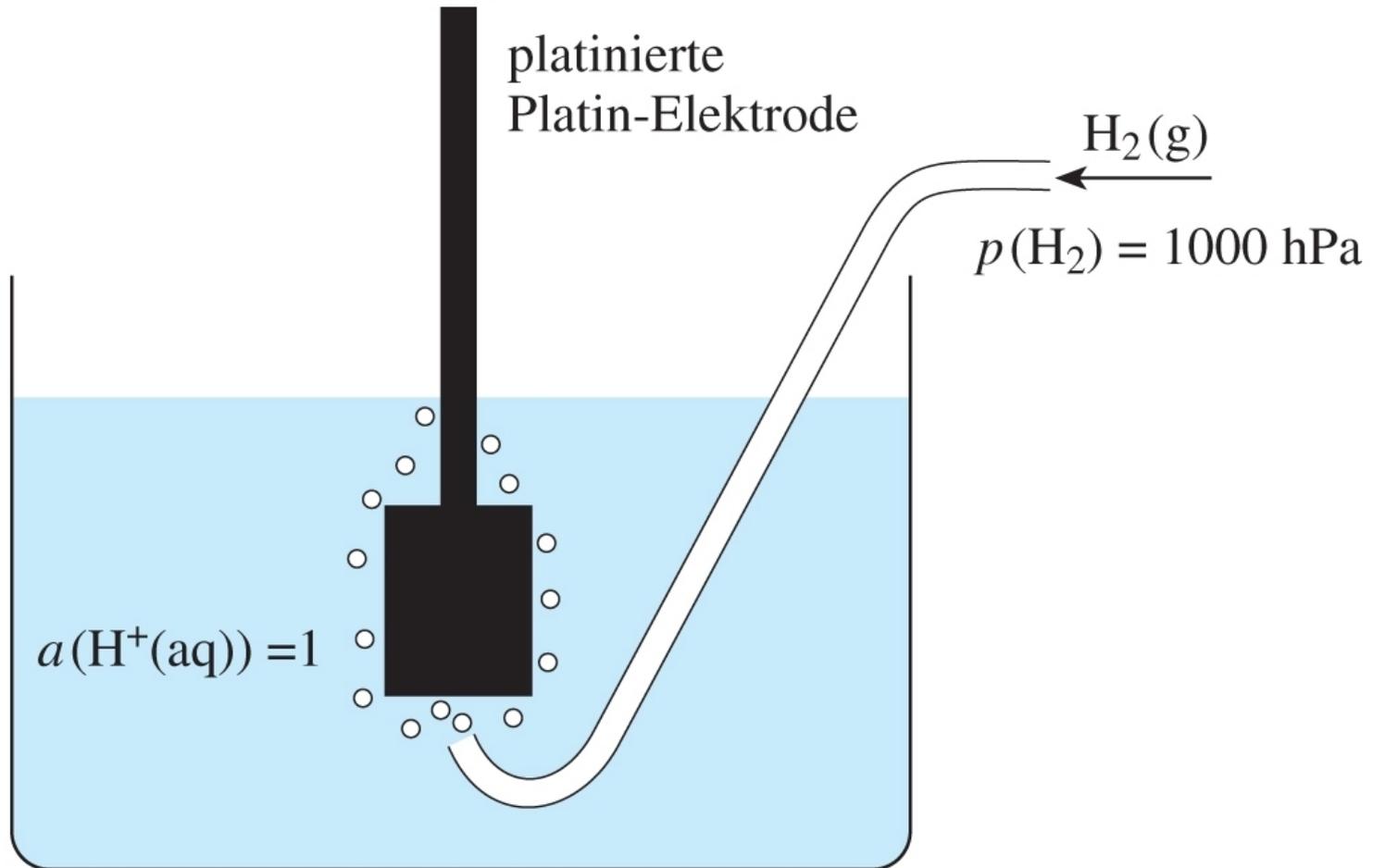
Triebkraft ?



