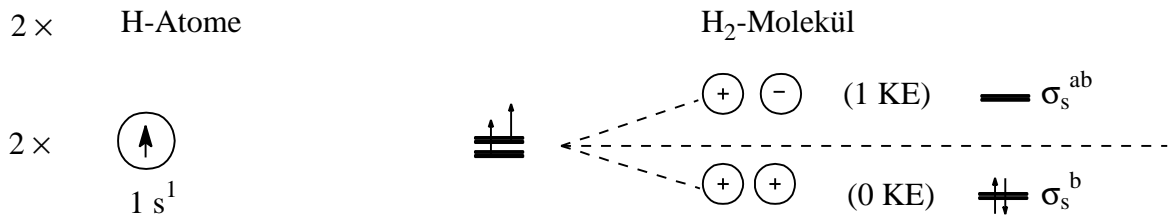
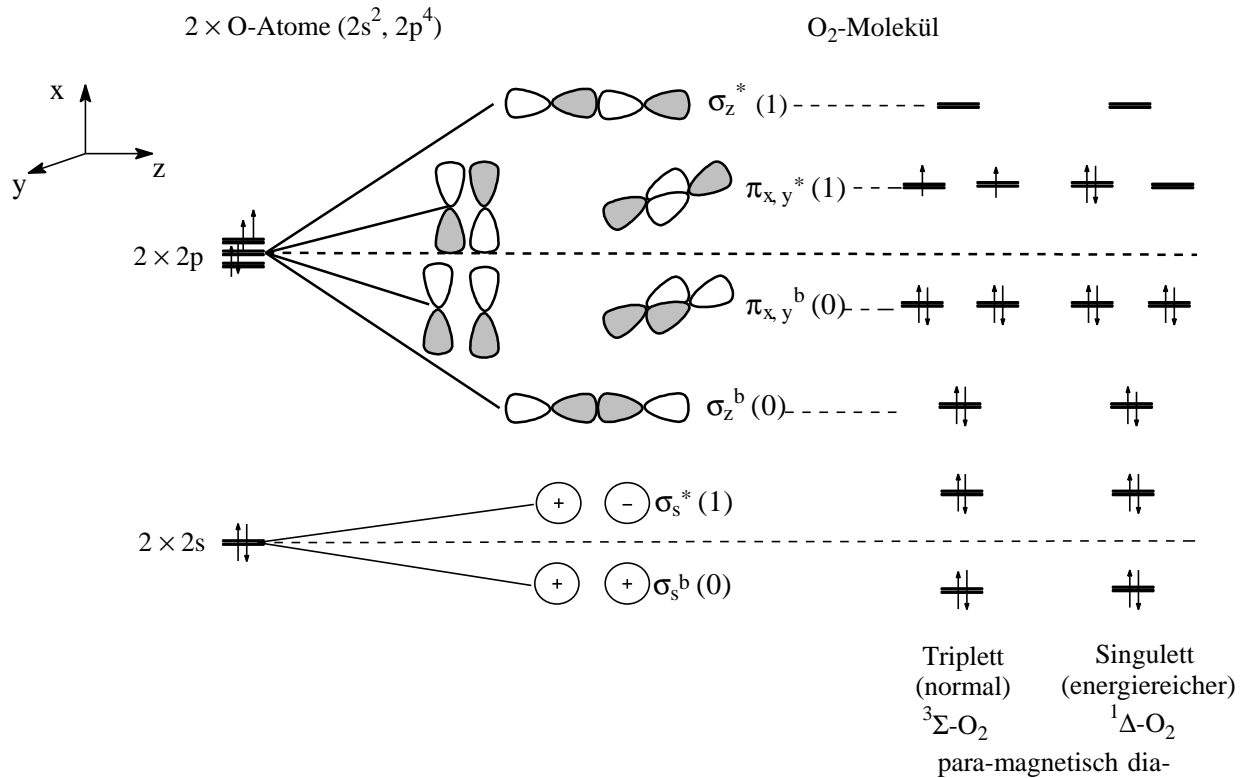


MO-Betrachtungen (Übungen)

