

# Vorlesung Anorganische Chemie

Prof. Ingo Krossing

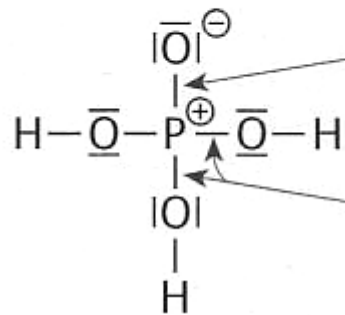
WS 2007/08

B.Sc. Chemie

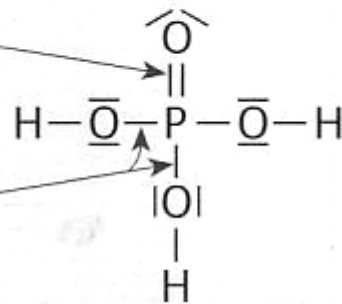
# Oktettregel und rationale Schreibweise

Valenzstrichformeln

nach der Oktettregel



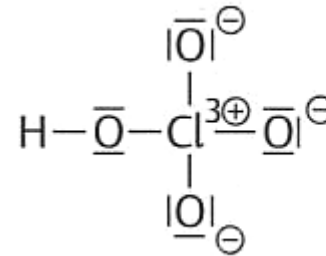
ohne Formal-ladungen



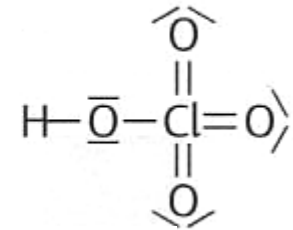
152 pm  
157 pm

Valenzstrichformeln

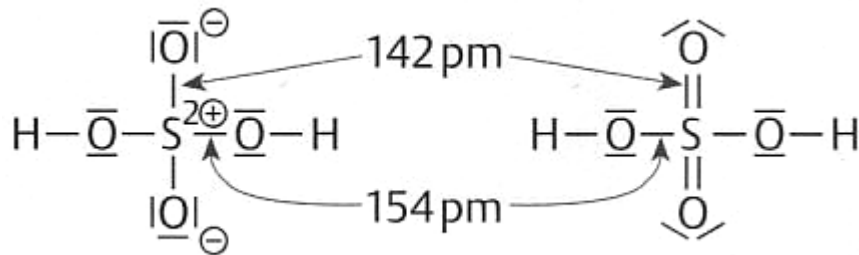
nach der Oktettregel



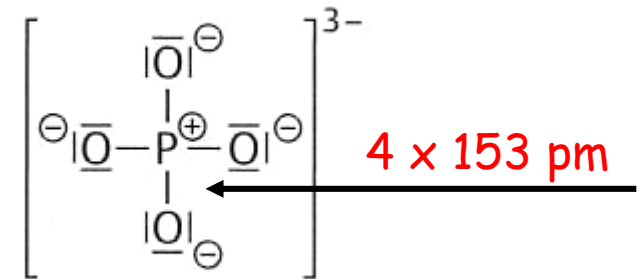
ohne Formal-ladungen



Im Einklang mit EN-Differenzen...!

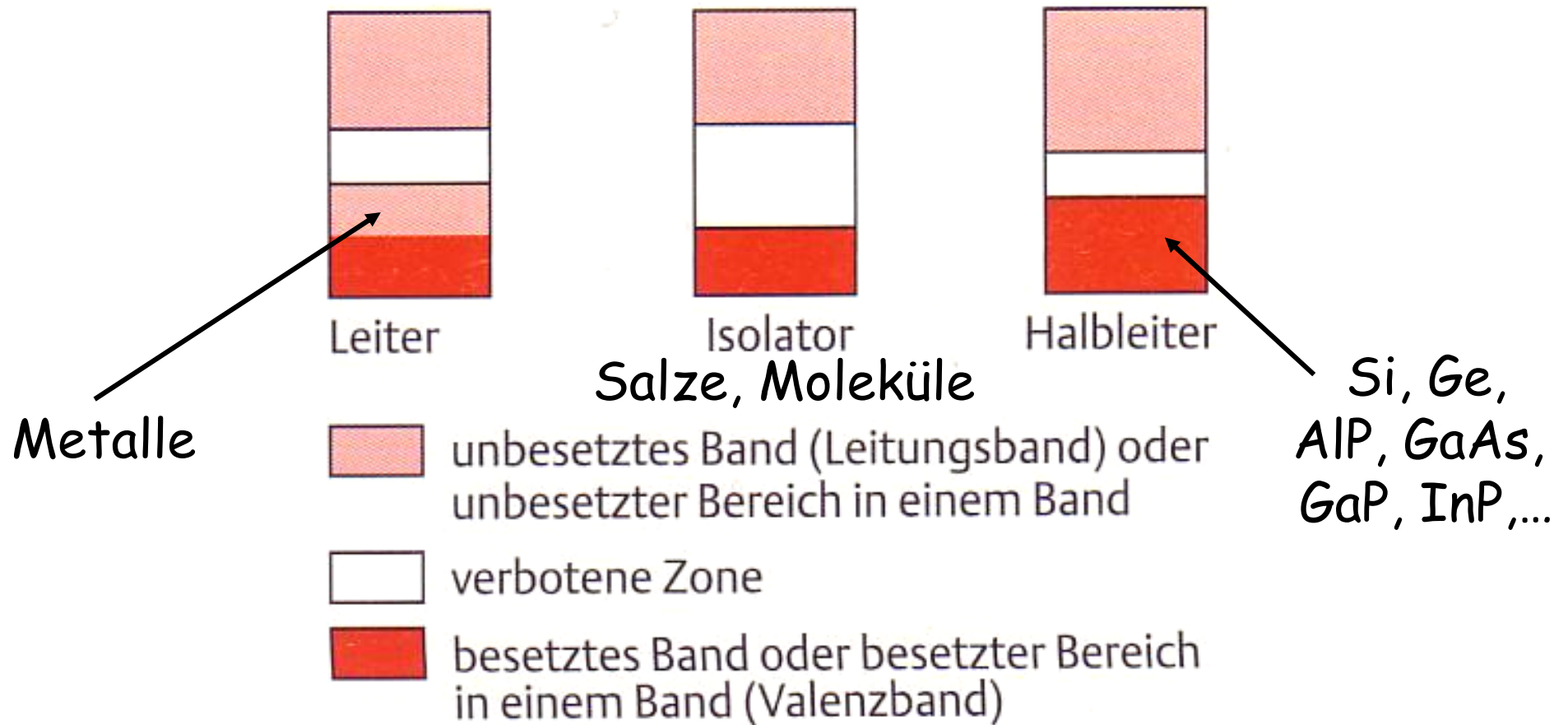


$[SO_4]^{2-}$ : 147 pm



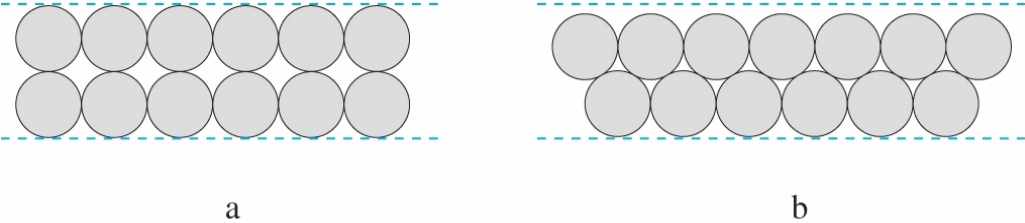
- E=O: Zwei Bindungen  
 a) E-O  $\sigma$ -Bindung  
 b) E<sup>+</sup> O<sup>-</sup> Ionenbindung

# Isolator, Leiter und Halbleiter



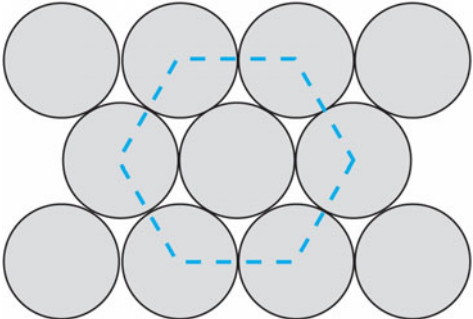
👁 28.3 Bänderdiagramme für drei verschiedene Typen von Festkörpern

# Kugeln als Modelle für Atome, Kationen und Anionen



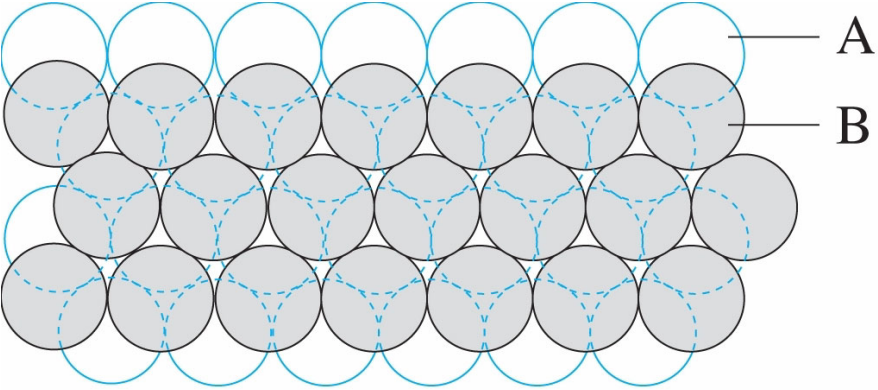
Anordnungen (a und b) gleich großer Kugeln in einer Doppelreihe

---



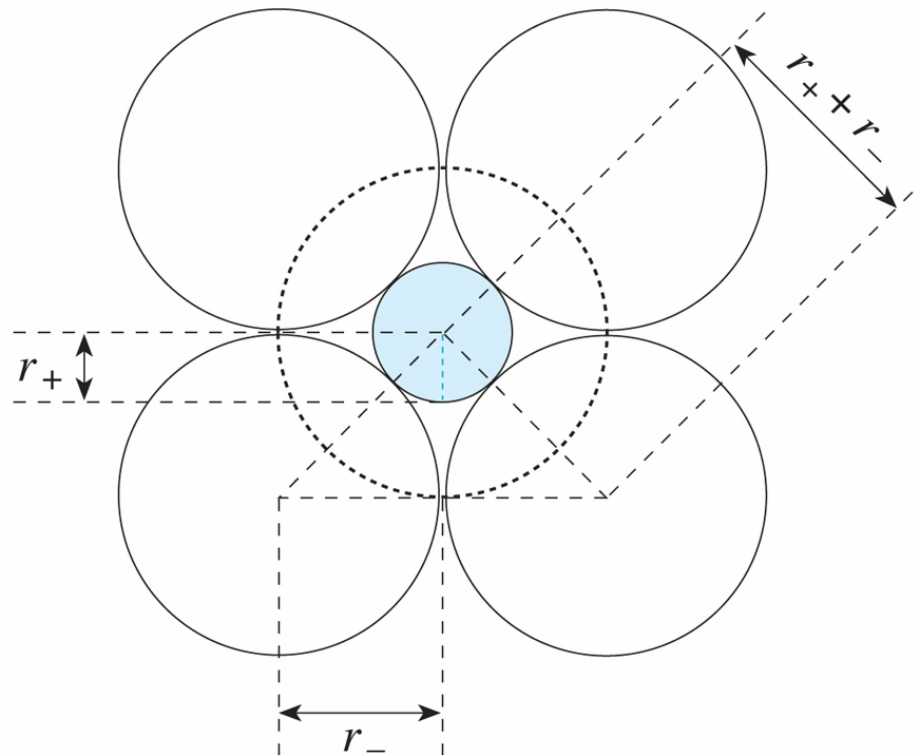
Dichteste Packung gleich großer Kugeln in einer Ebene