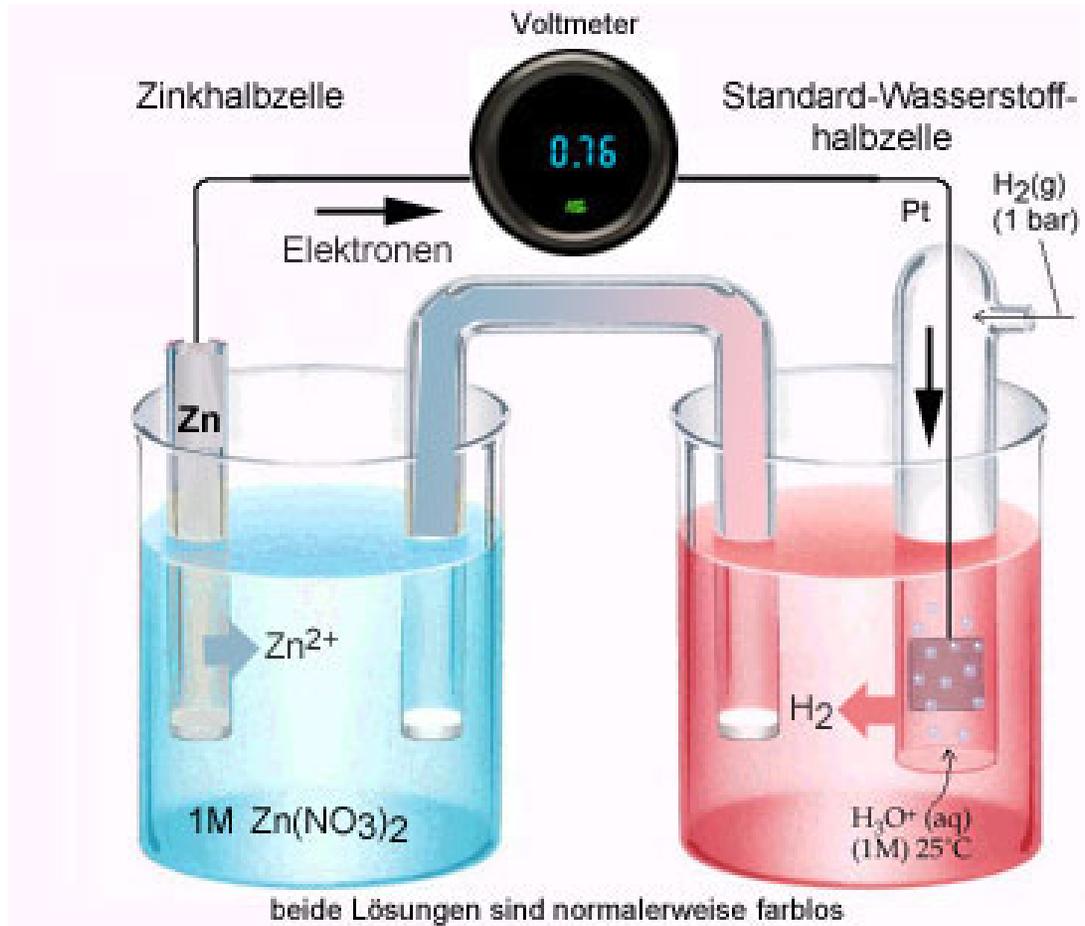
**Potentialgefälle:** es gehen mehr  $\text{Zn}^{2+}$  in Lösung als  $\text{Cu}^{2+}$  d.h. der Zn-Stab lädt sich gegenüber dem Cu-Stab negativ auf ( $\rightarrow$  Spannung).

Potential **einer** Halbzelle ist **nicht** messbar !

# Wasserstoffnormalelektrode als Referenzelektrode für die Definition der Spannungsreihe



# Spannungsreihe der Metalle



## Die Spannungsreihe der Metalle: **Standard**-Redoxpotentiale ( $E^0$ ) in V

<b>Li(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Li<sup>+</sup>(aq)</b>	+	<b>e<sup>-</sup></b>	<b>-3,04</b>
<b>K(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>K<sup>+</sup>(aq)</b>	+	<b>e<sup>-</sup></b>	<b>-2,92</b>
<b>Ca(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Ca<sup>2+</sup>(aq)</b>	+	<b>2e<sup>-</sup></b>	<b>-2,87</b>
<b>Na(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Na<sup>+</sup>(aq)</b>	+	<b>e<sup>-</sup></b>	<b>-2,71</b>
<b>Mg(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Mg<sup>2+</sup>(aq)</b>	+	<b>2e<sup>-</sup></b>	<b>-2,36</b>
<b>Al(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Al<sup>3+</sup>(aq)</b>	+	<b>3e<sup>-</sup></b>	<b>-1,66</b>
<b>Mn(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Mn<sup>2+</sup>(aq)</b>	+	<b>2e<sup>-</sup></b>	<b>-1,18</b>
<b>Zn(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Zn<sup>2+</sup>(aq)</b>	+	<b>2e<sup>-</sup></b>	<b>-0,76</b>
<b>Cr(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Cr<sup>3+</sup>(aq)</b>	+	<b>2e<sup>-</sup></b>	<b>-0,74</b>
<b>Fe(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Fe<sup>2+</sup>(aq)</b>	+	<b>2e<sup>-</sup></b>	<b>-0,41</b>
<b>Cd(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Cd<sup>2+</sup>(aq)</b>	+	<b>2e<sup>-</sup></b>	<b>-0,40</b>
<b>Co(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Co<sup>2+</sup>(aq)</b>	+	<b>2e<sup>-</sup></b>	<b>-0,28</b>
<b>Ni(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Ni<sup>2+</sup>(aq)</b>	+	<b>2e<sup>-</sup></b>	<b>-0,23</b>
<b>Sn(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Sn<sup>2+</sup>(aq)</b>	+	<b>2e<sup>-</sup></b>	<b>-0,14</b>
<b>Pb(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Pb<sup>2+</sup>(aq)</b>	+	<b>2e<sup>-</sup></b>	<b>-0,13</b>
<b>Cu(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Cu<sup>2+</sup>(aq)</b>	+	<b>2e<sup>-</sup></b>	<b>+0,35</b>
<b>Ag(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Ag<sup>+</sup>(aq)</b>	+	<b>e<sup>-</sup></b>	<b>+0,80</b>
<b>Hg(l)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Hg<sup>2+</sup>(aq)</b>	+	<b>2e<sup>-</sup></b>	<b>+0,85</b>
<b>Pt(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Pt<sup>2+</sup>(aq)</b>	+	<b>2e<sup>-</sup></b>	<b>+1,20</b>
<b>Au(s)</b>	$\rightleftharpoons$	<b>Au<sup>3+</sup>(aq)</b>	+	<b>3e<sup>-</sup></b>	<b>+1,41</b>