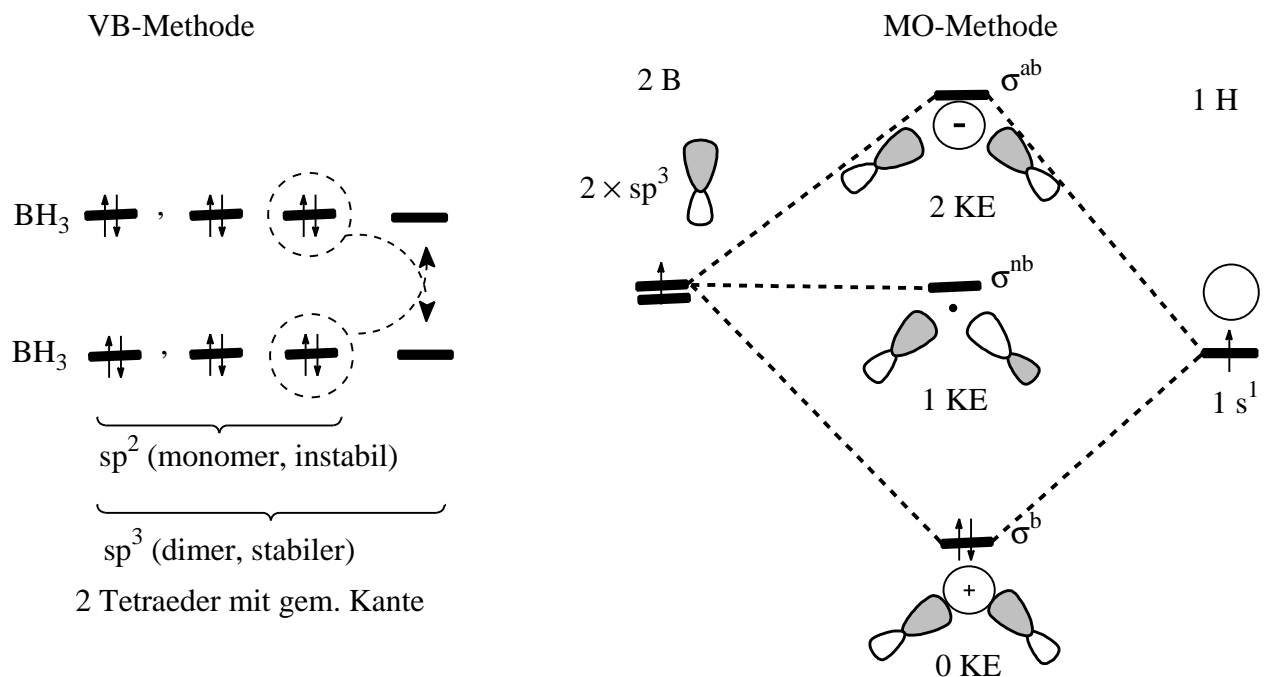
1. Bindung im H₂-Molekül (2e2c-Bindung)