---



Dichteste Packung von zwei übereinanderliegenden Kugelschichten

# Geometrische Betrachtung zu Radienverhältnissen



Zusammenhang zwischen Radienquotient und Ionenanordnung

Radienquotient $r_+/r_-$	bevorzugte Koordinationszahl	Koordination
0,732 – 0,999	8	würfelförmig
0,414 – 0,732	6	oktaedrisch
0,225 – 0,414	4	tetraedrisch

# Prinzipien einfacher AB-Strukturen

Zusammenhang zwischen Radienverhältnissen und Strukturen

$r^+/r^-$	> 0.73: KZ 8/8 CsCl-Struktur	KZ 8/4: CaF <sub>2</sub> -Struktur
	> 0.41: KZ 6/6 NaCl-Struktur	KZ 6/3: TiO <sub>2</sub> -Struktur
	> 0.22: KZ 4/4 ZnS-Struktur	KZ 4/2: SiO <sub>2</sub> -Struktur

KZ: Koordinationszahl

# Prinzipien einfacher AB-Strukturen

	dichteste Pckg				keine dichteste Pckg	
	kubisch	KZ	hexagonal	KZ	kubisch innenz.	KZ
alle Oktaeder-Lücken	NaCl-Typ	6/6	NiAs-Typ	6/6	CsCl-Typ	8/8
1/2 aller Tetraeder-Lücken	Zinkblende-Typ	4/4	Wurtzit-Typ	4/4		
alle Tetraeder-Lücken	CaF <sub>2</sub> -Typ	8/4				

# Lösungen

Was passiert beim Lösen eines  
anderen Stoffes in einem  
Lösungsmittel...?



# Lernziele Block 5

- Verhalten von Lösungen
  - Konzentrationen
  - Solvatation und Solvatationsenthalpie
- Kolligative Eigenschaften
  - Kryoskopie/Ebullioskopie
- Elektrolytlösungen
- Kolloide/Tenside/Mizellen

# Lösung: Definitionen

- **Lösungsmittel oder Solvens:**  
Flüssigkeit, in der Stoffe aufgelöst werden.
- **Gelöste Stoffe:**  
Chemische Verbindungen die in dem Lösungsmittel aufgelöst werden.
- **Konzentration:** Menge an gelösten Stoff im Lösungsmittel:

## Massenanteil $w(X)$ :

z.B.: 10 % NaCl in Wasser  $\Rightarrow$  10 g NaCl in 90 g Wasser

## Stoffmengenanteil (Molenbruch) $x(A)$ :

z.B.:  $x(\text{NaCl}) = 0.1 \Rightarrow$  10 % der gesamten Stoffmenge sind NaCl

## Stoffmengenkonzentration $\text{mol L}^{-1}$ :

z.B.:  $c(\text{NaCl}) = 0.1 \text{ mol L}^{-1} \Rightarrow$  In einem Liter sind 0.1 mol NaCl gelöst.

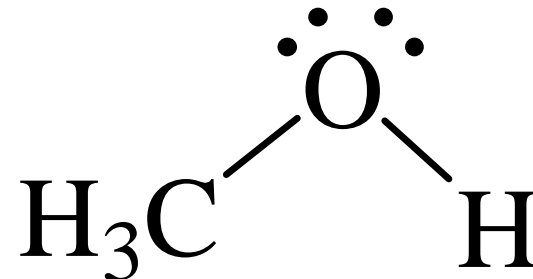
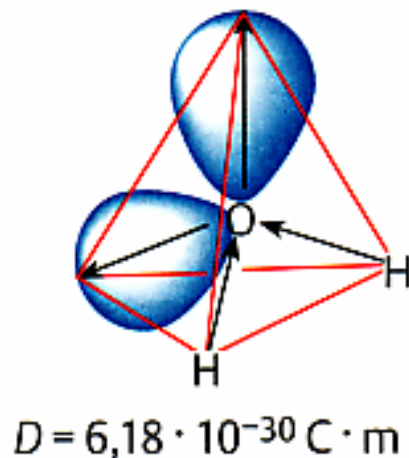
# Der Auflösungsprozess

- Gleiches löst sich in gleichem...!

=> unpolare Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln.

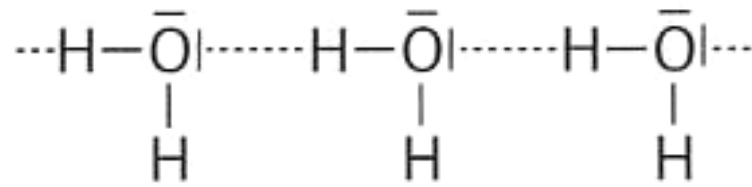
=> Polare Verbindungen in polaren Lösungsmitteln.

z.B.: Methanol in Wasser:

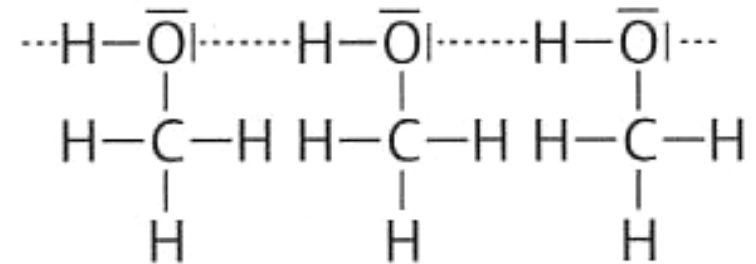


Weniger Polar als Wasser,  
aber immer noch polar...!

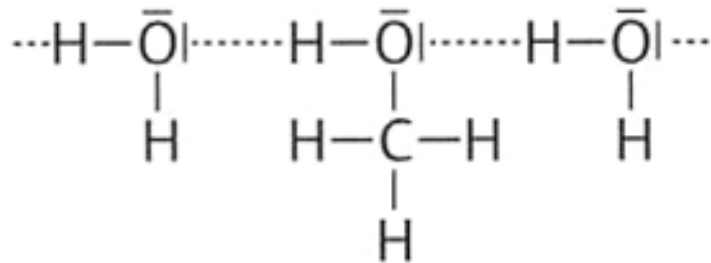
# Auflösung von Methanol in Wasser



Wasser



Methanol

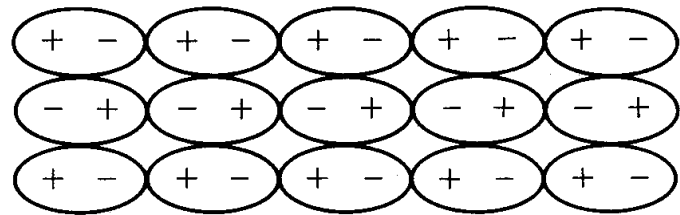


Lösung von Methanol in Wasser

=> Chemisch ähnlich.

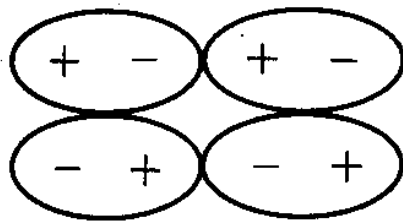
=> Methanol löst sich in jedem Verhältnis in Wasser...!

# Auflösung polarer Feststoffe

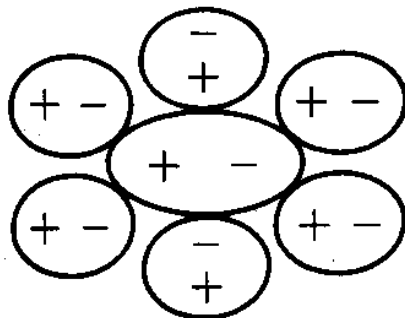
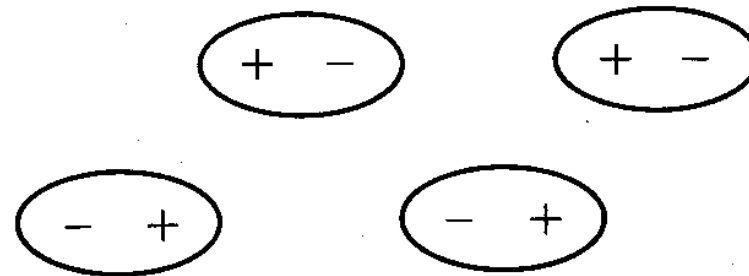


= Feststoff aus polaren Molekülen

=> + und - Partialladungen...!