Regeln:

1. Je negativer das Redoxpotential desto stärker die reduzierende Wirkung des reduzierten Teilchens.

2. Je positiver das Redoxpotential desto stärker die oxidierende Wirkung des oxidierten Teilchens.

z.B.:  $\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}$ : -0,41 V       $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ : +0,35 V

also:  $\text{Cu}^{2+}$  oxidiert Fe oder Fe reduziert  $\text{Cu}^{2+}$

# Die Nernstsche Gleichung: Abhängigkeit des Redoxpotentials von der Konzentration

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$E^0$ : Normalpotential oder Standardpotential

$R$ : 8,314 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>,  $T$ : Temp. in K,  $F$ : 96487 C mol<sup>-1</sup>

$z$ : Anzahl der ausgetauschten Elektronen

Falls  $[Ox]$  und  $[Red] = 1 \text{ mol l}^{-1} \Rightarrow E = E^0$

umgeformt, eingesetzt und vereinfacht



Walther H. Nernst

1864 - 1961

NP 1920

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

allgemein:  
Massenwirkungsgesetz

Beachte:  $\lg[*]^n = n \lg[*]$

reduzierende Wirkung nimmt ab

<u>Ox</u> (oxidierte Form)		⇌	<u>Red</u> (reduzierte Form)	<u>Normal- potential</u> E°
Li <sup>⊕</sup>	+ e <sup>⊖</sup>	⇌	Li	-3,03
K <sup>⊕</sup>	+ e <sup>⊖</sup>	⇌	K	-2,92
Ca <sup>2⊕</sup>	+ 2 e <sup>⊖</sup>	⇌	Ca	-2,76
Na <sup>⊕</sup>	+ e <sup>⊖</sup>	⇌	Na	-2,71
Mg <sup>2⊕</sup>	+ 2 e <sup>⊖</sup>	⇌	Mg	-2,40
Zn <sup>2⊕</sup>	+ 2 e <sup>⊖</sup>	⇌	Zn	-0,76
S	+ 2 e <sup>⊖</sup>	⇌	S <sup>2⊖</sup>	-0,51
Fe <sup>2⊕</sup>	+ 2 e <sup>⊖</sup>	⇌	Fe	-0,44
● 2 H <sub>3</sub> O <sup>⊕</sup>	+ 2 e <sup>⊖</sup>	⇌	2 H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	0,00 ●
Cu <sup>2⊕</sup>	+ e <sup>⊖</sup>	⇌	Cu <sup>⊕</sup>	+0,17
Cu <sup>2⊕</sup>	+ 2 e <sup>⊖</sup>	⇌	Cu	+0,35
O <sub>2</sub>	+ 2 H <sub>2</sub> O + 4 e <sup>⊖</sup>	⇌	4 OH <sup>⊖</sup>	+0,40*
I <sub>2</sub>	+ 2 e <sup>⊖</sup>	⇌	2 I <sup>⊖</sup>	+0,58
Fe <sup>3⊕</sup>	+ e <sup>⊖</sup>	⇌	Fe <sup>2⊕</sup>	+0,75
CrO <sub>4</sub> <sup>2⊖</sup>	+ 8 H <sub>3</sub> O <sup>⊕</sup> + 3 e <sup>⊖</sup>	⇌	12 H <sub>2</sub> O + Cr <sup>3⊕</sup>	+1,30
Cl <sub>2</sub>	+ 2 e <sup>⊖</sup>	⇌	2 Cl <sup>⊖</sup>	+1,36
MnO <sub>4</sub> <sup>⊖</sup>	+ 8 H <sub>3</sub> O <sup>⊕</sup> + 5 e <sup>⊖</sup>	⇌	12 H <sub>2</sub> O + Mn <sup>2⊕</sup>	+1,50
O <sub>3</sub>	+ 2 H <sub>3</sub> O <sup>⊕</sup> + 2 e <sup>⊖</sup>	⇌	3 H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	+1,90