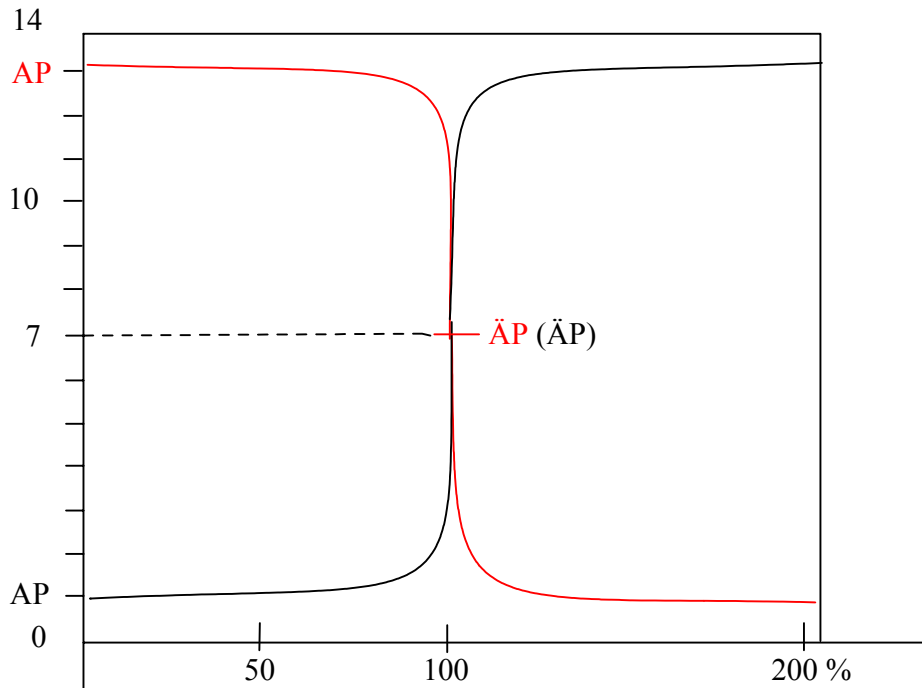
2. Bindung im O₂-Molekül



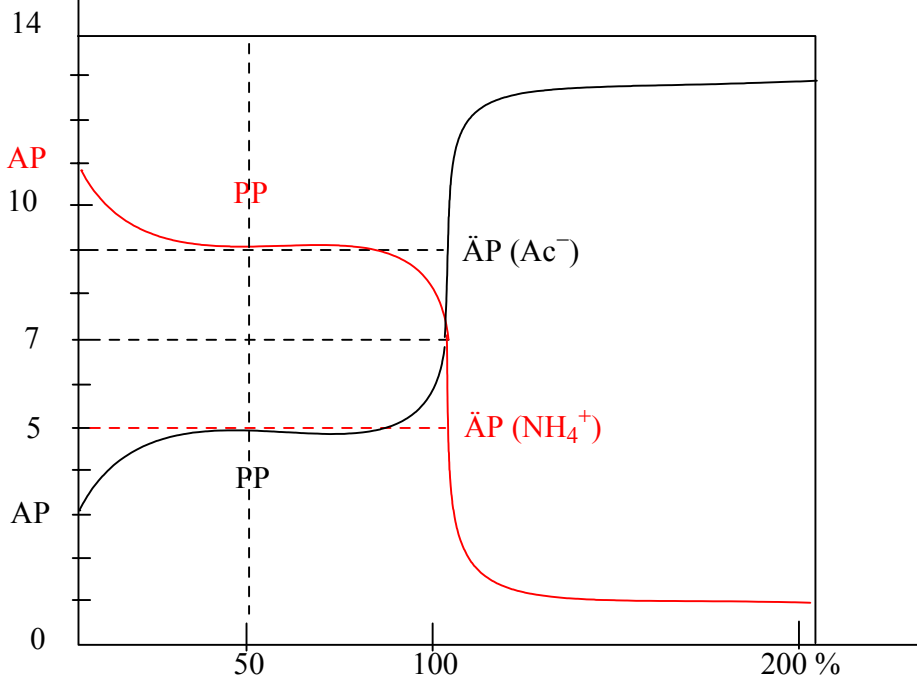
3. Bindung in Diboran B₂H₆ (2e3c-Bindung)



Titrationskurven



—: 0.1 m/L HCl mit 0.1 m/L NaOH } starke Elektrolyte
 —: 0.1 m/L NaOH mit 0.1 m/L HCl }

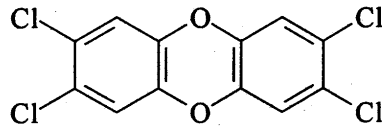


—: 0.1 m/L HAc ($pK_A = 5$) mit 0.1 m/L NaOH

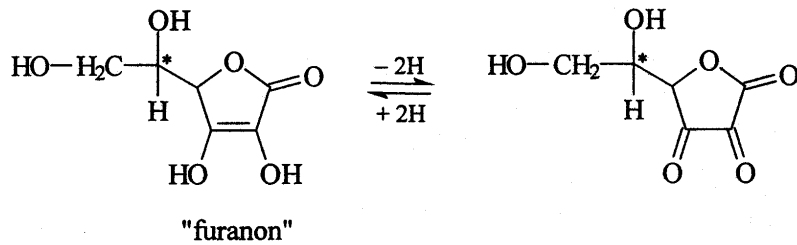
—: 0.1 m/L NH_3 ($pK_B = 5$) mit 0.1 m/L HCl

ACI-Vorlesung: Zur Seite 4

Dioxine (Sevesogift)



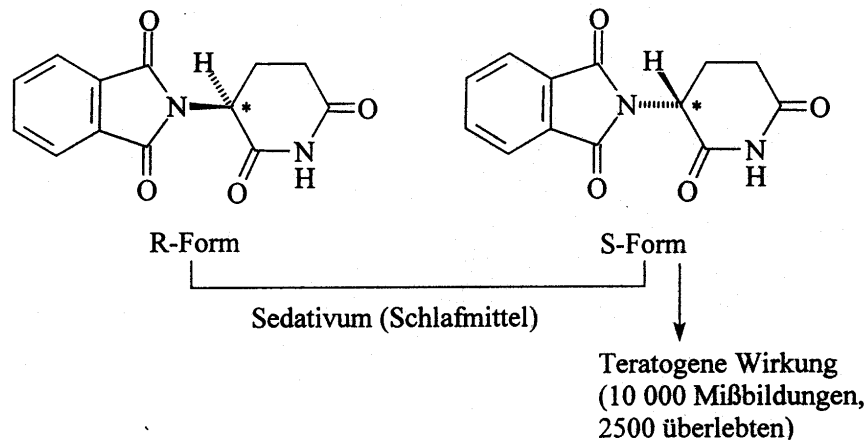
Vitamin C, L-Ascorbinsäure



Antioxidans (Lebensmittelindustrie, Schnupfen, Krebs (?))