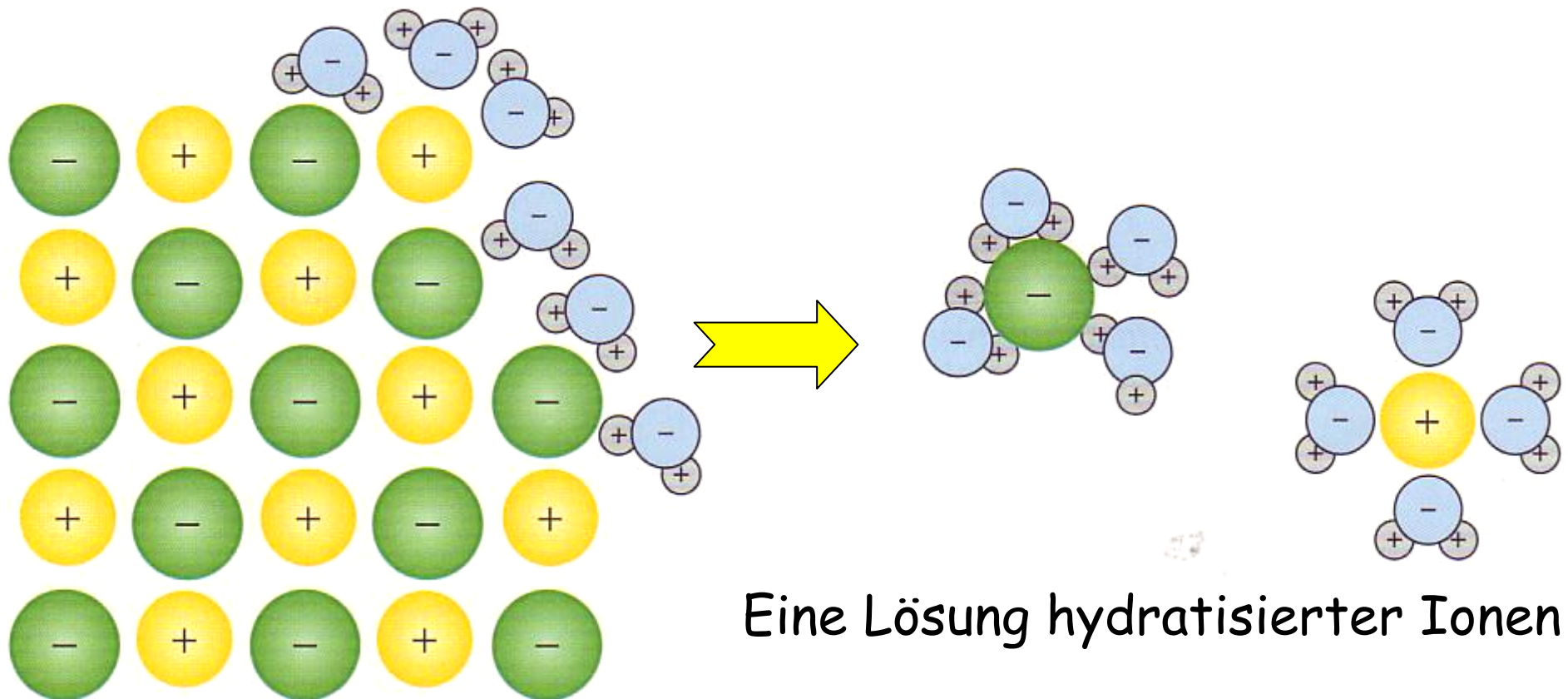
Energie  
erforderlich



Energie wird frei

Energie wird freigesetzt, wenn polare Moleküle des gelösten Stoffes Dipol-Dipol-Bindungen mit den polaren Molekülen des Lösungsmittels bilden

# Auflösung von Salzen: Hydratisierte Ionen



z.B.  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$

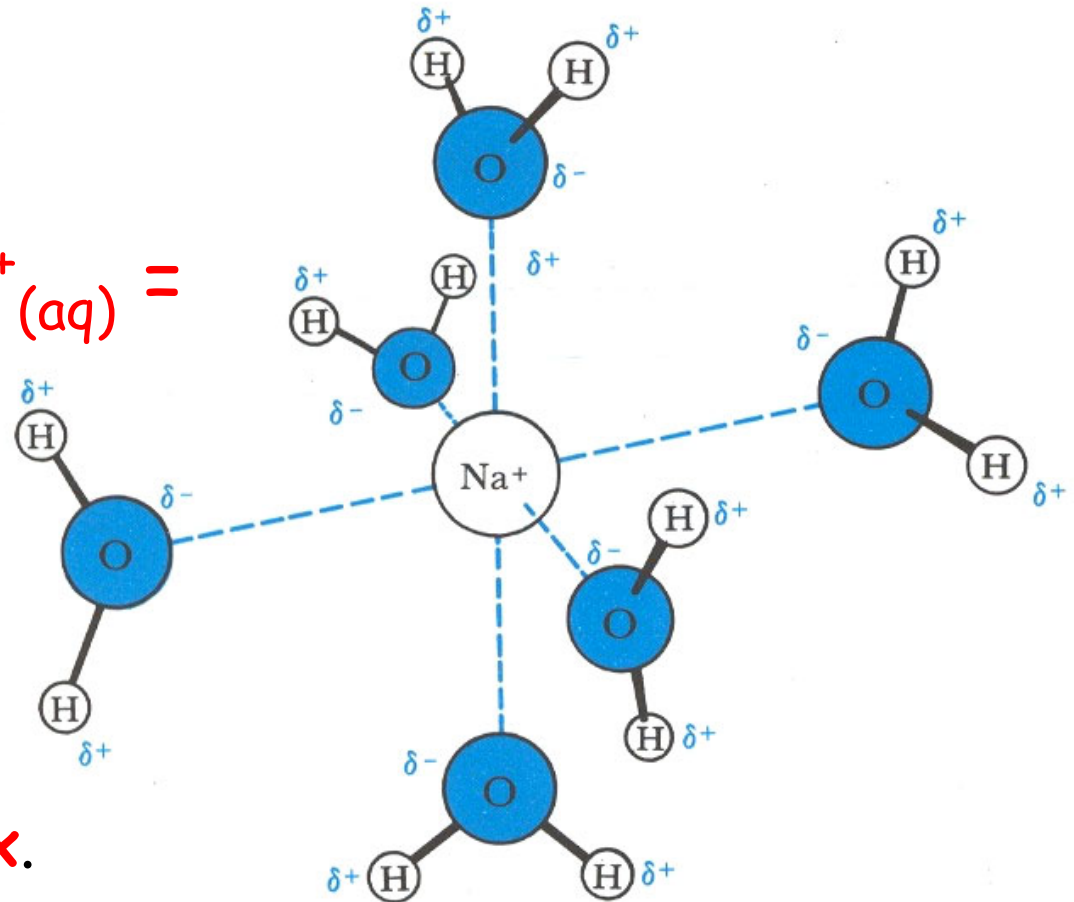
Eine Lösung hydratisierter Ionen

= Elektrolytlösung

# Das $[\text{Na}(\text{OH}_2)_6]^+$ Ion



$\text{Na}^+_{(\text{aq})} =$



Wasser ist an  $\text{Na}^+$   
**koordinativ** gebunden.

$[\text{Na}(\text{OH}_2)_6]^+$  ist ein **Komplex**.

$\text{H}_2\text{O}$  ein **Ligand**.

Ein hydratisiertes  $\text{Na}^+$  Ion

# Solvatationsenthalpie

## Definition:

Die beim Lösen eines **gasförmigen Ions** in einem beliebigen Lösungsmittel freiwerdende Enthalpie  $\Delta_{\text{solv.}}H$  heißt **Solvatationsenthalpie**.

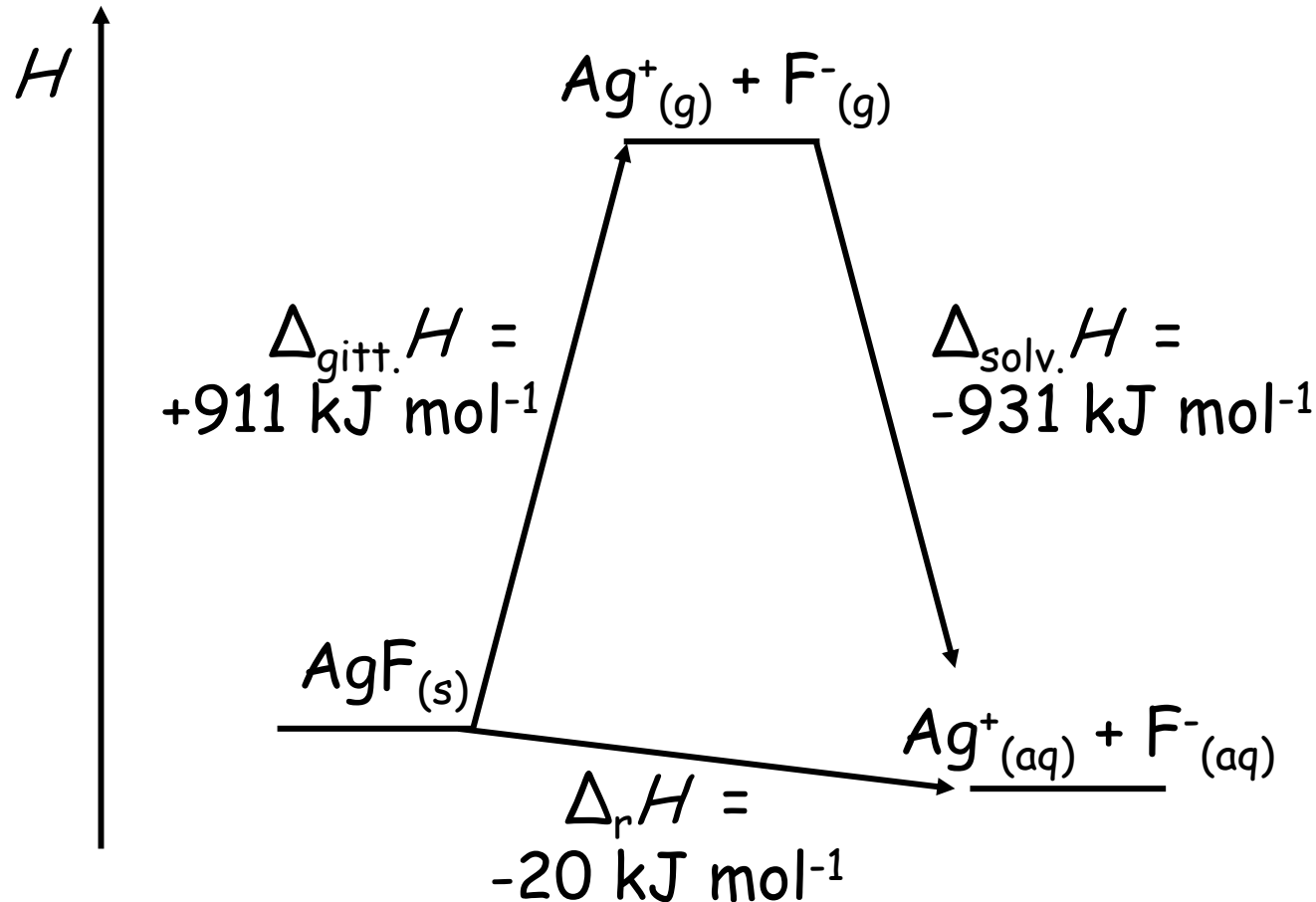


In Wasser wird diese Größe **Hydratationsenthalpie** genannt.



# Wann löst sich ein Salz in Wasser...?

...wenn die Summe der **Hydratationsenthalpien** größer als die **Gitterenergie** des Salzes ist.