oxidierende Wirkung nimmt zu

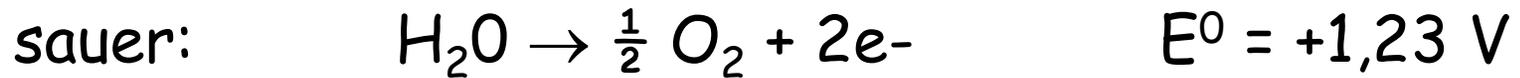
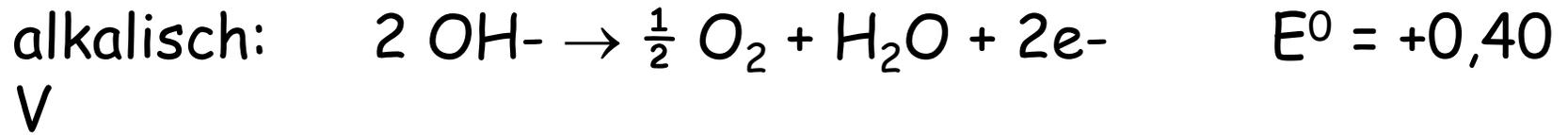
z.B.  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ : +1,30 V       $\text{S}/\text{S}^{2-}$ : -0,51 V



pH-Abhängigkeit von Redoxgleichgewichten:

z.B.  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{MnO}_4^{1-}/\text{Mn}^{2+}$

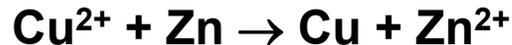
## Sauerstoff als Oxidationsmittel in Abhängigkeit vom pH



(d.h.  $\text{O}_2$  hat im sauren Bereich eine stärker oxidierende Wirkung als im alkalischen)

# Anwendung der Nernstschen Gleichung

Lage von Redoxgleichgewichten und Berechnung der Gleichgewichtskonstanten



Wie groß ist  $\Delta E^0$  und welche Bedeutung hat dieser Wert?

Gleichgewichtsbedingung:

$$E_{\text{cu}} = E_{\text{zn}}:$$

$$+0,34\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]} = -0,76\text{V} + \frac{0,059\text{V}}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]}$$

$$\Delta E = +1,1 = \frac{0,059\text{V}}{2} \left( \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]} - \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]} \right)$$

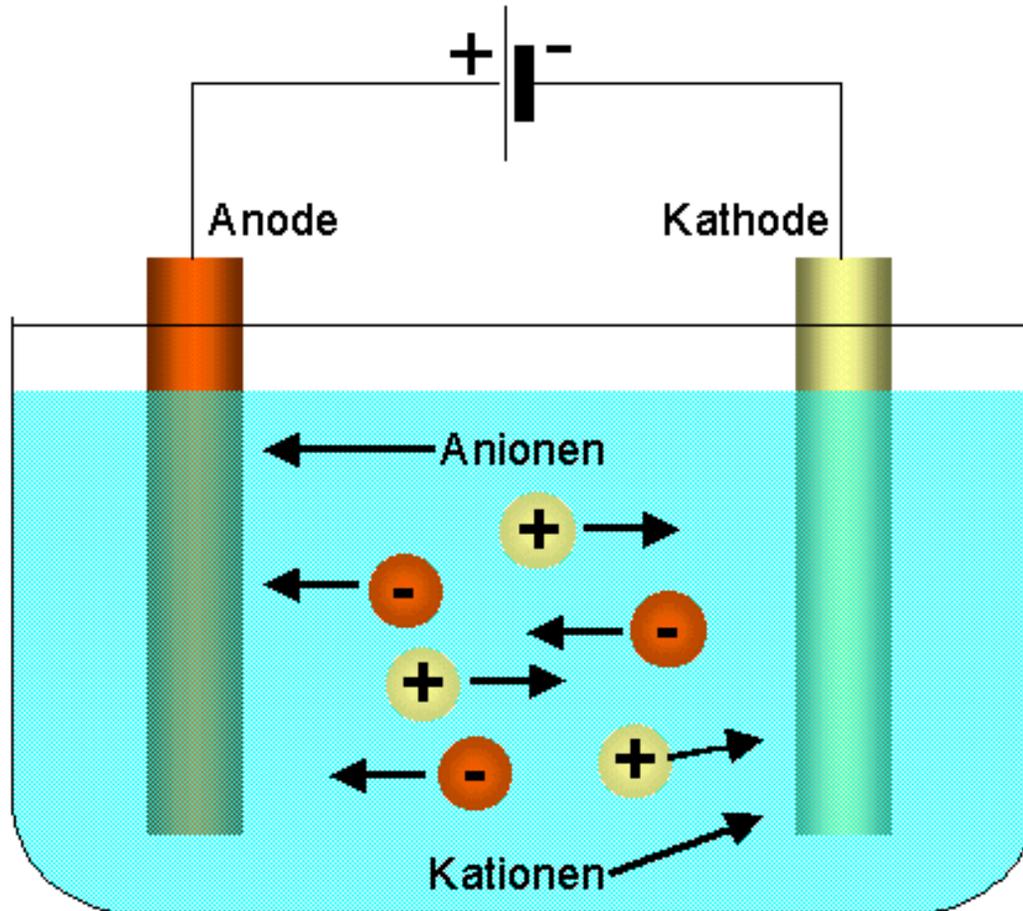
$$= \frac{0,059\text{V}}{2} \left( \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}] \times [\text{Cu}]}{[\text{Zn}] \times [\text{Cu}^{2+}]} \right) = \frac{0,059}{2} \text{V} \lg K$$

