

**1. Säurestärke**

Allgemein gesprochen existieren Neutralsäuren, Anionensäuren und Kationensäuren, wobei die Anionensäuren stärker als die Neutralsäuren sind.

(a) Wasserstoffsäuren  $H_x \text{Element}$

Die Säurestärke nimmt von **links nach rechts** und von **oben nach unten** im Periodensystem zu.

(b) Sauerstoffsäuren  $H_x \text{Element}O_y$

(1) Je mehr Sauerstoff die Säure enthält desto stärker ist sie im Vergleich mit ähnlichen Säuren.

(2) Die Säurestärke nimmt von links nach rechts und von unten nach oben im Periodensystem zu.

Eine genaue Abstufung der Säurestärke anhand des pKs Wertes sieht wie folgt aus:

pKs	< 0	starke Säure
pKs	0 bis 4	mittelstarke Säure
pKs	4 bis 9	schwache Säure
pKs	> 9	sehr schwache Säure

Diese Abstufung ist besonders dann wichtig, wenn Vereinfachungen im Massenwirkungsgesetz vorgenommen werden sollen.

**2. Das HSAB Konzept und der Ionentrennungsgang.**

Um eine Lösung aus Ionen zu trennen greift man (meist) auf das Konzept der Pearson Härte zurück – das HSAB Konzept (Hard and soft Acids and Bases). Dieses wird im nächsten Abschnitt erläutert werden. Abschnitt 2.2 gibt eine Einordnung von Ionen in so genannte Gruppen wieder. Diese Einteilung erhebt keinerlei Recht auf Korrektheit oder Vollständigkeit.

**2.1 Das HSAB Konzept**

Das HSAB Konzept beruht auf einer Einteilung in **harte und weiche Säuren und Basen**. (Dies ist nicht zu verwechseln mit der Stärke von Säuren). Es reagieren bevorzugt harte Säuren mit harten Basen und weiche Säuren mit weichen Basen. Verbindungen des Typs hart/weich sind hingegen weniger stabil und reagieren bei Anbieten eines neuen Reaktionspartners weiter. Diese Einteilung beruht auf dem Verhältnis von

$\frac{\text{Ladung } Q}{\text{Radius } r}$
---

Einige Kriterien für die Bestimmung der Härte sind:

harte Säuren:	hohe Ladung, schlecht reduzierbar
harte Basen:	kleine Ladung, kleine Größe
weiche Säuren:	kleine Ladung, gut reduzierbar
weiche Basen:	große Ladung, große Base

Die Ladung einer Säure bzw. Base ist ersichtlich aus der Anzahl ihrer Elektronen. Die Größe beruht häufig schlicht auf dem Ionenradius. Dieser wird in Abschnitt 3.2 noch besprochen werden. Die Reduzierbarkeit lässt sich auf die Elektronenaffinität zurückführen, welche in Abschnitt 3.4 näher erläutert werden wird.

*Sie auch Beispiel 4.2.2 im Anhang*

**2.2 Gruppen des Ionentrennungsganges**

HCl – Gruppe:	$Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}$	
$H_2S$ – Gruppe:	$Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Pb^{3+}$	bei einem pH < 7
$(NH_4)_2$ – Gruppe:	$Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}$	bei einem pH > 7
Carbonat/Phosphat – Gruppe:	$Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}$	
Lösliche Gruppe:	$NH_4^+, Na^+, Mg^{2+}, K^+$	

(Quelle: Qualitative Anorganische Analyse, Eberhard Gerdes)

### 3. Trends im PSE: Atomradius, Ionenradius, Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität und Elektronegativität

#### 3.1 Atomradius $r_A$ und Abschirmung

Tendenziell nimmt der Atomradius  $r_A$  (bei kovalenten Bindungen) von **links nach rechts** innerhalb einer Periode **ab**. Dies lässt sich durch die zunehmende Abschirmung erklären. Abschirmung bedeutet, dass die Elektronen niedrigerer Schalen die positive Ladung des Kernes abschirmen und die weiter außen sitzenden Elektronen eine geringere Anziehung an den Kern erfahren. Ein Elektron kann genau ein Kation abschirmen.

Zur Bestimmung der effektiven Kernladung  $Z_{\text{eff}}$  werden die so genannten SLATER Regeln herangezogen:

$$Z_{\text{eff}} = \text{Kernladung } Z - \text{Abschirmung } S$$

Die Abschirmung ergibt sich aus folgenden Kriterien. Es wird ein Elektron einer beliebigen Schale betrachtet.