# Dampfdruck von Lösungen

- Ideale Lösung:



## Raoult-Gesetz

Gesamtdampfdruck der Lösung:

$$p = p(A) + p(B) \quad (13.1)$$

Partialdrücke der Komponenten

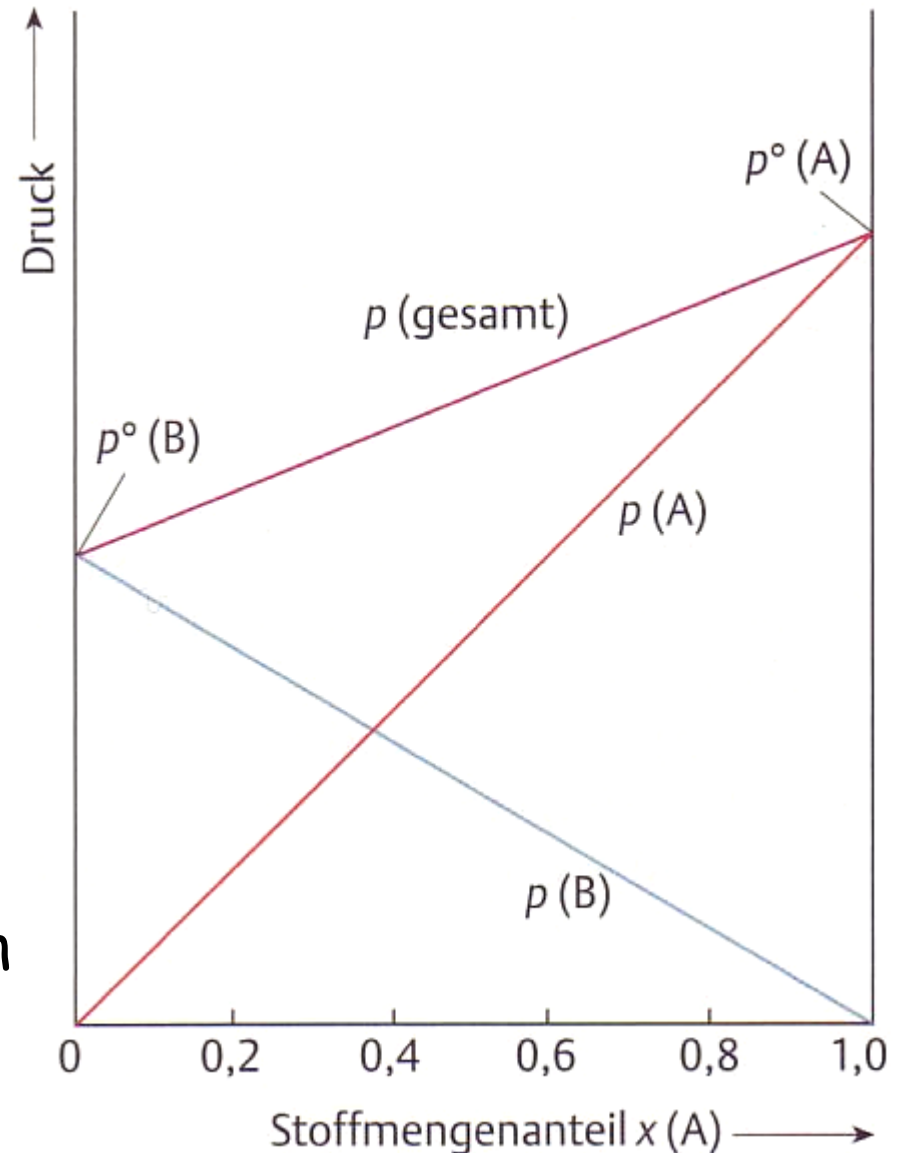
A und B:

$$p(A) = x(A) \cdot p^{\circ}(A)$$

$$p(B) = x(B) \cdot p^{\circ}(B) \quad (13.2)$$

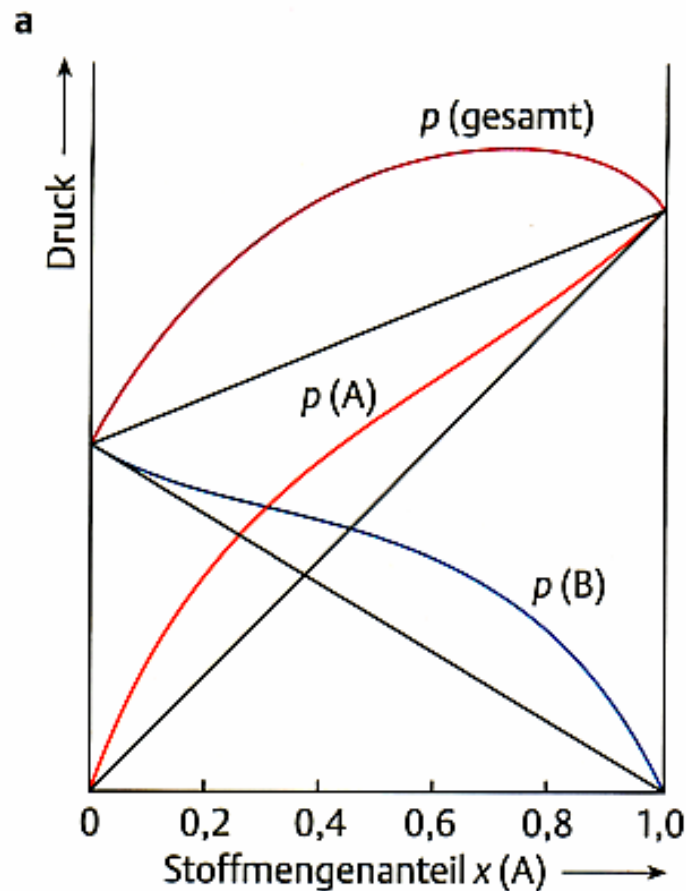
$$p = x(A) \cdot p^{\circ}(A) + x(B) \cdot p^{\circ}(B) \quad (13.3)$$

=> Die intermolekularen Kräfte zwischen A und B gleichen denen zwischen A und A bzw. B und B.

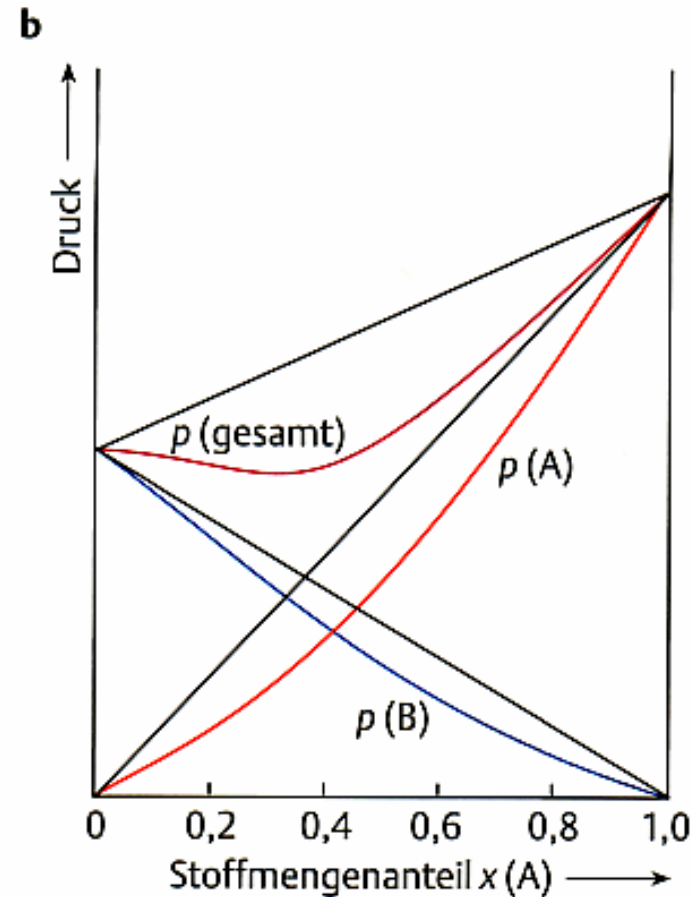


# Dampfdruck von Lösungen

- Reale Lösung:



$WW(A+B)$  kleiner als  
in den reinen LM.



$WW(A+B)$  größer als  
in den reinen LM.

# Dampfdruck einer Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes

Dampfdruck einer wässrigen Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes bei  $50^\circ\text{C}$  ( $c = 1 \text{ Mol kg}^{-1}$ )...?

Dampfdruck  $\text{H}_2\text{O}_{\text{rein}}(50^\circ\text{C})$ :  $p^0 = 124 \text{ mbar}$ .

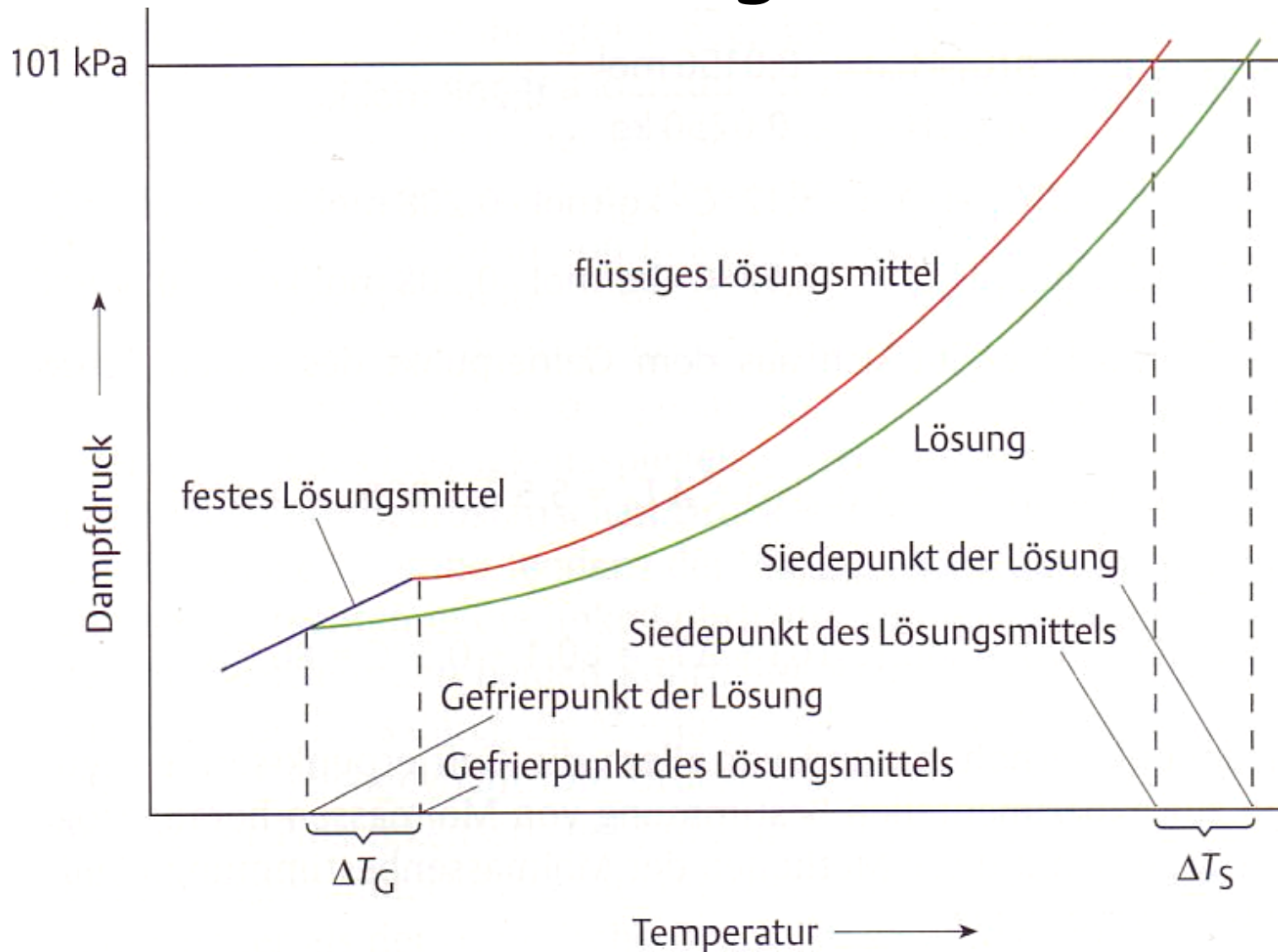
=> Stoffmengenanteil  $x(\text{H}_2\text{O}) = 0.984$

=> Dampfdruck der Lösung:

$$p = x(\text{H}_2\text{O}) \cdot p^0 = 0.984 \cdot 124 \text{ mbar} = \mathbf{122 \text{ mbar}}.$$

=> Der Dampfdruck der Lösung ist niedriger als der des reinen Lösungsmittels.