Contergan: Thalidomid

Dramatisches Beispiel für unterschiedliche Wirkung zweier Enantiomere
(= optische Antipoden)

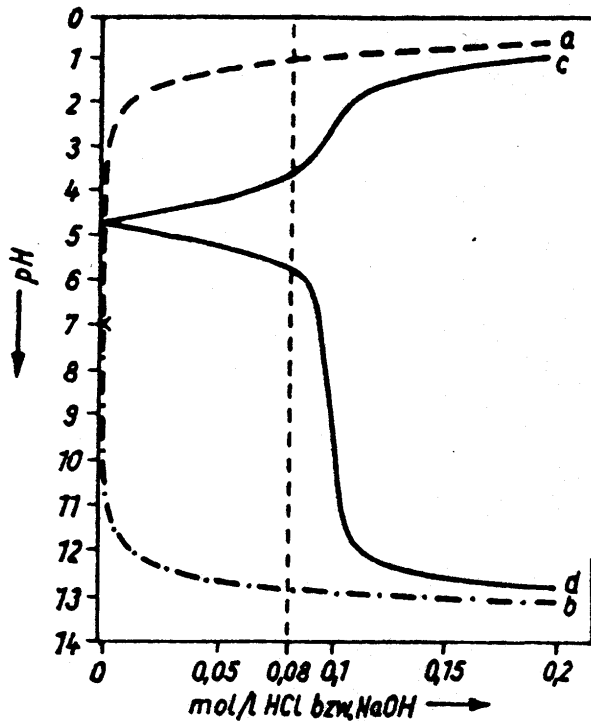


Übersicht zu Quantitätsgrößen in Analytischer Chemie

	Größe	Größensymbol	Einheitszeichen	Definitionsgleichung	Beispiel
Reinsubstanzen	Molare Masse	M	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}, \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}$	$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{196 \text{ g}}{2 \text{ mol}} = 98 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
	Stoffmenge	n	mol	$n(X) = \frac{m}{M(X)}$	$n(\text{HCl}) = \frac{73 \text{ g} \cdot \text{mol}}{36,5 \text{ g}} = 2 \text{ mol}$
	Äquivalentstoffmenge	$n(\text{eq})$	mol	$n(\text{eq})(X) = \frac{m \cdot z^*}{M(X)}$	$n(\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{200 \text{ g} \cdot \text{mol} \cdot 3}{293,7 \text{ g}} = 2,04 \text{ mol}$
	Stoffmengenanteil	x	$\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$x(X) = \frac{n(X)}{n(X) + n(Y)}$	$x(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ mol} + 3 \text{ mol}} = 0,4 \triangleq 40\%$
	Massenanteil	w	$\frac{\text{kg}}{\text{kg}}, \frac{\text{g}}{\text{g}}$	$w(X) = \frac{m(X)}{m(\text{Mi})}$	$w(\text{KCl}) = \frac{12 \text{ g}}{12 \text{ g} + 28 \text{ g}} = 0,3 \triangleq 30\%$
Mischphasen	Volumenanteil	φ	$\frac{\text{L}}{\text{L}}, \frac{\text{mL}}{\text{mL}}$	$\varphi(X) = \frac{V(X)}{V(X) + V(Y)}$	$\varphi(\text{O}_2) = \frac{0,15 \text{ L}}{0,15 \text{ L} + 0,56 \text{ L}} = 0,21 \triangleq 21\%$
	Stoffmengenkonzentration	c	$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$c(X) = \frac{n(X)}{V(\text{Mi})}$	$c(\text{HCl}) = \frac{0,1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
	Äquivalentkonzentration	$c(\text{eq})$	$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$c(\text{eq})(X) = \frac{n(\frac{1}{z} X)}{V(\text{Mi})}$	$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,1 \text{ mol} \cdot 2}{1 \text{ L}} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
	Massenkonzentration	β	$\frac{\text{g}}{\text{L}}$	$\beta(X) = \frac{m(X)}{V(\text{Mi})}$	$\beta(\text{HCl}) = \frac{40 \text{ g}}{1 \text{ L}} = 40 \frac{\text{g}}{\text{L}}$
	Volumenkonzentration	δ	$\frac{\text{L}}{\text{L}}, \frac{\text{mL}}{\text{mL}}$	$\delta(X) = \frac{V(X)}{V(\text{Mi})}$	$\delta(\text{CH}_3\text{OH}) = \frac{20 \text{ mL}}{800 \text{ mL}} = 0,025 \triangleq 2,5\%$
	Molalität	b	$\frac{\text{mol}}{\text{kg}}$	$b(X) = \frac{n(X)}{m(\text{Lm})}$	$b(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = \frac{0,156 \text{ mol}}{0,8 \text{ kg}} = 0,195 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}$
	Titer	t		$t = \frac{c(X)}{\bar{c}(X)}$	$t = \frac{0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}}{0,998 \text{ mol} \cdot \text{L}} = 0,1002$

Pufferkapazität

Seite 22a



Änderung des pH-Wertes in einem Puffergemisch bei Zugabe von Säure bzw. Base.