(1)	Elektronen in höheren Schalen ( $n + x \mid x > 0$ ) schirmen zu	0%	ab
(2)	Elektronen in der gleichen Schale ( $n$ ) schirmen zu	35%	ab
(3)	Elektronen in der darunter liegenden Schale ( $n - 1$ ) schirmen zu	85%	ab
(4)	Elektronen in allen darunter liegenden Schalen ( $n - y \mid y > 1$ ) schirmen zu	100%	ab

#### **Trend im Periodensystem**

Die effektive Kernladung  $Z_{\text{eff}}$  nimmt tendenziell von links nach rechts in einer Periode **zu**.

Der Atomradius  $r_A$  nimmt tendenziell von links nach rechts in einer Periode **ab**, (und von oben nach unten zu).

Diese beiden gegensätzlichen Tendenzen führen zu folgender Erklärung: Da die effektive Kernladung immer weiter steigt, werden die Elektronen in den äußeren Orbitalen immer stärker zum Kern hingezogen. Dadurch verringert sich der Atomradius.

*Sie auch Beispiel 4.2.1 im Anhang*

#### 3.2 Ionenradius $r_I$

- (1) Kationen sind kleiner als ihre zugrunde liegenden Atome, da die Elektronen durch die erhöht positive Ladung stärker zum Kern gezogen werden.
- (2) Anionen sind größer als ihre zugrunde liegenden Atome.

**Trend im Periodensystem:** Der Ionenradius  $r_I$  nimmt innerhalb einer Gruppe des Periodensystems zu. Dies hängt damit zusammen, dass in jeder Periode eine neue Schale begonnen wird.

#### 3.3 Ionisierungsenergie $E_{\text{ION}}$

Die Ionisierungsenergie beschreibt das Entfernen von Elektronen von einem Atom. Sie wird in  $\text{kJ mol}^{-1}$  oder eV angegeben. Je höher die  $E_{\text{ION}}$ , desto schwerer ist es ein Elektron zu entfernen. Die folgenden  $E_{\text{ION}}$  eines Atoms sind immer höher als die erste  $E_{\text{ION}}$ .

Einige Anmerkungen und Ausnahmen:

- (1) Bei Betrachtung der  $E_{\text{ION}}$  ist **nicht** nur die effektive Kernladung wichtig, sondern auch der Abstand des zu entfernenden Elektrons vom Kern. Die  $E_{\text{ION}}$  ist z.B. in der 3. Periode ( $n=3$ ) geringer als in der 2. Periode ( $n=2$ ).
- (2) 2s-Orbitale schirmen einzelne 2p Elektronen sehr gut ab. (Dies ist z.B. bei Bor der Fall. Es hat eine niedrigere  $E_{\text{ION}}$  als Beryllium, weil die 2p Elektronen des Bor durch das 2s Paar relativ gut abgeschirmt werden).
- (3) Bei energetisch günstigen Orbitalanordnungen (halbe Besetzung (z.B. N) oder volle Besetzung (z.B. Ne)) ist es schwieriger Elektronen zu entfernen. Bei energetisch ungünstiger Orbitalbesetzung (z.B. 4 Elektronen im 2p Orbital des Sauerstoffs) ist es leichter ein Elektron zu entfernen.

**Trend im Periodensystem:** Die Ionisierungsenergie  $E_{\text{ION}}$  nimmt tendenziell (Ausnahmen beachten) von links nach rechts und von unten nach oben zu.

**3.4 Elektronenaffinität  $E_{\text{AFF}}$** 

Die Elektronenaffinität  $E_{\text{AFF}}$  beschreibt das Bestreben eines Atoms weitere Elektronen aufzunehmen.

**Ausnahme:** Bei energetisch günstigen Orbitalkonfigurationen (halbe Besetzung (z.B. N) oder volle Besetzung (z.B. Ne)) ist es schwieriger Elektronen hinzuzufügen. Edelgase haben (fast) keinerlei Bestreben weitere Elektronen aufzunehmen

**Trend im Periodensystem:** Die  $E_{\text{AFF}}$  nimmt tendenziell (Ausnahmen beachten) von links nach rechts zu. Innerhalb der Gruppen ist kein eindeutiger Trend ersichtlich.

**3.5 Elektronegativität  $E_{\text{N}}$  nach Pauling**

Die Elektronegativität  $E_{\text{N}}$  nach Pauling beschreibt die Tendenz eines Atoms Bindungselektronen an sich zu ziehen. Je höher der  $E_{\text{N}}$  – Unterschied zwischen zwei Bindungspartnern ist, desto weniger kovalent wird die Bindung. Das weniger elektronegative Atom wird tendenziell positiv  $\delta^+$  und das elektronegativere Atom tendenziell negativ  $\delta^-$ .