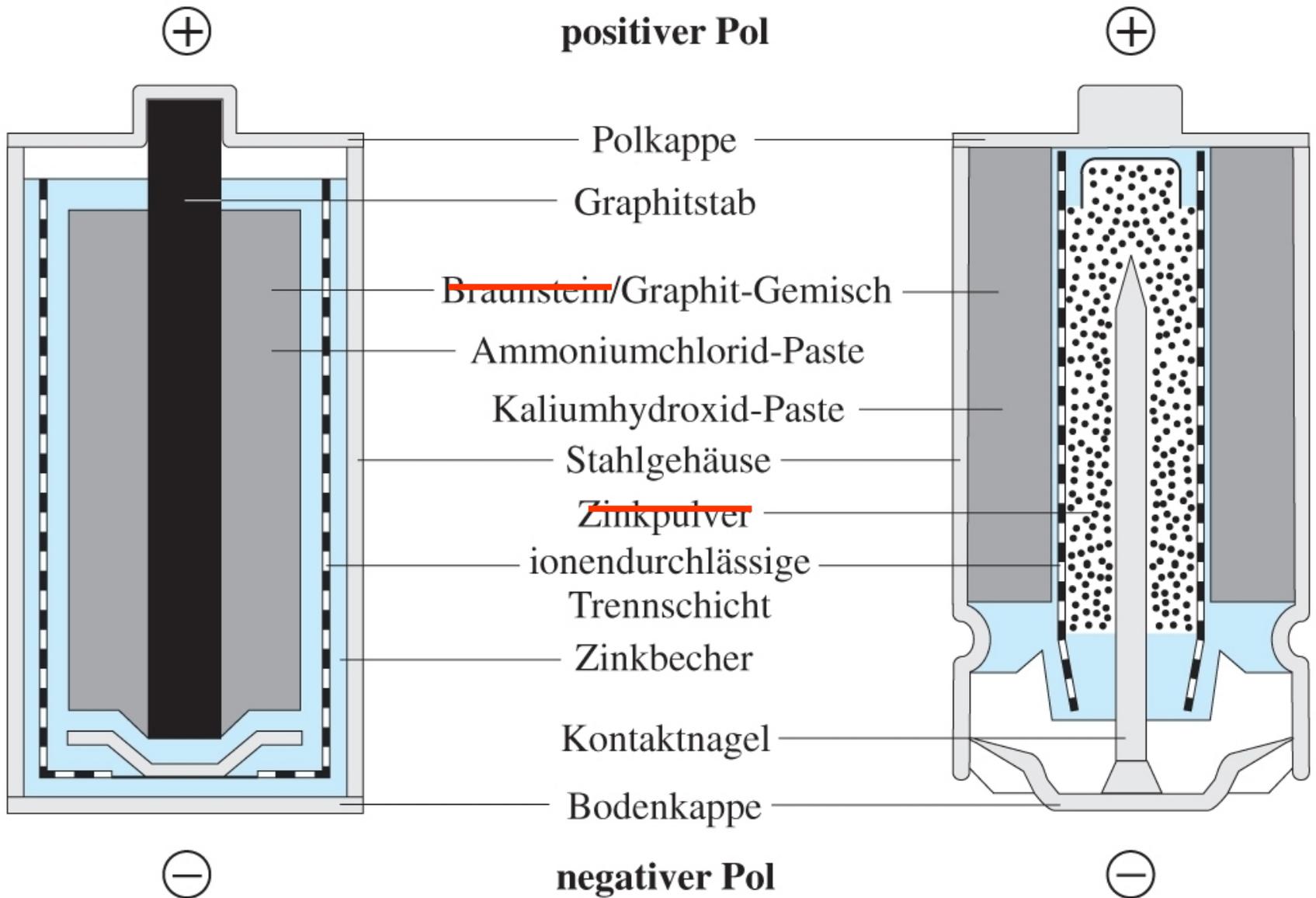
$$\frac{2,2}{0,059} = \lg K = 37,3 \quad \text{d.h. } K = 10^{37,3}$$