Puffergemisch: 0,1 mol/l CH_3COOH und 0,1 mol/l NaCH_3COO .

- a: pH-Werte von reinen HCl-Lösungen,
- b: pH-Werte von reinen NaOH-Lösungen,
- c: pH-Werte des Puffergemisches bei Zugabe von HCl,
- d: pH-Werte des Puffergemisches bei Zugabe von NaOH

Pufferkapazität wird überschritten bei mehr als $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ Säure- o. Base-Zusatz

Zusatz von $0,1 \text{ mol HCl}$: Alles NaAc in HAc & $[\text{HAc}] = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
 $\Rightarrow \text{pH} = 2,72$ (c)

Zusatz von $0,1 \text{ mol NaOH}$: Alle HAc in NaAc & $[\text{NaAc}] = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$
 $\Rightarrow \text{pH} = 9,02$ (d)

AC I Übungen

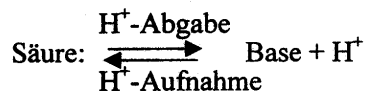
Säuren – Supersäuren – magic acid

Arrhenius/Ostwald:

Säure: Dissoziation unter H^+ -Abgabe

Base: Dissoziation unter OH^- -Abgabe

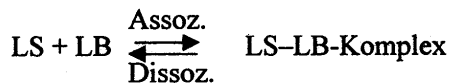
Broenstedt:



Lewis:

Säure: Elektronenpaar-Akzeptor/elektrophil/LS

Base: Elektronenpaar-Donator/nukleophil/LB

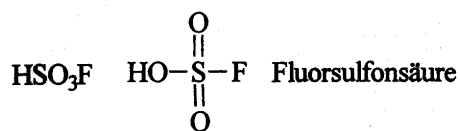


Supersäuren (SSH):

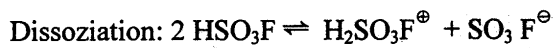
$$\boxed{pK_A(\text{SSH}) < pK_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = -3}$$

Supersäuren sind saurer als 100%ige H_2SO_4 , sie protonieren H_2SO_4 zu H_3SO_4^+

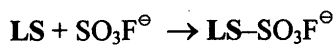
Beispiel: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ $\text{HO}_3\text{S}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ Dischwefelsäure



HClO_4 Perchlorsäure



Dissoziation wird erleichtert durch LS-Zugabe (LS = BF_3 ; SO_3 , AsF_5 , SbF_5):



Dadurch Freisetzung von $\text{H}_2\text{SO}_3^{\oplus}$

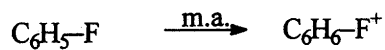
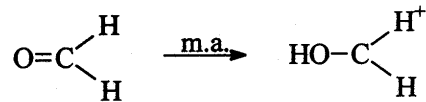
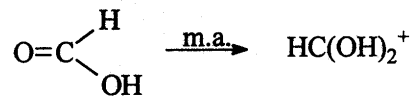
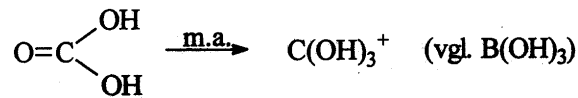
magic acid: $\text{SbF}_5/\text{HSO}_3\text{F}$

Säurestärke: $\text{p}K_{\text{A}} \approx -13$

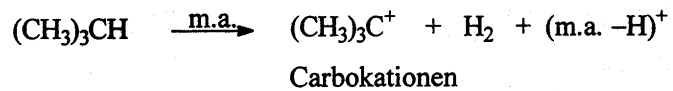
↪ 10^{10} mal (10 Milliarden mal) saurer als reine H_2SO_4

Anwendung:

a) Protonierung schwächster Basen



b) Hydrid-Abspaltung (auch aus KW)



c) Ihre korrespondierenden Basen sind extrem schwache Basen; sie sind stabil gegen starke Lewis-Säuren

Beispiel: $\text{I}_2^{\oplus}\text{SO}_3\text{F}^{\ominus}$: stabil

(blau, Diiod-Kation)

Berechnung von pH-Werten

1. Starke Säure bzw. Base

$$pH = -\log[H^+] = pK_W + \log[OH^-] = pK_W - pOH$$

2. Schwache Säure HA

$$pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log[HA])$$

3. Schwache Base BOH

$$pH = pK_W - \frac{1}{2}(pK_B - \log[BOH])$$

4. Puffer-System (Henderson-Hasselbach-Gleichung)

$$pH = pK_A - \log\left[\frac{HA}{A^-}\right]$$

5. Salz einer starken Säure HA und schwachen Base BOH

$$pH = \frac{1}{2}(pK_W - pK_B - \log c_0) \quad \text{↷ im sauren Bereich, niedriger pH}$$