**Trend im Periodensystem:** Die Elektronegativität  $E_{\text{N}}$  nach Pauling nimmt von links nach rechts und von unten nach oben im Periodensystem zu.

---

---

**Quellenverzeichnis**

Script – Grundlagen der Anorganische und Analytische Chemie, Prof. Wolfgang Tremel, Wintersemester 2002/2003  
Qualitative Anorganische Analyse – Ein Begleiter für Theorie und Praxis, Eberhard Gerdes, Springer Verlag

4. **Anhang mit Beispielen**4.1 **Periodensystem der Elemente**

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									
6			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
7			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

4.2 **Beispiele**4.2.1 **Beispiel zu Abschnitt 3.1: „Atomradius  $r_A$  und Abschirmung“**(1) **Vergleichen Sie die Atome Bor und Fluor. Welches der beiden Atome hat den größeren Atomradius ?**

Um Bor und Fluor zu vergleichen wird zunächst die effektive Kernladung bestimmt.

- Bor hat die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^1$ .

Somit ist die effektive Kernladung, wenn wir das  $p$ -Elektron betrachten,  $5$  (= Kernladung)  $- [2 \times 0,35$  (für die beiden  $2s$ -Elektronen)  $+ 2 \times 0,85$  (für die beiden  $1s$ -Elektronen)]  $= 5 - 2,4 = 2,6$

- Fluor hat die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^5$ .

Somit ist die effektive Kernladung, wenn wir ein  $p$ -Elektron betrachten,  $9$  (= Kernladung)  $- [6 \times 0,35$  (für die beiden  $2s$  und die 4 anderen  $2p$ -Elektronen)  $+ 2 \times 0,85$  (für die beiden  $1s$ -Elektronen)]  $= 9 - 3,8 = 5,2$

Die effektive Kernladung von Fluor ist höher als die des Bor. Somit werden die Orbitale des Fluor stärker an den Kern gezogen als die des Bor. Fluor hat somit einen kleineren Atomradius.

(2) **Bestimmen Sie die effektive Kernladung von Iod (Betrachtung eines Valenz Elektrons im  $p$  Orbital) und machen sie Aussagen über den Atomradius.**

Iod hat eine recht komplexe Elektronenkonfiguration. Zur Bestimmung der effektiven Kernladung interessieren besonders die Valenzschale und die eins darunter liegende. Alle Elektronen in den tiefer liegenden Schalen schirmen zu 100% ab.

Die Elektronenkonfiguration von Iod ist  $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$  und die Ordnungszahl beträgt 53. Aus der Ordnungszahl ist ersichtlich, dass Iod 53 Elektronen hat. Ein Elektron betrachten wir ( $5p$  Orbital), 6 (weitere) liegen in der Valenzschale, 18 in der nächst tieferen Schale. Somit gibt es noch  $53 - 1 - 6 - 18 = 28$  Elektronen, die zu 100% abschirmen. Somit ist  $Z_{\text{eff}}: 53 - (6 \times 0,35 + 18 \times 0,85 + 28 \times 1) = 7,6$ . Iod hat somit vermutlich einen relativ kleinen bis mittleren Atomradius.

**4.2.2 Beispiel zu Abschnitt 2.1: „Das HSAB Konzept“**

**Bestimmen Sie die relative Härte von  $\text{Ag}^+$  und begründen Sie ihre Einschätzung.**

*Die Härte beruht auf dem Ladung / Radius Verhältnis. Da selten der Radius des Ions zur Verfügung steht greifen wir auf andere Kriterien zurück: Ladung, Reduzierbarkeit (= Elektronenaffinität), relative Größe (=Ionenradius)*

*(1) Bestimmung des Ionenradius unter Verwendung der effektiven Kernladung*

*$\text{Ag}^+$  hat die Konfiguration  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$  und eine Kernladung von 47. Somit ist die effektive Kernladung  $47 - (18 \times 0,85 + (47 - 18)) = 2,7$ . Der Ionenradius ist also relativ gering.*

*(2) Bestimmung der Elektronenaffinität*

*Die Elektronenaffinität von Ag ist relativ hoch, da es recht weit Rechts im PSE steht.*

*(3) Ladung bestimmen und Schlussfolgerung ziehen*

*Die Ladung des Ions ist +1, der Radius relativ klein und die Reduzierbarkeit relativ hoch. Es ist als Kation eine Säure. Da die Ladung relativ klein ist und die Säure gut reduzierbar ist, ist anzunehmen, dass  $\text{Ag}^+$  vermutlich relativ weich.*