# Gefrierpunkt und Siedepunkt von Lösungen



# Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung

! Siedepunktserhöhung:  
 $\Delta T_S = E_S \cdot b$

! Gefrierpunktserniedrigung  
 $\Delta T_G = E_G \cdot b$

$b$  = Molalität der Lösung ( $\text{mol kg}^{-1}$ )

$\Delta T_S$  und  $\Delta T_G$  sind nur von der Konzentration abhängig,  
**nicht** von der Natur des gelösten Stoffes.

=> Möglichkeit zur Bestimmung der Molmasse:

Die Lösung von 300 mg einer unbekanntem, nichtflüchtigen Substanz in 30,0 g Tetrachlormethan ( $\text{CCl}_4$ ) hat einen Siedepunkt, der  $0,392^\circ\text{C}$  höher ist als der von reinem Tetrachlormethan. Welche Molmasse hat die Substanz?

$$b = \frac{\Delta T_S}{E_S} = \frac{0,392^\circ\text{C}}{5,02^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}} = 0,0781 \text{ mol/kg}$$

# Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung

Bestimmung der Molmasse:

Auf 30,0 g Lösungsmittel kommen 0,300 g gelöste Substanz, auf 1,000 kg Lösungsmittel sind es dann

$$m = \frac{1000 \text{ g/kg} \cdot 0,300 \text{ g}}{30,0 \text{ g}} = 10,0 \text{ g/kg}$$

Die gesuchte Molmasse ist dann

$$M = \frac{m}{b} = \frac{10,0 \text{ g/kg}}{0,0781 \text{ mol/kg}} = 128 \text{ g/mol}$$

Lösungsmittel zur Molmassenbestimmung:

- Tetrachlormethan  $\text{CCl}_4$
- Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$
- Essigsäure  $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$

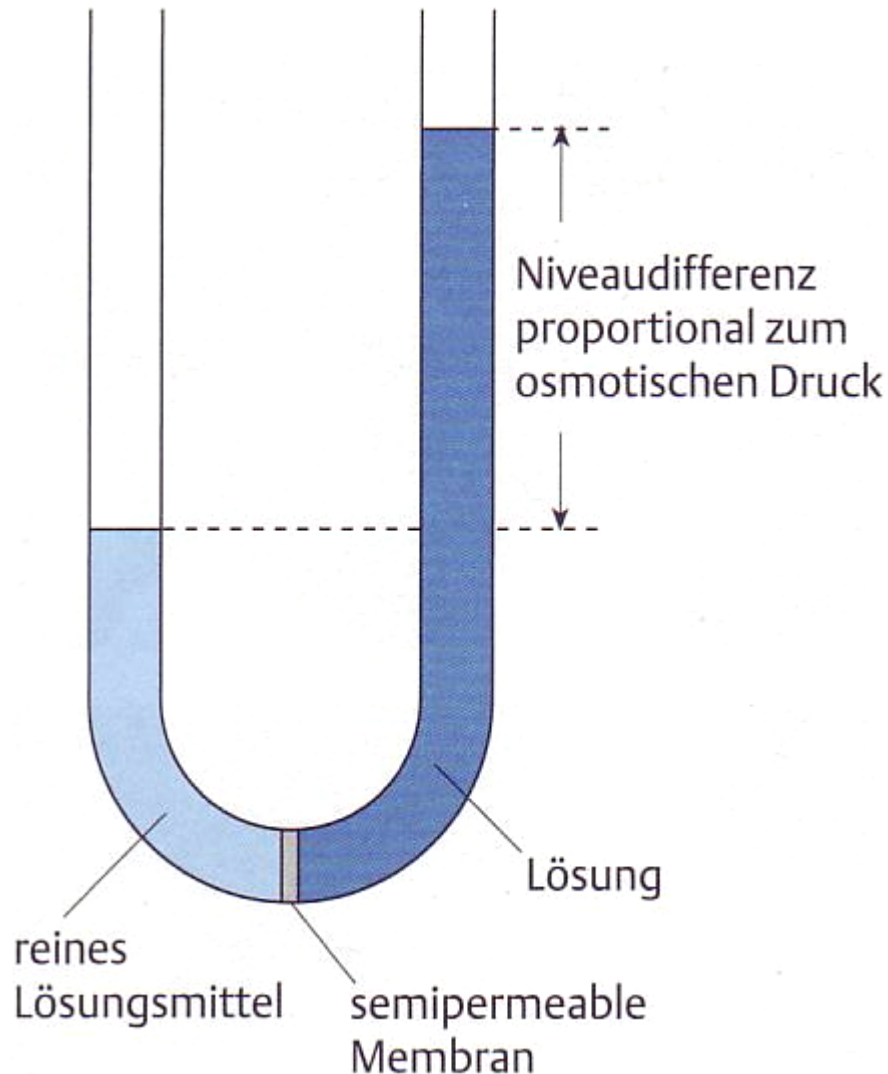
Haben hohe Werte von  $E_S$  und  $E_G$ .

Lösungsmittel	Siedepunkt /°C	$E_S$ / (°C · kg · mol <sup>-1</sup> )
Essigsäure	118,1	+3,07
Benzol	80,1	+2,53
Tetrachlormethan	76,8	+5,02
Trichlormethan	61,2	+3,63
Ethanol	78,3	+1,22
Wasser	100,0	+0,512

Lösungsmittel	Gefrierpunkt /°C	$E_G$ / (°C · kg · mol <sup>-1</sup> )
Essigsäure	16,6	-3,90
Benzol	5,5	-5,12
Campher	179	-39,7
Tetrachlormethan	-22,8	-29,8
Trichlormethan	-63,5	-4,68
Ethanol	-114,6	-1,99
Naphthalin	80,2	-6,80
Wasser	0,0	-1,86



# Osmose



**Beispiel:**

Wasser und Zucker in Wasser.

**Zu Beginn:**

Beide Schenkel gleich hoch gefüllt.

**Nach einiger Zeit:**

Mehr Flüssigkeit auf der Seite der Zuckerlösung.

=> „Druck“ in der Lösung (**osmot. Druck  $\Pi$** ).

=> Druckausgleich.

Nur von der Konz. des gelösten Stoffes abhängig :

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

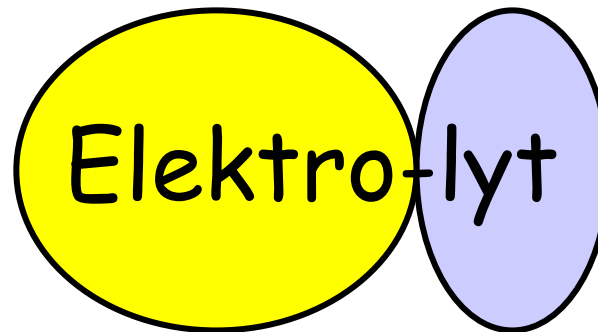
$$\Pi = c \cdot R \cdot T$$

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

# Elektrolytlösungen

Starke und schwache  
Elektrolyte

# Was ist ein Elektrolyt?



Ein Elektrolyt löst sich in elektrisch leitende Teilchen, die **Ionen**, auf!

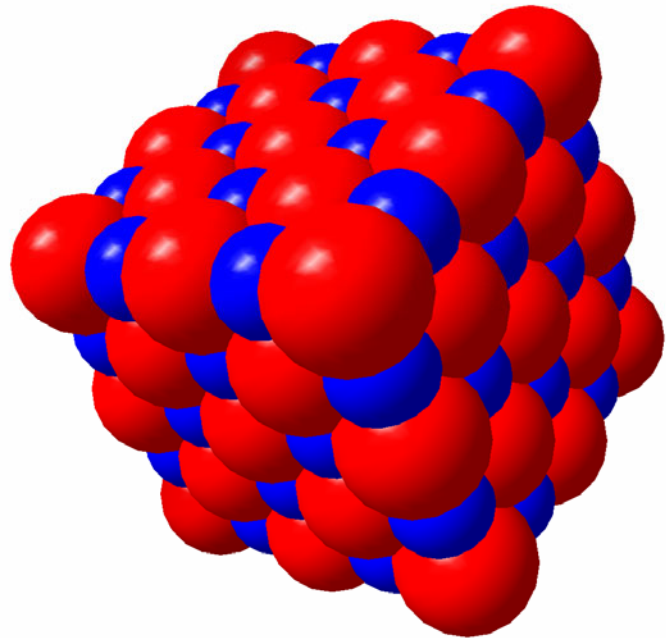
**Kationen:** positiv geladen  
wandern zur Kathode

**Anionen:** negativ geladen  
wandern zur Anode

Insgesamt muß ein Elektrolyt elektroneutral sein, d.h. es gibt nur genau so viele positive wie negative Ladungen!

# Ein Beispiel: Steinsalz $\text{Na}^+\text{Cl}^-$

Steinsalz als Elektrolyt:



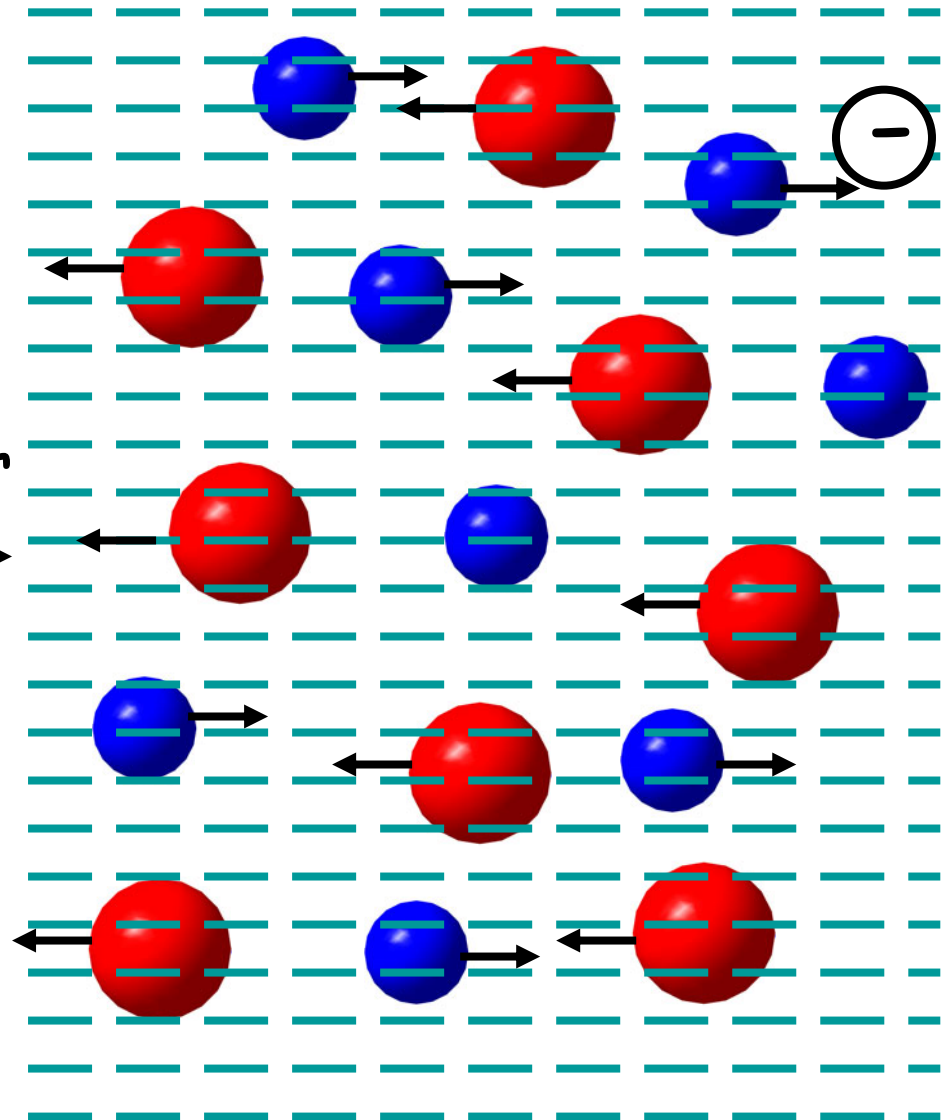
Wasser



$\text{H}_2\text{O}$



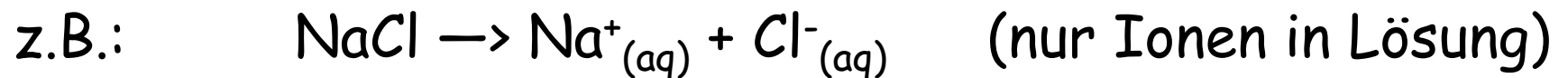
⊕



# Starke Elektrolyte

- **Starke Elektrolyte:**

Liegen in wässriger Lösung komplett dissoziiert vor.



=> Effekt auf die Gefrierpunktserniedrigung...?

**T 13.2** Beobachtete Gefrierpunktserniedrigungen in °C für einige wässrige Lösungen im Vergleich zu berechneten Erwartungswerten

gelöster Stoff	molale Konzentration $b/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$					
	0,001		0,01		0,1	
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
Rohrzucker (Nichtelektrolyt)	0,00186	0,00186	0,0186	0,0186	0,186	0,188
NaCl	0,00372	0,00366	0,0372	0,0360	0,372	0,348

# Interionische Wechselwirkungen

Was passiert in konzentrierteren Elektrolyt-Lösungen...?

! van't Hoff-Faktor  $i$   
Gefrierpunktserniedrigung:

$$i = \frac{\Delta T_G}{E_G \cdot b} \quad \text{oder}$$

$$\Delta T_G = i \cdot E_G \cdot b$$

Siedepunktserhöhung:

$$\Delta T_S = i \cdot E_S \cdot b$$

Osmotischer Druck:

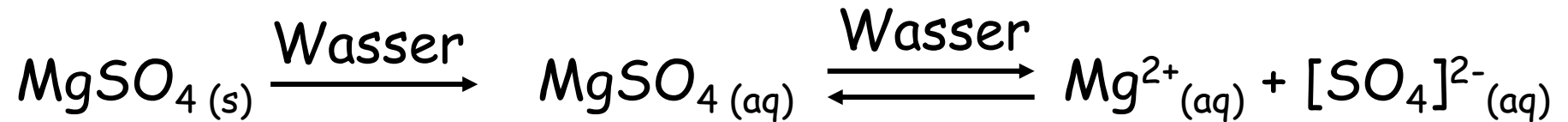
$$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$$

13.3 Van't Hoff-Faktor  $i$  für Lösungen einiger starker Elektrolyte (aus Gefrierpunktserniedrigungen)

Elektrolyt	Erwartungswert	Molalität / (mol · kg <sup>-1</sup> )		
		0,001	0,01	0,1
NaCl	2	1,97	1,94	1,87
MgSO <sub>4</sub>	2	1,82	1,53	1,21
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	2,84	2,69	2,32
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	4	3,82	3,36	2,85

- => Bei höherer Konzentration und höherer Ionenladung nimmt die Zahl der gelösten Ionen ab.  
=> Es bilden sich gelöste Ionenpaare.

# Ionenpaarbildung und Gleichgewicht



Im chemischen Gleichgewicht sind die Geschwindigkeiten beider Reaktionen gleich groß.

Elektrolyte, die nur teilweise in Lösung in Ionen dissoziieren nennt man **schwache Elektrolyte**.

### T 13.4 Van't Hoff-Faktoren $i$ für verschiedene gelöste Stoffe

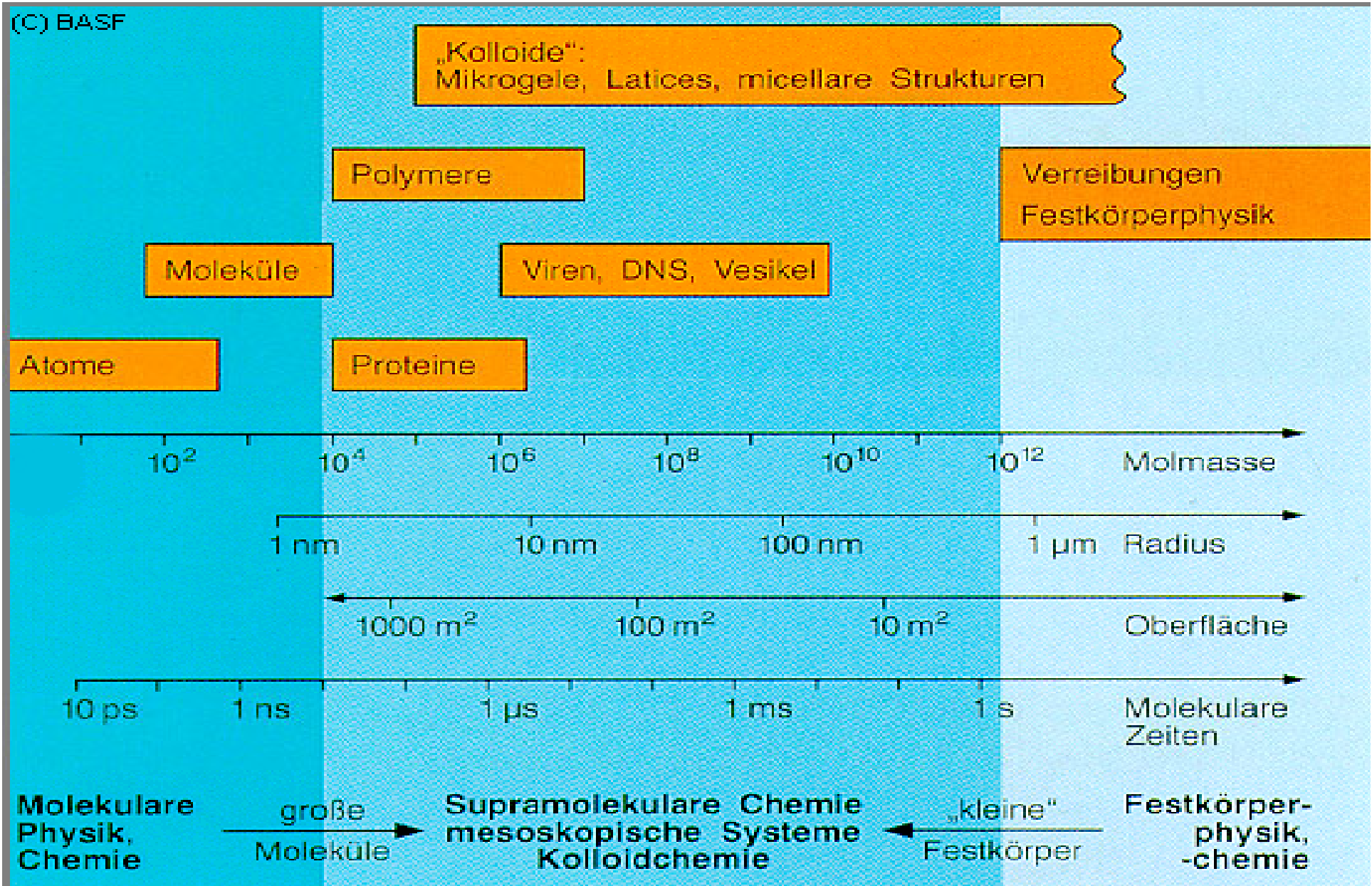
gelöster Stoff	Teilchen in der Lösung	$i$ für verdünnte Lösungen*	Beispiele
Nichtelektrolyt	Moleküle	$i = 1$	Rohrzucker, Harnstoff
starker Elektrolyt	Ionen	$i \approx N$	NaCl, KOH
schwacher Elektrolyt	Ionen und Moleküle	$1 < i < N$	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H, NH <sub>3</sub> , HgCl <sub>2</sub>

\*  $N$  = Molzahl Ionen pro Mol der Verbindung



Kolloide

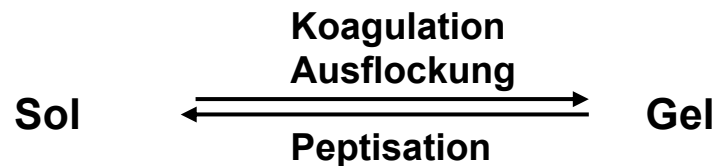
**T. Graham 1861: kolloid = leimartig**  
**leimartige Stoffe: schlechte Diffusion durch Membranen**



# Kolloidchemie

- Kolloide: energiereiche Nano-Teilchen mit großer Oberfläche (  $60\text{-}6000\text{m}^2/\text{g}$  )
- es muß Gegenkräfte geben, die für die Stabilität von Kolloiden verantwortlich sind

- Kolloide**
- zeigen Tyndall-Effekt (Lichtstreuung,  $\lambda^4$ - Gesetz)
  - sedimentieren in der Ultrazentrifuge
  - abtrennbar durch Ultrafiltration
  - falls geladen: Wanderung im elektr. Feld (Elektrphorese)
- 



Lösung mit kolloidalen Teilchen = Sol

---

## 3 Klassen

1) Dispersionskolloide

2) Mizellkolloide

3) Molekülkolloide

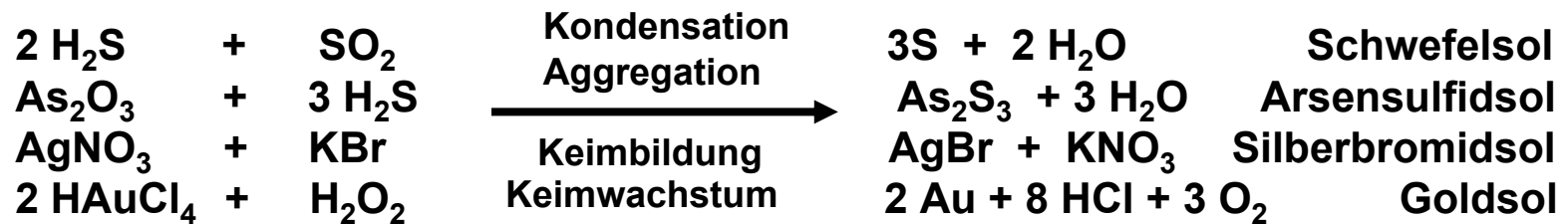
# Kolloidchemie: Definitionen

<b>kolloidal</b>	<b>fein verteilt (Nano-Skala)</b>
<b>dispergieren</b>	<b>fein verteilen</b>
<b>Dispersion oder Sol</b>	<b>feste Phase in einem flüssigen Dispersionsmittel kolloidal verteilt</b>
<b>Gel</b>	<b>kolloidales System mit wenig Lösungsmittel</b>
<b>Sol</b>	<b>kolloidales System mit viel Lösungsmittel</b>
<b>Emulsion</b>	<b>kolloidale Verteilung einer Flüssigkeit in einer nicht mischbaren Flüssigkeit</b>
<b>Amphiphil</b>	<b>grenzflächenaktive Substanzen Tenside, Detergentien, Surfactants</b>
<b>thermotrop</b>	<b>in Abhängigkeit von der Temperatur</b>
<b>lyotrop</b>	<b>in Abhängigkeit vom Lösungsmittel</b>
<b>lyophil</b>	<b>Lösungsmittel aufnehmend</b>
<b>lyophob</b>	<b>kein Lösungsmittel aufnehmend</b>

## Dispersionskolloide

hergestellt durch: - Dispersion (Zerkleinerung) in Kolloidmühlen, mit Ultraschall  
 - Kondensation molekularer Spezies bis zur Kolloidgröße

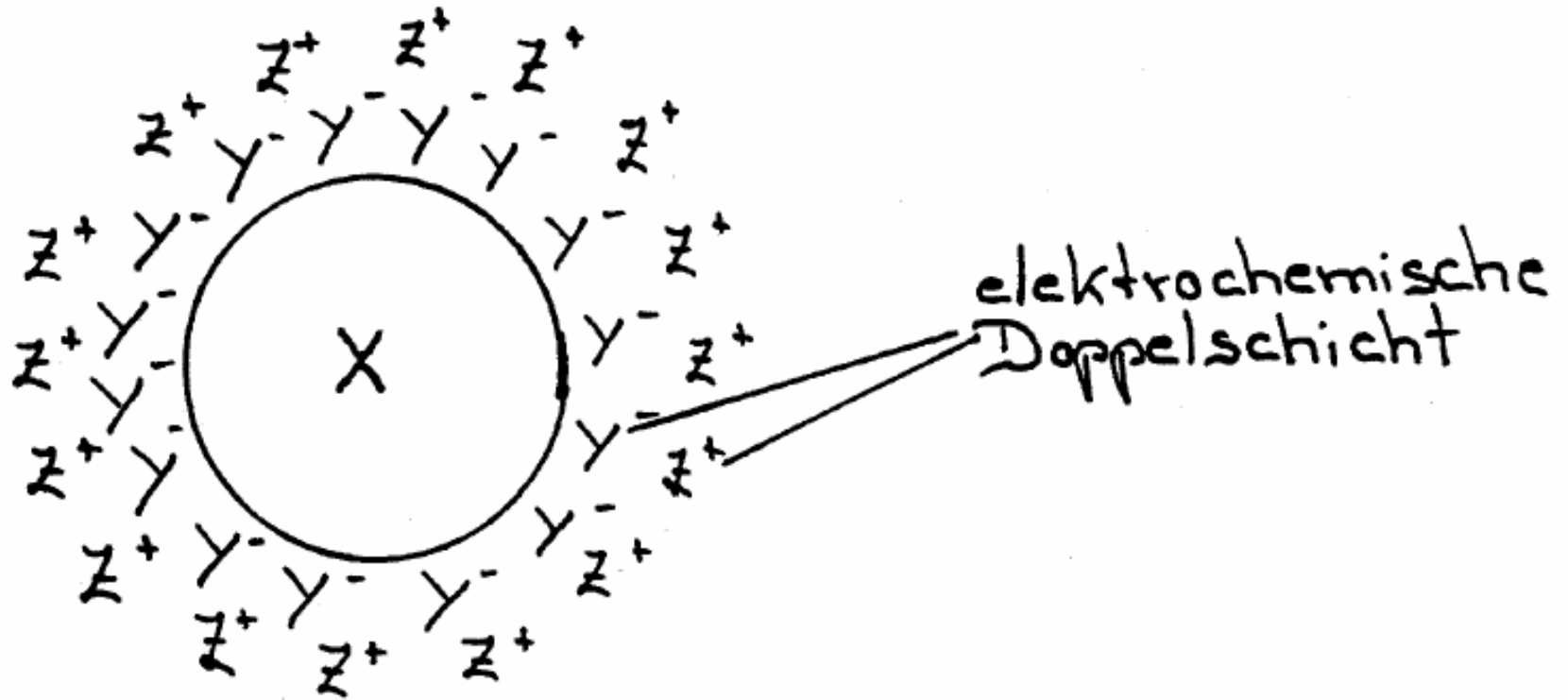
stabilisiert durch: - Solvation, Aufladung (+ oder -)  
 - Adsorbatschichten



**Aufladung** kann erfolgen durch: Abgabe von Ionen in die Lösung  
 Absorption von Ionen aus der Lösung

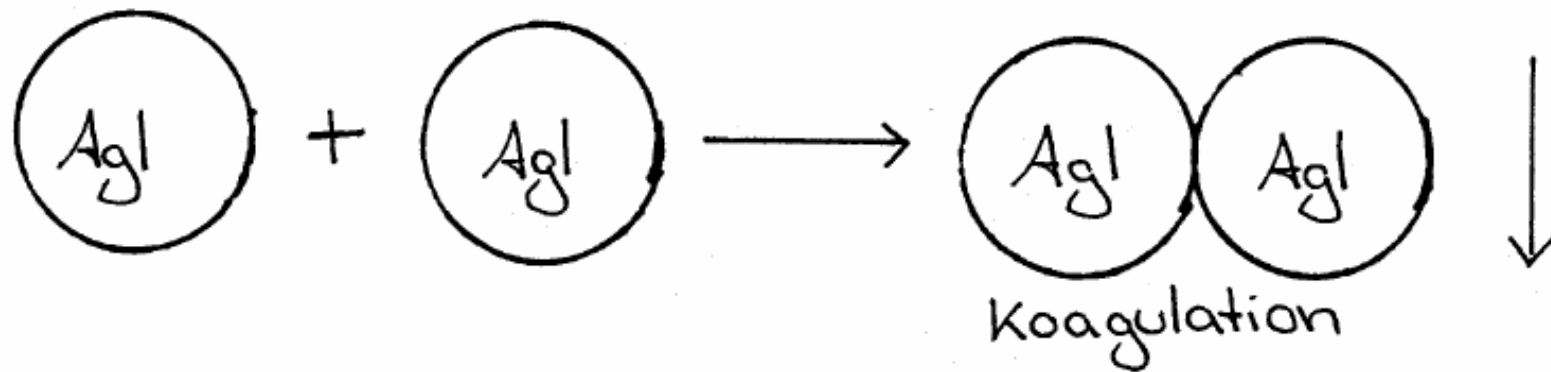
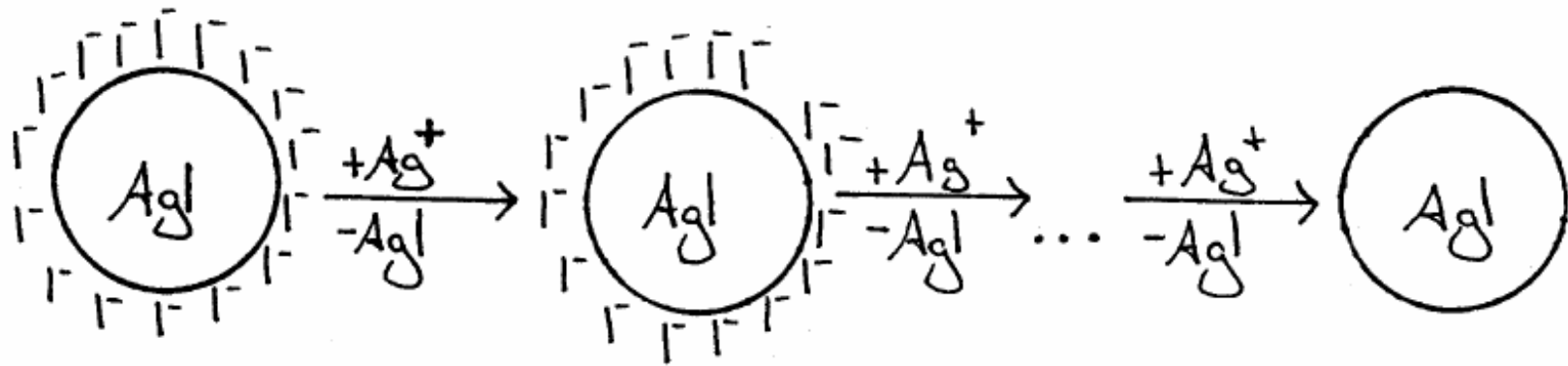
„Elektrolytkoagulation“ : Zugabe von Salzlösung  $\longrightarrow$  Ausflockung