6. Salz einer schwachen Säure HA und starken Base BOH

$$pH = \frac{1}{2}(pK_W + pK_A + \log c_0) \quad \text{↷ im alkalischen Bereich, hoher pH}$$

7. Salz einer schwachen Säure HA und schwachen Base BOH

$$pH = \frac{1}{2}(pK_W + pK_A - pK_B)$$

Elektronenkonfiguration von M in Komplexen ML_n und räumlicher Bau von ML_n ^{a)}

Komplexe ML_n^{z+}	Elektronenordnung von M					Bau von ML_n	Magnetismus von M^{z+}		
	3p	3d	4s	4p	4d		Art	$\mu_{\text{eff}}^{\text{calc}}$	$\mu_{\text{eff}}^{\text{obs}}$
Fe^{2+}		↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑					para	5.2	4.90
Fe^{3+}		↑ ↑ ↑ ↑ ↑					para	5.9	5.92
$[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$		↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		oktaedrisch	para	5.0	4.90
$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		oktaedrisch	dia	0.0	0.00
$[Fe^{III}F_6]^{3-}$ ^{b)}		↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		oktaedrisch	para	5.9	5.92
$[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ ^{c)}		↑↓ ↑↓ ↑ ↓↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		oktaedrisch	para	2.3	1.73
$[Fe^0(CO)_5]$		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		trigonal-bipyramidal	dia	0.0	0.00
<i>3p 3d 4s 4p 4d</i>									
Co^{2+}		↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑					para	4.4	3.87
Co^{3+}		↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑					para	5.2	4.90
$[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+}$		↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		oktaedrisch	para	5.0	3.87
$[Co^{II}(NO_2)_6]^{4-}$		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑	oktaedrisch	para	1.9	1.73
$[Co^{III}F_6]^{3-}$ ^{d)}		↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		oktaedrisch	para	5.3	4.90
$[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ ^{e)}		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		oktaedrisch	dia	0.0	0.00
Ni^{2+}		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑					para	3.2	2.83
$[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		oktaedrisch	para	3.2	2.83
$[Ni^{II}Cl_4]^{2-}$		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		tetraedrisch	para	3.2	2.83
$[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		quadratisch	dia	0.0	0.00
$[Ni^0(CO)_4]$		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		tetraedrisch	dia	0.0	0.00
Cu^+		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓					dia	0.0	0.00
Cu^{2+}		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑					para	1.8	1.73
$[Cu^I(CN)_4]^{3-}$		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓		tetraedrisch	dia	0.0	0.00
$[Cu^{II}(NH_3)_4]^{2+}$		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑	quadratisch	para	1.9	1.73
Kryptonschale		↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓			dia	0.0	0.00

a) Jedes Orbital ist durch ein Kästchen dargestellt. Grau unterlegte Kästchen stellen die zur Komplexbildung herangezogenen Hybridorbitale dar. Die in den Kästchen eingetragenen Pfeile symbolisieren die in den Orbitalen enthaltenen Elektronen. – b) Analog: $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. – c) Analog: $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$. – d) Analog: $[Co(H_2O)_6]^{3+}$. – e) Analog: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. – f) Vgl. Kapitel über Magnetismus, S. 1300.

AC I Übungen: Ligandenfeldtheorie/Komplexchemie

Prinzip: ZA = Lewis-Säure (Kation: ÜM)

Ligand = Lewis-Base (meist Anion, Dipol)

Gegenseitige WW \Rightarrow Ligandenfeld

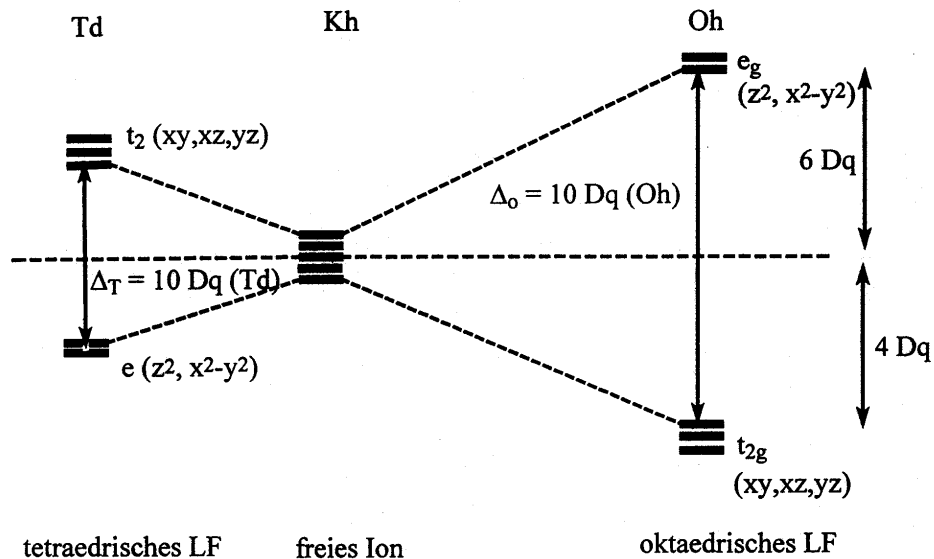
a) ZA-Einfluß (Radius, Ladung, KLZ)