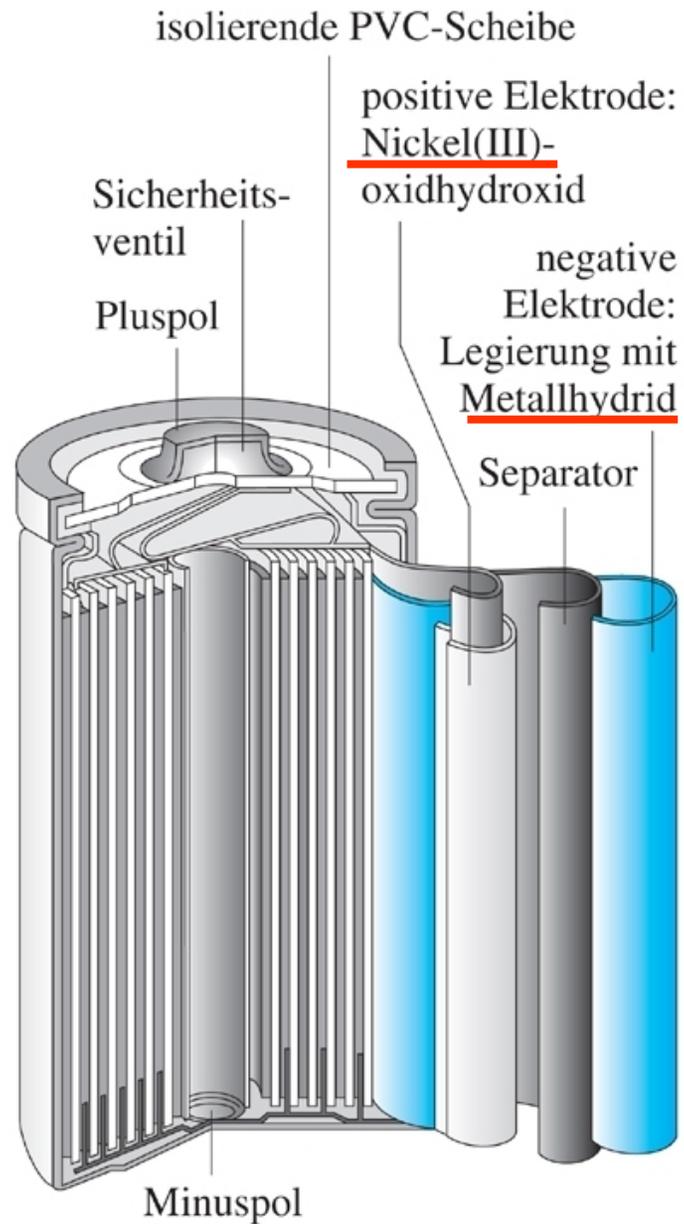
# Bedeutung der Elektrochemie für die Praxis

- Rosten von Eisen (Modell: Tropfenkorrosion)
- Batterien, Akkus, Brennstoffzellen
- **Technische Elektrolysen:**
- Raffination von Edelmetallen (Ag, Au, Cu)
- Chloralkalielektrolyse ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ , NaOH)
- alle technischen Prozesse, die mit Redoxreaktionen verbunden sind (z.B. Hochofenprozeß, Schwefelsäureherstellung nach dem Kontaktverfahren u.a.)

# Grundprinzip einer Elektrolyse (erzwungene Redoxreaktion)







Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung11-12.jpg

## „Passivierung“ und „Überspannung“ bei Redoxreaktionen und anderen elektrochemischen Prozessen

**Passivierung:** Bildung einer für Ionen aus der Lösung undurchdringlichen Deckschicht (z.B. lösen sich einige unedle Metalle wie Fe oder Cr wegen Bildung einer passivierenden Oxidhaut nicht in konz.  $\text{HNO}_3$ ).

**Überspannung:** An bestimmten Elektrodenoberflächen erfolgt manchmal bei Elektrolysen **keine** Abscheidung etwa von  $\text{H}_2$  obwohl dies nach Lage des Redoxpotentials der Fall sein müsste (z.B. Amalgamverfahren der Chloralkalielektrolyse)