# Dispersionskolloide

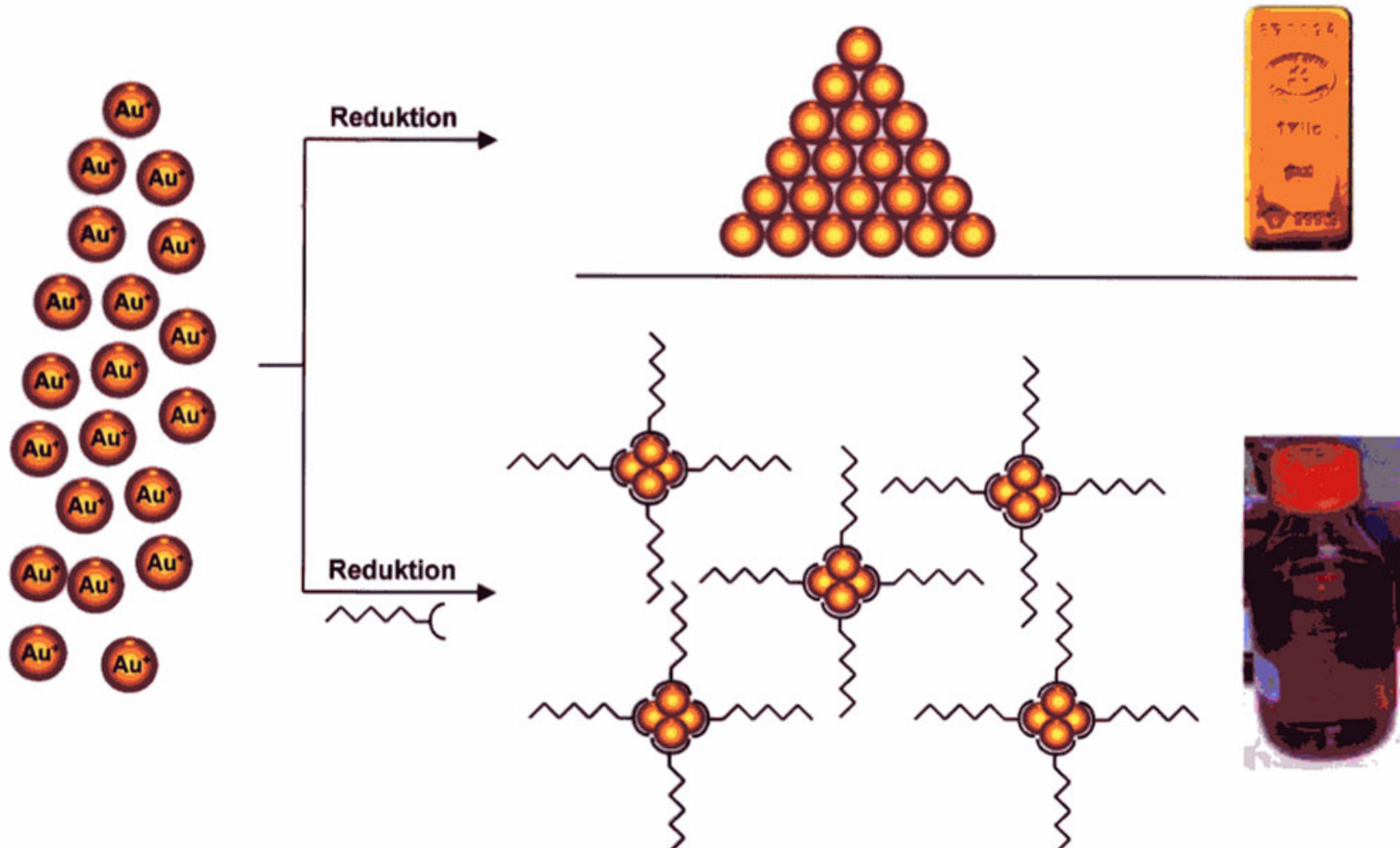


# Bestimmung des isoelektrischen Punkts eines Agl-Sols

Ladung gerade kompensiert



# Dispersionskolloide



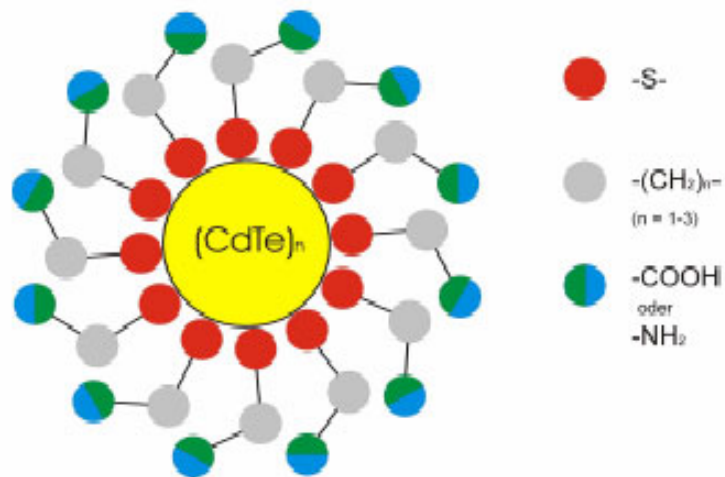
Stabilisierung durch **Adsorbatschichten**



## „Dispersionskolloid“

### Eigenschaften von Nanopartikeln unterschiedlicher Größe

**Nanopartikel** sind kleine Kristalle, die sich – je kleiner sie sind – mehr und mehr **wie ein Molekül** verhalten



Schema eines CdTe-Nanopartikels mit stabilisierender Hülle

CdSe-Nanopartikel in Lösung (1,5 - 4,0 nm)



Fluoreszenz abhängig von Partikelgröße







2 nm

Partikelgröße

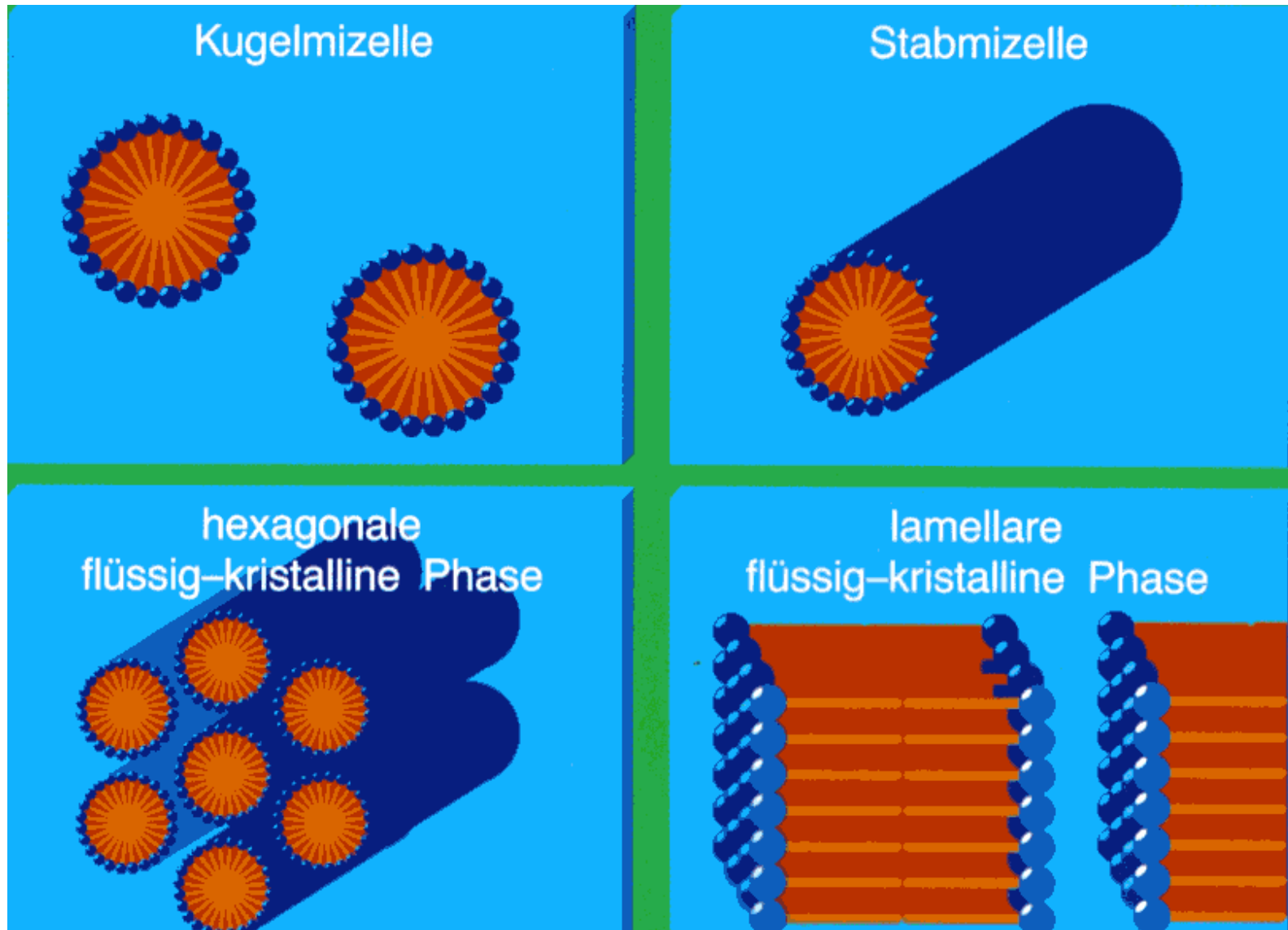
5 nm

Tenside ( Waschmittel, Amphiphile ) bilden in Lösung Mizellen aus

Tensidklasse	Modell	Beispiel
Anionische Tenside		$\begin{array}{l} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5 \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4 \end{array} \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Kationische Tenside		$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_3 \text{Cl}^-$
Amphotere Tenside		$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$
Nichtionische Tenside		$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{10}-\text{OH}$

# Mizellkolloide ( Assoziationskolloide )

Begrenzung des Teilchenwachstums im Innern von Mizellen



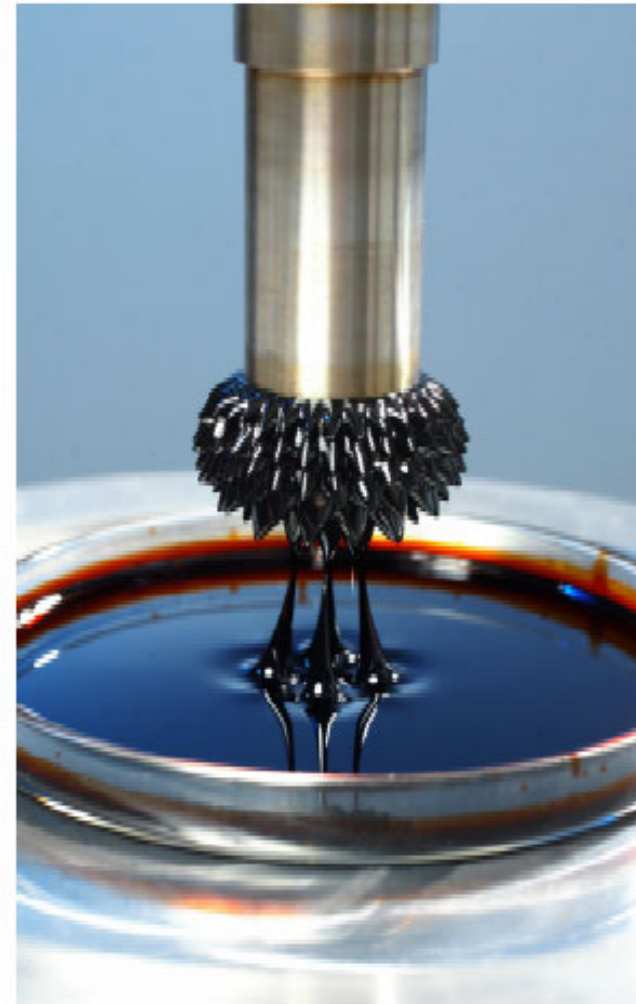
## Mizellkolloid

### Flüssigkeiten mit magnetischen Nanopartikeln (Ferrofluide)

Stabilisierung der Nanopartikel durch Grenzflächen aktive Stoffe (Tenside)

#### Anwendungsgebiete:

- Schmierstoffersatz in Getrieben
- Dichtungen
- Stoßdämpfer
- ...



Formbildung im Magnetfeld