b) Lig-Einfluß (Radius, Ladung, KLZ)

Komplexierung: Im freien ÜM-Ion: 5 äquivalente d-AO's

Im Ligandenfeld: Aufhebung der energetischen

Aufhebung der Entartung



$$10 Dq (Td) = \Delta_T \approx 1/2 \Delta_O (= -4/9 10 Dq (Oh))$$

Farbigkeit = f(Δ) = f(10 Dq)

Δ gering: E_A (Absorption) klein, langwelliges Licht
rotgelber Spektralbereich

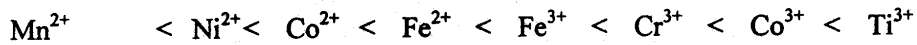
Farbe grün-blau \Rightarrow tiefe Farben

Δ groß: E_A (Absorption) groß, kurzwelliges Licht
grün-blauvioletter Spektralbereich

Farbe gelb-orangerot \Rightarrow hohe Farben

$\Delta = 10 Dq$ ist vorhersagbar \Rightarrow Größe, Ladung ZA
Stärke, Ladung Lig

Spektrochemische Serie der ZA: (steigende Δ -Werte v.l.n.r.)

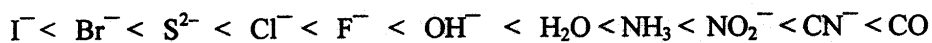


Beispiel: $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{n+}$ -Komplexe

schwachrosa grün

blau violett

Spektrochemische Serie der Liganden: (steigende Δ -Werte v.l.n.r.)



schwache

Liganden

starke

Beispiele: Cu^{2+} : gelbgrün

grün-blau tief-

blau

Co^{2+} : blau

rosa

Ni^{2+} :

grün

blau

Anwendung : a) Exsikkatoren (Co^{2+} /Kieselsäure)

wasserfrei, trocken: blau CoCl_2

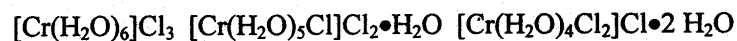
wasserhaltig: rosa $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}\text{Cl}_2$

b) Sympathetische Tinte

Schreiben mit $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ (auf rosa Papier, unsichtbar)