# Technische Elektrolysen: Chloralkalielektrolyse (Diaphragmaverfahren)

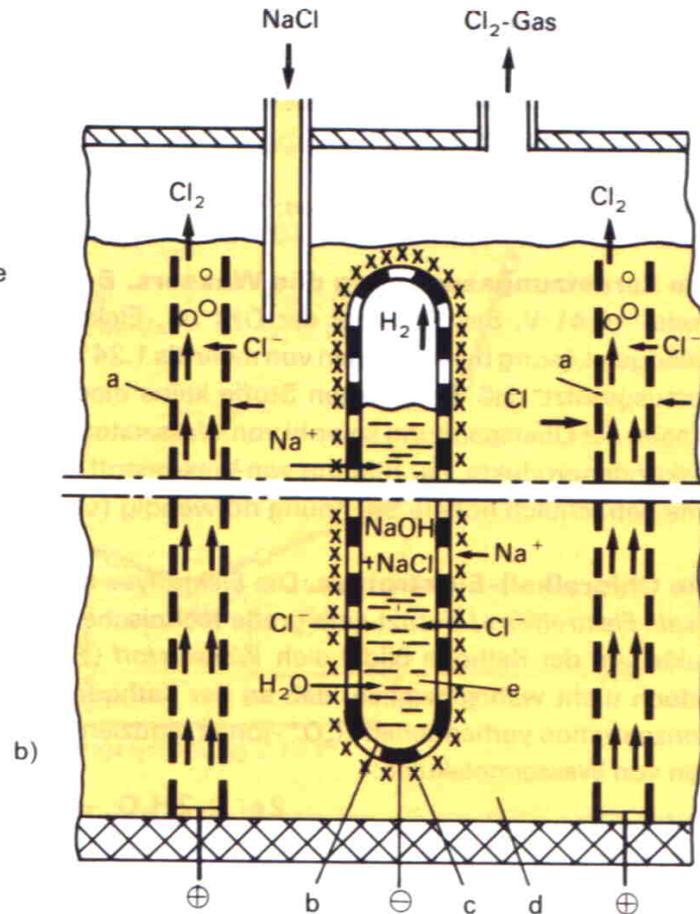
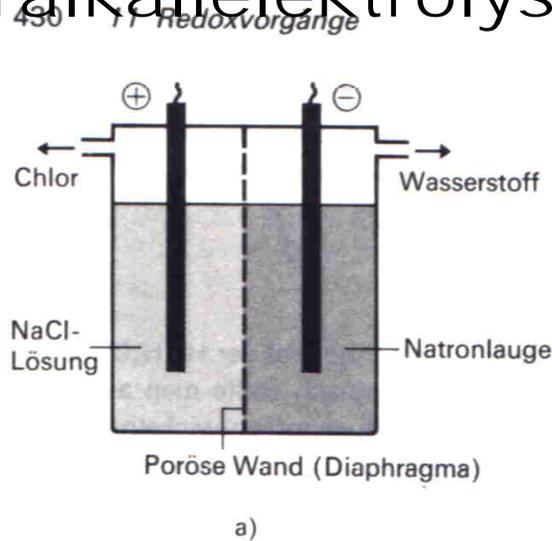


Abb. 11.11. Diaphragma-Verfahren

a) Schema

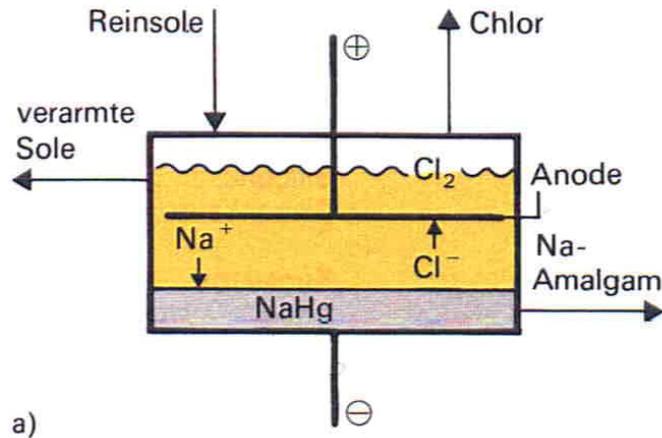
b) Prinzip der Diaphragma-Zelle (vertikaler Schnitt)

a Metallanode b Stahlnetzkatode, als flacher Hohlkörper ausgebildet c Diaphragma d Anolytraum e Katholytraum

Der Elektrodenabstand ist in Wirklichkeit viel kürzer; das Diaphragma und die Anode berühren sich beinahe

# Technische Elektrolyse: Chloralkalielektrolyse (Amalgamverfahren)

11.8 Die Elektrolyse 431

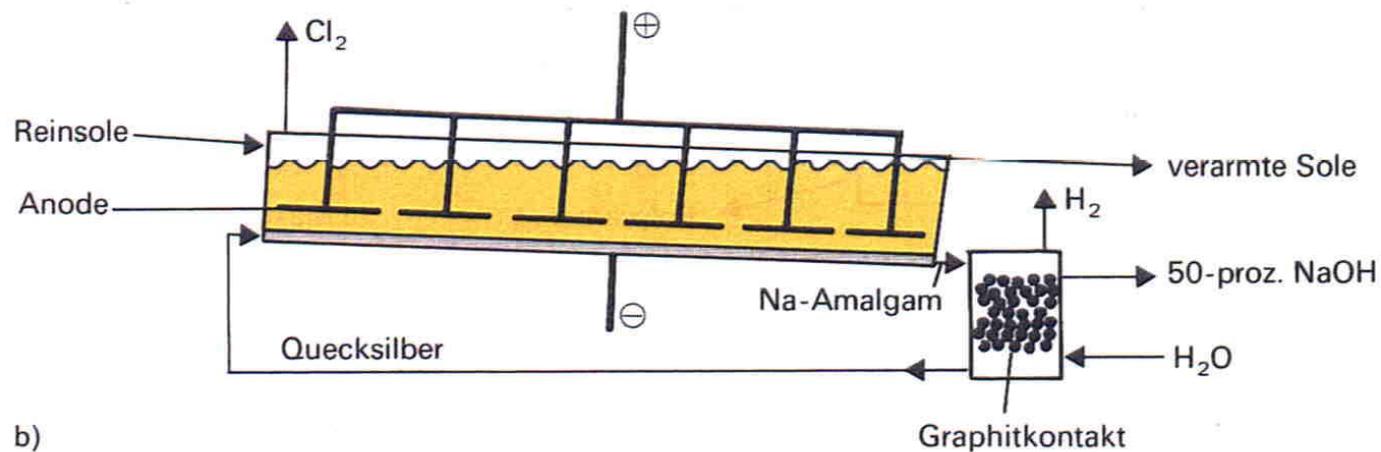


a)

Abb. 11.12. Quecksilber-Verfahren

a) Schematische Darstellung

b) Elektrolysezelle für das  
Quecksilberverfahren



b)

# Chloralkalielektrolyse (Quecksilberverfahren)

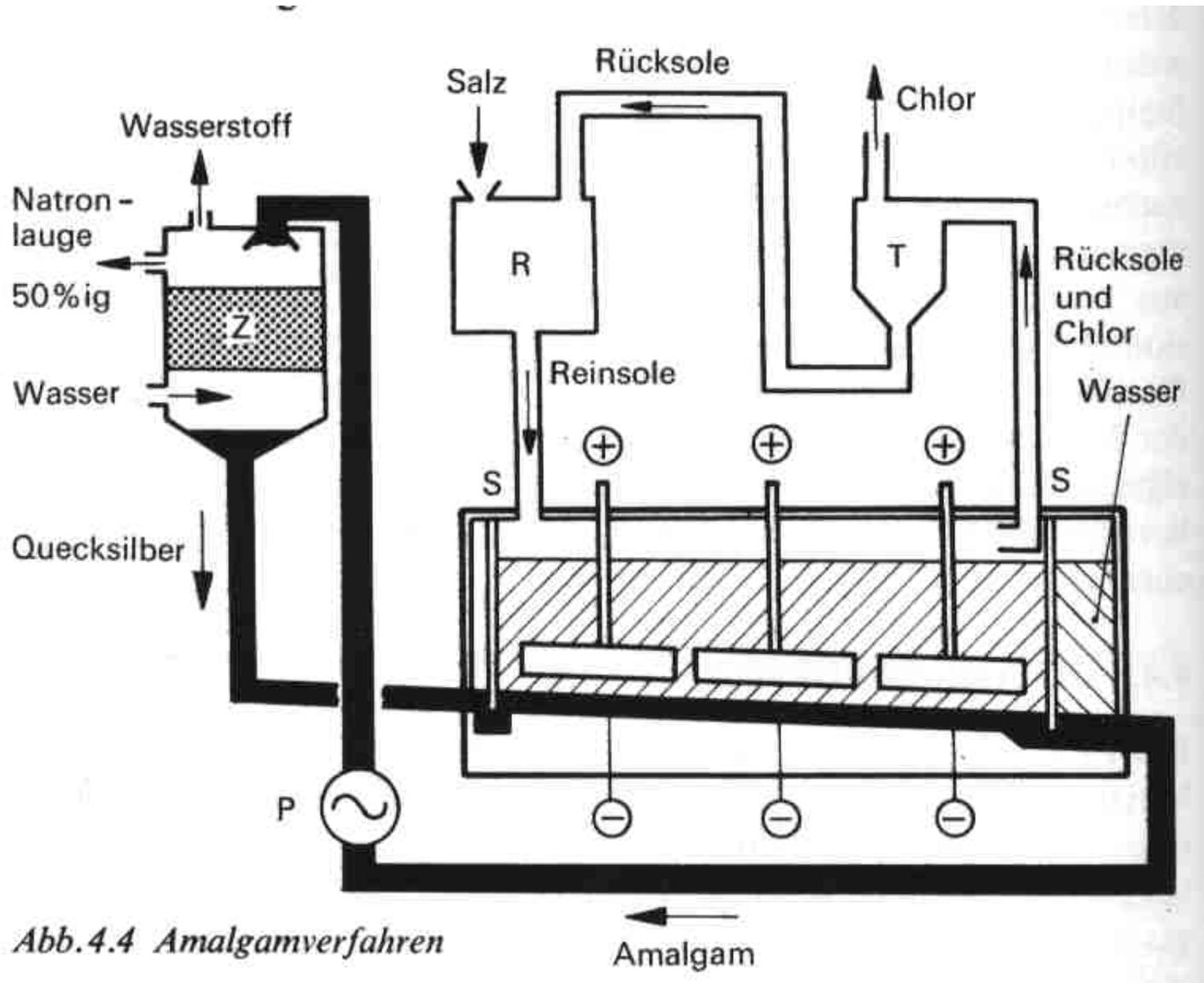


Abb.4.4 Amalgamverfahren