nach Erwärmen blaue Schriftzüge zu sehen

c) Hydratisomerie $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$



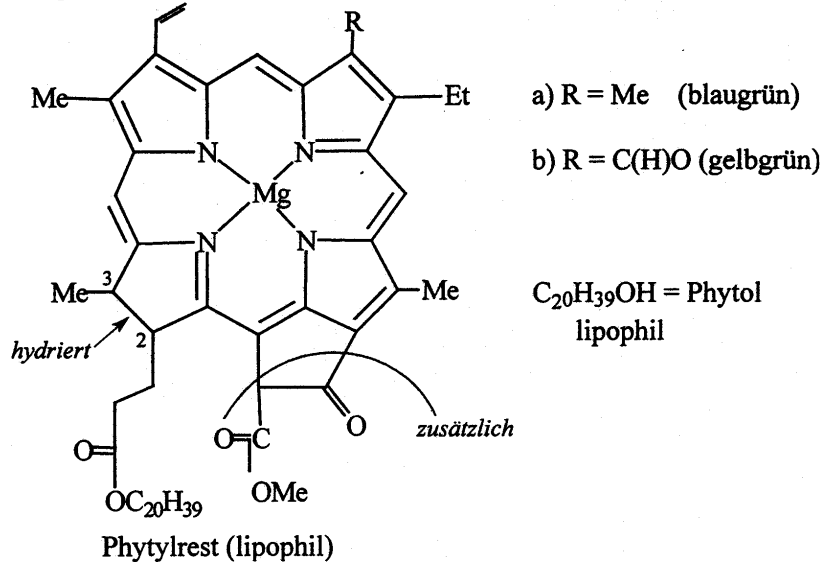
Farbe: tiefviolett grauviolett grün

E_A : gelborange orange rot

\Rightarrow Chlorid ist schwächer als H_2O

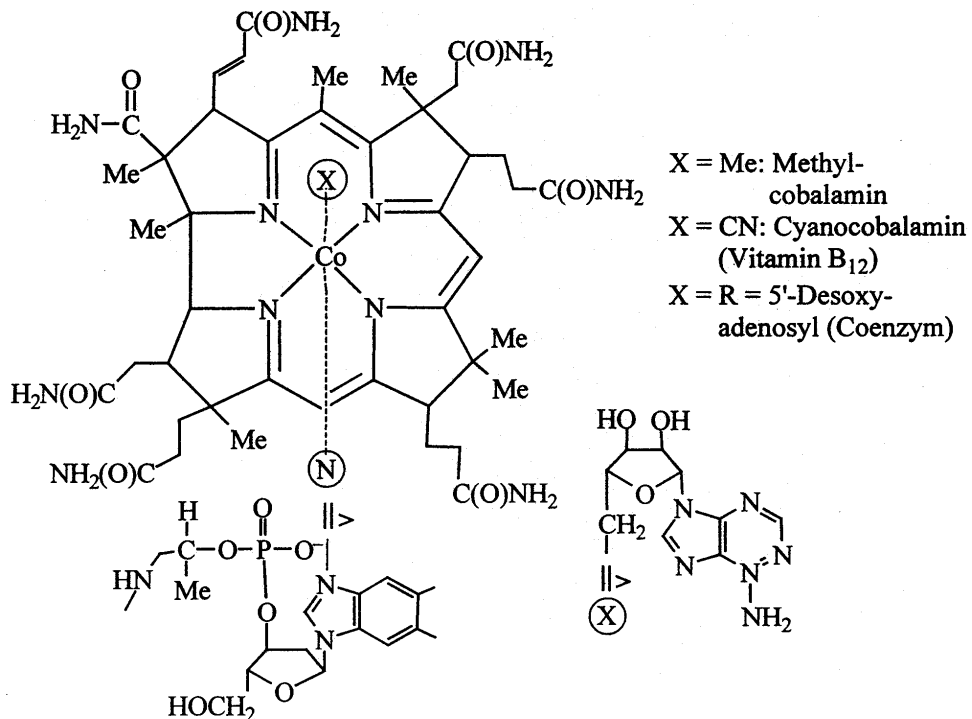
Chlorophyll (ein Mg-Komplex mit *Porphin*liganden)

(eigentlich vierzähliger 2,3-Dihydroporphyrin-Ringligand = Chlorin) – ohne Chlorophyll keine Photosynthese, ohne PS kein tierisches/pflanzliches Leben



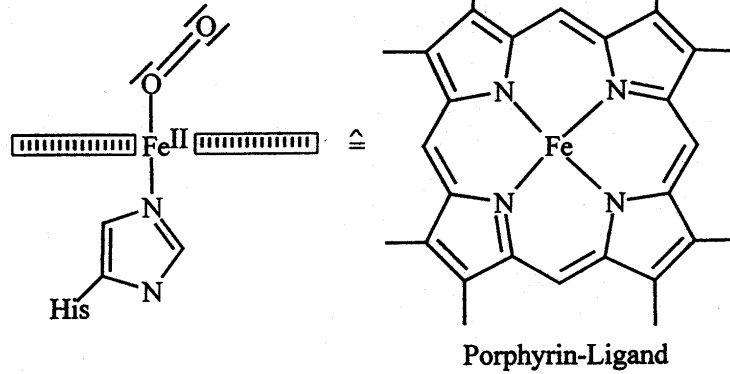
Vitamin B₁₂ (Cobalamine) (Co³⁺ mit *Corrin*-Gerüst)

Co³⁺ mit M-C-Bindung, natürliche metallorg. Verbindung



Hämoglobin (Porphinat)imidazol Fe^{II}O₂-Komplex

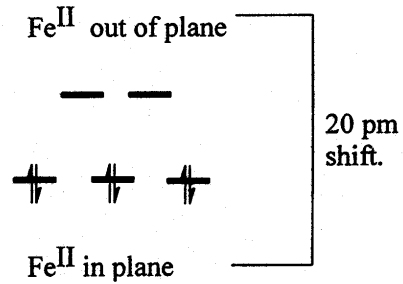
Wichtig für O₂-Aufnahme (Lunge) u. -Transport (Blut) sowie O₂-Speicherung (Muskel)



Desoxy-Form: Fe²⁺/d⁶-System
paramagn./high-spin
S = 2



Oxy-Form: Fe²⁺/d⁶-System
diamagn./low-spin
S = 0



Kreislauf des Lebens:

