

# Scio - Skript



*Allgemeine  
Anorganische Chemie  
&  
Organische Chemie*



## Atomaufbau und Aufbau des PSE

### Allgemeiner Atomaufbau

Ein Atom besteht aus:

- dem positiv geladenen Kern ( $10^{-15}$  m), bestehend aus den Nukleonen
  - Protonen (Ladung +1, relative Atommasse 1)
  - Neutronen (keine Ladung, relative Atommasse 1)
- der Elektronenhülle ( $10^{-10}$  m), dort befinden sich die Elektronen (Ladung -1, relative Atommasse  $1/1836$ )

Kernladungszahl / Ordnungszahl OZ  $\equiv$  Protonenzahl

Massenzahl MZ  $\equiv$  Nukleonenzahl

$\rightarrow$  MZ - OZ = Neutronenzahl

Symbolschreibweise:

$\frac{MZ}{OZ}$  Elementsymbol, Beispiele:  $^{12}_6\text{C}$ ,  $^{14}_6\text{C}$  (Altersbestimmung) oder  $^{16}_8\text{O}$

### Definitionen

**Element:** ein Stoff, der weder durch chemische oder physikalische Methoden weiter zerlegt werden kann, ein Element besteht aus Atomen gleicher OZ, aber evtl. unterschiedlicher MZ ( $\rightarrow$  Isotope)

**Nuklid:** eine bestimmte Atomsorte mit charakteristischer Ordnungszahl OZ

**Isotop:** eine Atomsorte gleicher OZ, aber verschiedener Neutronenzahl, z. B.:  $^1_1\text{H}$ ;  $^2_1\text{D}$ ;  $^3_1\text{T}$

**Reinelement:** es gibt nur eine Atomsorte mit stets gleicher OZ und Neutronenzahl, also nur einem Isotop (es gibt 22 Reinelemente, u.a.: Na, Cs, Be, Al, P, F, I, Mn, Au)

**Mischelement:** es gibt mehrere Atomsorten mit gleicher OZ, aber verschiedener Anzahl Neutronen, also unterschiedlicher MZ

Beispiel:  $^{35}_{17}\text{Cl}$  (77.35 %);  $^{37}_{17}\text{Cl}$  (22.65 %)  $\rightarrow$  Atommasse Cl = 35.453 g/mol

**absolute Atommasse:** Masse eines Atoms in Gramm oder in atomaren Masseneinheiten

(AME)  $u = 1.6606 \cdot 10^{-24}$  g ( $\equiv 1/12$   $^{12}_6\text{C}$ )

Beispiele: H: 1.008 u, C: 12.011 u, O: 15.9994 u

**relative Masse:** Zahlenwert der in atomaren Masseneinheiten u gemessenen absoluten Atommasse  $\equiv 6.022 \cdot 10^{23}$  Teilchen (Avogadrozahl oder Avogadro-Konstante)

Beispiele: H: 1.008, C: 12.011, O: 15.9994

**molare Masse:** bezeichnet die Masse in Gramm von  $6.022 \cdot 10^{23}$  Teilchen (1 Mol) eines Elementes

Beispiele: H: 1.008 g/mol, C: 12.011 g/mol, O: 15.9994 g/mol

### Radioaktivität

Es existieren 3 Arten radioaktiver Strahlung:

- $\alpha$ -Strahlung: besteht aus  ${}^4_2\text{He}^{2+}$ -Kernen, bei Freisetzung von  $\alpha$ -Strahlung verringern sich Ordnungs- und Massenzahl



- $\beta^-$ -Strahlung: besteht aus Elektronen, damit wandelt sich formal ein Neutron in ein Proton um



- $\beta^+$ -Strahlung: besteht aus Positronen, es wandelt sich hier ein Proton formal in ein Neutron um
- $\gamma$ -Strahlung: elektromagnetische Strahlung, Ordnungs- und Massenzahl bleiben gleich

**Halbwertszeit:** Zeit, nach der die Hälfte des radioaktiven Materials zerfallen ist. Die Halbwertszeit ist für jedes Isotop eine Konstante.

**Radiocarbonmethode:**  ${}^{14}\text{C}$  ist ein radioaktives Isotop ( ${}^{14}_6\text{C} \xrightarrow{-\beta^-} {}^{14}_7\text{N}$ ) und besitzt eine Halbwertszeit von 5730 Jahren. Da in lebender und auch unbelebter Materie ein Austausch des eigenen Kohlenstoffes mit dem Kohlenstoff der Atmosphäre stattfindet, ist das Isotopenverhältnis der Kohlenstoff-Isotope identisch mit dem Isotopenverhältnis der Atmosphäre. Wird Materie fossil, stoppt dieser Ausgleich, das Isotopenverhältnis ändert sich zu Ungunsten des radioaktiven Isotops  ${}^{14}\text{C}$ . Durch Bestimmung des Restgehaltes an  ${}^{14}\text{C}$  im Verhältnis zu den anderen Kohlenstoffisotopen kann so das Alter des Materials bestimmt werden.

## Atommodelle

### Bohrsches Atommodell

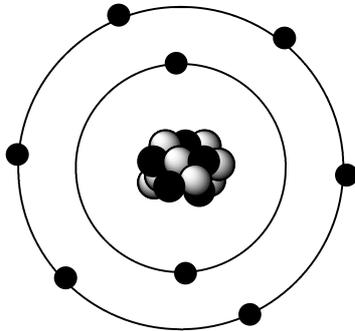


Abbildung 1: schematische Darstellung eines Sauerstoff-Atoms nach Bohr

- Elektronen bewegen sich strahlungsfrei auf kreisförmigen Bahnen um den Kern.
- Die Elektronen können nicht jede beliebige Energie annehmen, sondern besitzen diskrete Energiezustände, es sind nur bestimmte Umlaufbahnen erlaubt. Mit dem Abstand vom Kern wächst die Energie des Elektrons.
- Elektronen annähernd gleicher Energie bilden eine Elektronenschale, jede Schale kann bis zu  $2n^2$  Elektronen aufnehmen, wobei  $n$  die Nummer der Schale ist.
  - K-Schale:  $n=1 \rightarrow 2n^2 \equiv 2$  Elektronen
  - L-Schale:  $n=2 \rightarrow 2n^2 \equiv 8$  Elektronen
  - M-Schale:  $n=3 \rightarrow 2n^2 \equiv 18$  Elektronen
  - N-Schale:  $n=4 \rightarrow 2n^2 \equiv 32$  Elektronen usw.

Das Bohrsche Atommodell eignet sich gut zur Erklärung von Linienspektren der Elemente:

- Absorption: Zuerst kommt es durch Energiezufuhr (Bunsenbrenner) zu einer Anregung eines Elektrons, welches auf eine höhere Schale wechselt.
- Emission: Das Elektron fällt in seinen Grundzustand zurück und emittiert dabei eine Strahlung charakteristischer Wellenlänge, der Energieunterschied zwischen den Schalen ist gegeben durch:  $\Delta E = h \cdot \nu$

$h$ : Plancksches Wirkungsquantum ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  Js)

$\nu$ : Frequenz

Allerdings steht das Bohrsche Atommodell im Widerspruch zur Heisenbergschen Unschärferelation, nach dieser sind Ort und Impuls eines Teilchens nicht gleichzeitig exakt bestimmbar.

## Wellenmechanisches Atommodell

Bei diesem Atommodell werden für den Aufenthaltsort der Elektronen Wahrscheinlichkeiten angegeben, die durch Orbitale beschrieben werden. Ein Orbital umfasst den Raum, innerhalb dessen die Wahrscheinlichkeit bei ca. 99 % liegt, das Elektron anzutreffen.

Die Energiezustände der Elektronen werden durch sogenannte *Quantenzahlen* beschrieben:

- Hauptquantenzahl  $n$ 
  - beschreibt das Hauptenergieniveau des Elektrons ( $\equiv$  Schale im Bohrschen Atommodell)
  - beschreibt die Größe des Orbitals, bzw. den mittleren Abstand von Kern und Elektron
  - $n = 1, 2, 3, 4, \dots$   
(K, L, M, N, ... - Schale)
- Nebenquantenzahl  $l$ 
  - beschreibt den Bahndrehimpuls des Elektrons
  - beschreibt die Form des Orbitals
  - $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$   
(s, p, d, f, ... -Orbital)
- magnetische Quantenzahl  $m$ 
  - beschreibt die Ausrichtung des Bahndrehimpulses des Elektrons im Magnetfeld
  - beschreibt die räumliche Orientierung der Orbitale
  - $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$   
Beispiel: die Aufspaltung der p-Orbitale in  $p_x, p_y, p_z$
- Spinquantenzahl  $s$ 
  - beschreibt die Rotation des Elektrons um die eigene Achse
  - $s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

**Pauli-Verbot:** Keine zwei Elektronen eines Atoms dürfen in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen

→ pro Orbital maximal 2 Elektronen

→ pro Hauptquantenzahl (Schale) maximal  $2n^2$  Elektronen

**Hundsche Regel:** Entartete Zustände (Orbitale gleicher Energie) werden zunächst einfach besetzt (mit Elektronen parallelen Spins), dann erst werden die Elektronen gepaart. Grund: Die Abstoßung der Elektronen untereinander ist so geringer.

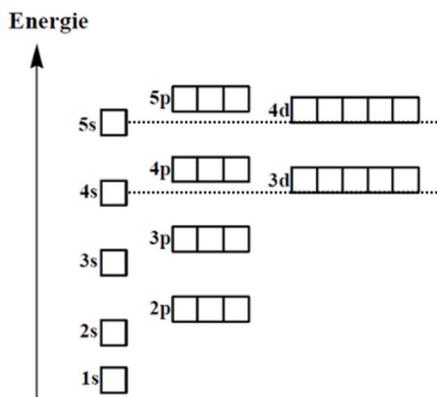
Das Auffüllen der Orbitale der ersten beiden Perioden unter Anwendung von Pauli-Verbot und Hundscher Regel ergibt folgende Quantenzahlen:

1. Elektron	n=1	l=0	m=0	s= 1/2	H
2. Elektron	n=1	l=0	m=0	s=- 1/2	He
3. Elektron	n=2	l=0	m=0	s= 1/2	Li
4. Elektron	n=2	l=0	m=0	s=- 1/2	Be
5. Elektron	n=2	l=1	m=-1	s= 1/2	B
6. Elektron	n=2	l=1	m=0	s= 1/2	C
7. Elektron	n=2	l=1	m=1	s= 1/2	N
8. Elektron	n=2	l=1	m=-1	s=- 1/2	O
9. Elektron	n=2	l=1	m=0	s=- 1/2	F
10. Elektron	n=2	l=1	m=1	s=- 1/2	Ne

**Elektronenkonfigurationen der ersten beiden Perioden**

H	1s <sup>1</sup>	
He	1s <sup>2</sup>	
Li	[He]2s <sup>1</sup>	([He] ≡ 1s <sup>2</sup> )
Be	[He]2s <sup>2</sup>	
B	[He]2s <sup>2</sup> p <sup>1</sup>	
C	[He]2s <sup>2</sup> p <sup>2</sup>	
N	[He]2s <sup>2</sup> p <sup>3</sup>	
O	[He]2s <sup>2</sup> p <sup>4</sup>	
F	[He]2s <sup>2</sup> p <sup>5</sup>	
Ne	[He]2s <sup>2</sup> p <sup>6</sup>	

**Übung: Trage das Energieniveauschema von Sauerstoff ein**



**Geometrie der Orbitale**

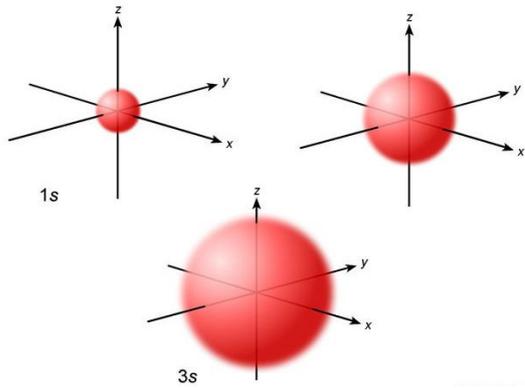


Abbildung 2: s-Orbitale

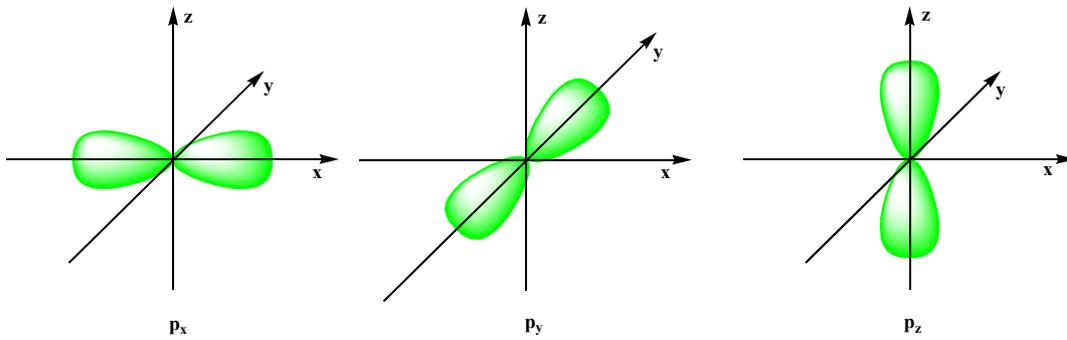


Abbildung 3: p-Orbitale

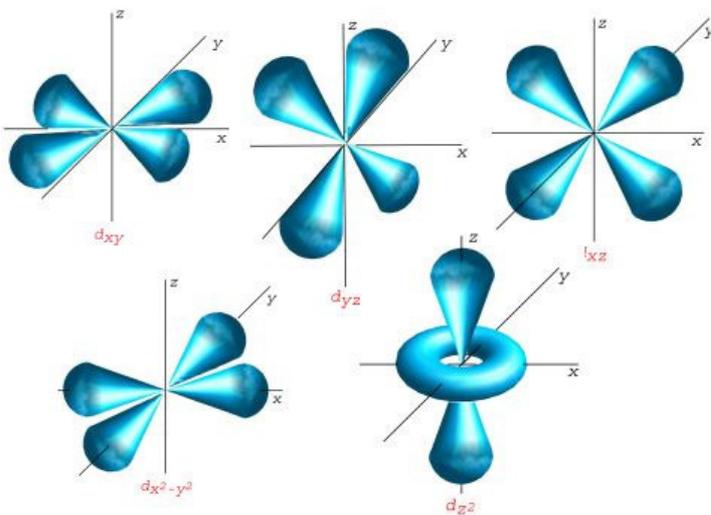


Abbildung 4: d-Orbitale

Werden die Orbitale nach zunehmender Energie mit Elektronen aufgefüllt, so ergibt sich der Aufbau des Periodensystems der Elemente (PSE). Im PSE sind die Elemente nach steigender Ordnungszahl angeordnet. Die Ordnungszahl entspricht auch immer der Gesamtzahl der Elektronen. Die Elektronen der äußersten Schale werden als Valenzelektronen bezeichnet.

In den Hauptgruppen werden die s- und p-Orbitale besetzt, bei den Nebengruppenelementen werden die d-Orbitale aufgefüllt, bei den Lanthaniden und Actiniden die f-Orbitale.

Die Hauptgruppen sind folgendermaßen benannt:

- 1. HG: Alkalimetalle
- 2. HG: Erdalkalimetalle
- 3. HG: Bor-Gruppe
- 4. HG: Kohlenstoff-Gruppe
- 5. HG: Stickstoff-Gruppe
- 6. HG: Chalkogene
- 7. HG: Halogene
- 8. HG: Edelgase

**Metall-Nichtmetall-Charakter:** Im Periodensystem kann man folgende (grobe) Einteilung vornehmen: B, Si, As, Te und At sind Halbmetalle; im PSE rechts davon stehende Elemente sind Nichtmetalle. Elemente, die im PSE links von diesen Elementen stehen, haben metallischen Charakter.

Generell befinden sich im linken Teil des PSE Metalle mit wenigen Valenzelektronen, während die Nichtmetalle viele Valenzelektronen aufweisen. Edelgase besitzen eine abgeschlossene Valenzschale. Sie sind deshalb besonders stabil und gehen (fast) keine Reaktionen ein.

Innerhalb des Periodensystems lassen sich verschiedene Tendenzen bzgl. der Eigenschaften der Elemente erkennen:

- die Massenzahl nimmt von links nach rechts und von oben nach unten zu
- der Atomradius nimmt von rechts nach links und von oben nach unten zu
- der metallische Charakter nimmt von rechts nach links und von oben nach unten zu
- die Elektronegativität nimmt von links nach rechts und von unten nach oben zu

# Periodensystem der Elemente

1. Hg	2. Hg	3. Ng	4. Ng	5. Ng	6. Ng	7. Ng	8. Ng	8. Ng	1. Ng	2. Ng	3. Hg	4. Hg	5. Hg	6. Hg	7. Hg	8. Hg
1 <b>1H</b> Wasserstoff	9 <b>4Be</b> Beryllium	45 <b>21Sc</b> Scandium	48 <b>22Ti</b> Titan	51 <b>23V</b> Vanadium	52 <b>24Cr</b> Chrom	55 <b>25Mn</b> Mangan	56 <b>26Fe</b> Eisen	59 <b>27Co</b> Cobalt	64 <b>29Cu</b> Kupfer	65 <b>30Zn</b> Zink	11 <b>5B</b> Bor	12 <b>6C</b> Kohlenstoff	14 <b>7N</b> Stickstoff	16 <b>8O</b> Sauerstoff	19 <b>9F</b> Fluor	4 <b>2He</b> Helium
2 <b>3Li</b> Lithium	24 <b>12Mg</b> Magnesium	89 <b>39Y</b> Yttrium	91 <b>40Zr</b> Zirkonium	93 <b>41Nb</b> Niobium	96 <b>42Mo</b> Molybdän	[98] <b>43Tc</b> Technetium	101 <b>44Ru</b> Ruthenium	103 <b>45Rh</b> Rhodium	106 <b>46Pd</b> Palladium	112 <b>48Cd</b> Cadmium	27 <b>13Al</b> Aluminium	28 <b>14Si</b> Silicium	31 <b>15P</b> Phosphor	32 <b>16S</b> Schwefel	35 <b>17Cl</b> Chlor	20 <b>10Ne</b> Neon
3 <b>11Na</b> Natrium	40 <b>20Ca</b> Calcium	103 <b>89 - 103</b> La - Lu	178 <b>72Hf</b> Hafnium	181 <b>73Ta</b> Tantal	184 <b>74W</b> Wolfram	186 <b>75Re</b> Rhenium	190 <b>76Os</b> Osmium	192 <b>77Ir</b> Iridium	195 <b>78Pt</b> Platin	201 <b>80Hg</b> Quecksilber	70 <b>31Ga</b> Gallium	73 <b>32Ge</b> Germanium	75 <b>33As</b> Arsen	79 <b>34Se</b> Selen	80 <b>35Br</b> Brom	84 <b>36Kr</b> Krypton
4 <b>19K</b> Kalium	88 <b>38Sr</b> Strontium	57 - 71	178 <b>72Hf</b> Hafnium	181 <b>73Ta</b> Tantal	184 <b>74W</b> Wolfram	186 <b>75Re</b> Rhenium	190 <b>76Os</b> Osmium	192 <b>77Ir</b> Iridium	195 <b>78Pt</b> Platin	201 <b>80Hg</b> Quecksilber	115 <b>49In</b> Indium	119 <b>50Sn</b> Zinn	122 <b>51Sb</b> Antimon	128 <b>52Te</b> Tellur	127 <b>53I</b> Iod	131 <b>54Xe</b> Xenon
5 <b>37Rb</b> Rubidium	137 <b>56Ba</b> Barium	89 - 103	[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
6 <b>55Cs</b> Cäsium	[226] <b>88Ra</b> Radium	89 - 103	[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
7 <b>87Fr</b> Francium	[223] <b>88Ra</b> Radium	89 - 103	[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b> Astat	[222] <b>86Rn</b> Radon
			[261] * <b>104Rf</b> Rutherfordium	[262] * <b>105Db</b> Dubnium	[263] * <b>106Sg</b> Seaborgium	[264] * <b>107Bh</b> Bohrium	[265] * <b>108Hs</b> Hassium	[268] * <b>109Mt</b> Meitnerium	[269] * <b>110Ds</b> Darmstadtium	[277] * <b>112Cn</b> Copernicium	204 <b>81Tl</b> Thallium	207 <b>82Pb</b> Blei	209 <b>83Bi</b> Bismut	[209] <b>84Po</b> Polonium	[210] <b>85At</b>	

## Zustandsformen der Materie

### Aggregatzustände

Es gibt drei klassische Aggregatzustände: fest, flüssig und gasförmig.

- beim festen Zustand können zwei Modifikationen unterschieden werden
  - amorph:
    - es gibt bestenfalls eine Nahordnung
    - Beispiel: unterkühlte Flüssigkeiten, z.B. Gläser
  - kristallin:
    - die Bausteine des Festkörpers weisen eine Fernordnung auf
    - Beispiel: Kristalle, z.B. NaCl, CsCl etc.

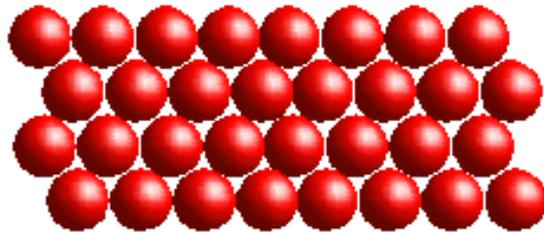


Abbildung 6: Teilchenmodell eines kristallinen Feststoffes

- flüssiger Zustand:
  - keine Fernordnung
  - größere Kompressibilität
  - Stoffe besitzen im flüssigen Zustand im Allgemeinen eine kleinere Dichte (ein größeres Volumen) als im festen Zustand (Ausnahme: Wasser)

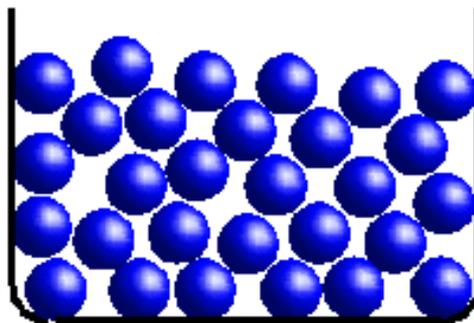


Abbildung 7: Teilchenmodell einer Flüssigkeit bzw. eines amorphen Feststoffes

- gasförmiger Zustand
  - stark verminderte Dichte (verglichen mit Flüssigkeiten) ( $\approx 1000 : 1$ , bei 1 atm)
  - regellose, statistische Verteilung der Teilchen
  - keine (ideales Gas) oder nur geringe (reales Gas) Wechselwirkungen der Teilchen untereinander
  - Ausdehnung in jedes beliebige Volumen

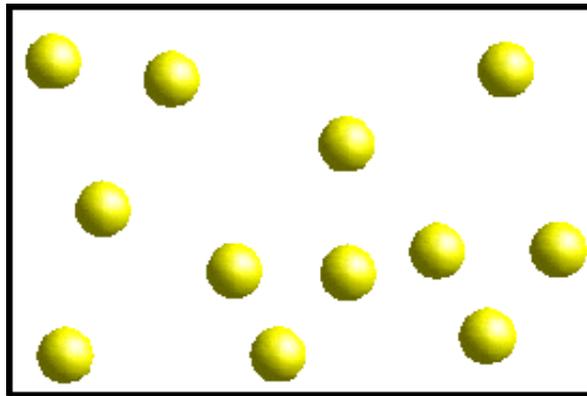


Abbildung 8: Teilchenmodell eines Gases

Allgemein lässt sich sagen, dass die Ordnung in der Reihenfolge fest  $\rightarrow$  flüssig  $\rightarrow$  gasförmig abnimmt, die kinetische Energie der Teilchen in der Reihenfolge fest  $\rightarrow$  flüssig  $\rightarrow$  gasförmig steigt.

Stoffe können von einem in den anderen Aggregatzustand wechseln, so kann Wasser als Flüssigkeit, als Wasserdampf und als festes Eis vorliegen.

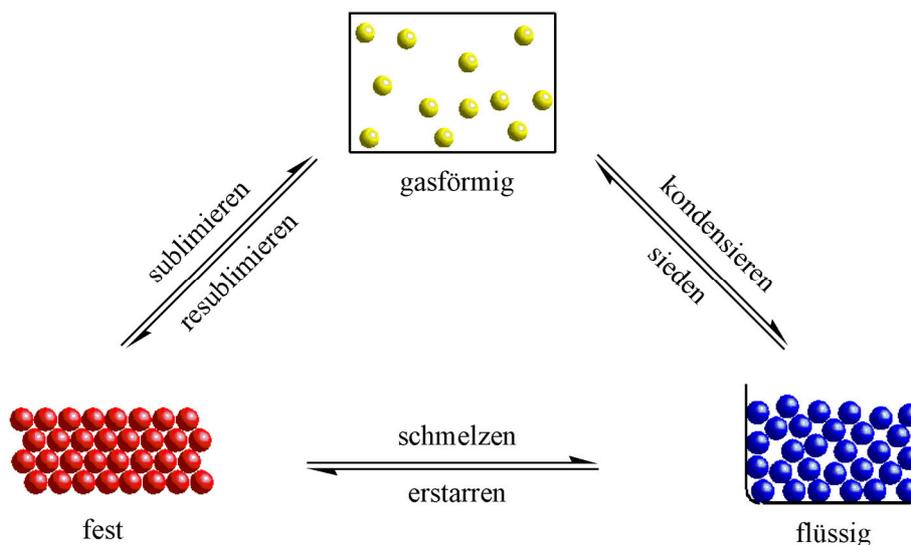


Abbildung 9: Übergänge zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen

Die Übergänge zwischen den drei Aggregatzuständen werden durch Phasendiagramme veranschaulicht. In diesen Diagrammen werden die Bereiche der einzelnen Aggregatzustände in Abhängigkeit vom Druck und von der Temperatur dargestellt.

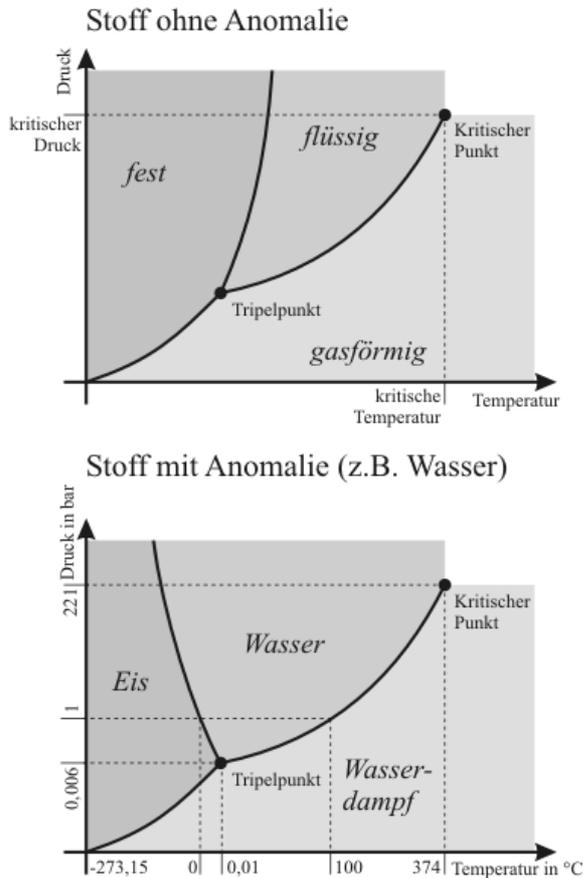


Abbildung 10: Phasendiagramme

### Homogene und heterogene Stoffe

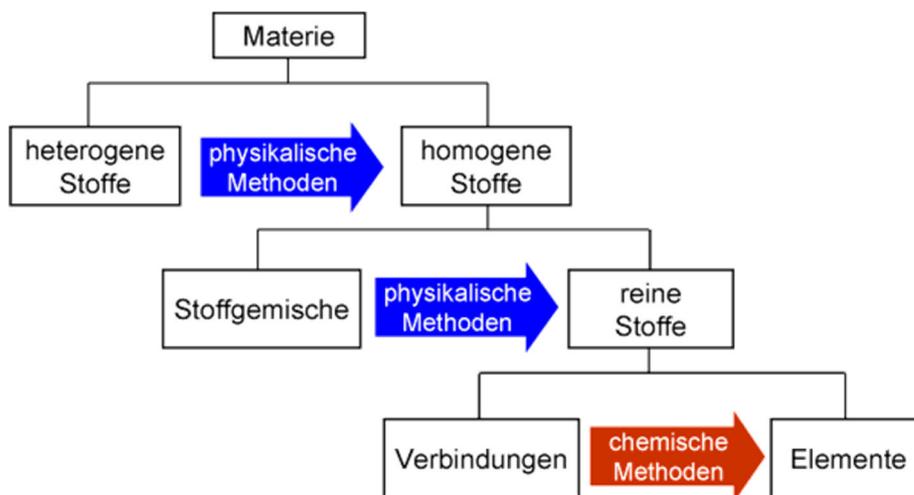


Abbildung 11: Stoffe und Stoffgemische

**Reine Stoffe:** Substanzen, die mit physikalischen Methoden nicht weiter zerlegt werden können

**Stoffgemische:** sind durch physikalische Methoden in reine Stoffe zerlegbar

Eine **Dispersion** ist ein Gemenge von mindestens zwei Stoffen, die nicht oder kaum ineinander löslich sind und sich nicht chemisch miteinander verbinden. Dabei wird ein Stoff (dispergierte Phase, disperse Phase) möglichst fein in einem anderen Stoff (Dispersionsmittel, Dispersens) verteilt. Die Größe der Teilchen der dispergierten Phase entscheidet, ob es sich um eine echte Lösung, um eine kolloide Lösung oder um eine Suspension handelt.

System	Teilchendurchmesser	Art der Lösung	Beispiel
molekular	< 1 nm	echte Lösung	Kochsalz-Lösung
kolloid dispers	1 nm – 1 µm	kolloide Lösung	Proteinlösungen
grob dispers	> 1 µm	Suspension	Aktivkohle in Wasser

**Tabelle 1: Einteilung der Lösungen**

Kolloide Lösungen zeigen den Tyndall-Effekt: Fällt ein Lichtstrahl auf eine kolloide Lösung, so kann man senkrecht zu diesem eine Streustrahlung beobachten (z.B. Sonnenstrahlen in verstaubten Räumen).

Heterogene Stoffgemische lassen sich je nach Aggregatzustand der beteiligten Stoffe in verschiedene disperse Systeme einteilen.

Dispersionsmittel	disperse Phase	System	Beispiel
fest	fest	Gemenge	Granit
fest	flüssig	Suspension	Butter
fest	gasförmig	fester Schaum	ausgehärteter Isolierschaum
flüssig	fest	Suspension	Kalkmilch
flüssig	flüssig	Emulsion	Milch
flüssig	gasförmig	Schaum	Seifenschaum
gasförmig	fest	Aerosol	Rauch
gasförmig	flüssig	Aerosol	Nebel

**Tabelle 2: Dispersionsarten**

Ein Gemisch aus zwei Gasen ist immer homogen, bildet demnach kein disperses System.

## Reinigungs- und Trennverfahren

- **Filtration:** Trennung von Feststoffen und Flüssigkeiten mit Hilfe eines geeigneten Filters
- **Destillation:** Trennung aufgrund unterschiedlicher Siedepunkte
- **Umkristallisation:** Der Feststoff und evtl. vorhandene Verunreinigungen werden in der Hitze gelöst. In der Kälte kristallisiert die reine Verbindung wieder aus und die Verunreinigung bleibt gelöst.
- **Sublimation:** Ein fester Stoff wird durch Erhitzen in die Gasphase überführt und an einer kalten Stelle der Apparatur wieder auskristallisiert.
- **Chromatographie:** Verfahren zur Trennung eines Stoffgemisches in seine Einzelbestandteile mit Hilfe zweier Phasen: An der stationären Phase (z.B. ein fein verteilter Feststoff) adsorbieren die zu trennenden Stoffe unterschiedlich stark, die mobile Phase (z.B. ein Gas oder Lösungsmittel) eluiert die adsorbierten Substanzen wieder unterschiedlich gut von der stationären Phase.

Je nach stationärer und mobiler Phase unterscheidet man verschiedene Arten der Chromatographie: Bei der Dünnschichtchromatographie wird als stationäre Phase Kieselgel oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf einer Trägerplatte aus Glas, Metall oder Folie verwendet, als mobile Phase (auch Laufmittel oder Fließmittel) dient ein geeignetes Lösungsmittel. Die Detektion verläuft durch UV-Licht.

Eine wichtige Größe ist der substanzspezifische  $R_f$ -Wert, der für eine bestimmte Kombination von stationärer und mobiler Phase stets konstant ist. Der  $R_f$ -Wert ist definiert als das Verhältnis der Substanzlaufstrecke und zurückgelegter Strecke des Laufmittels.

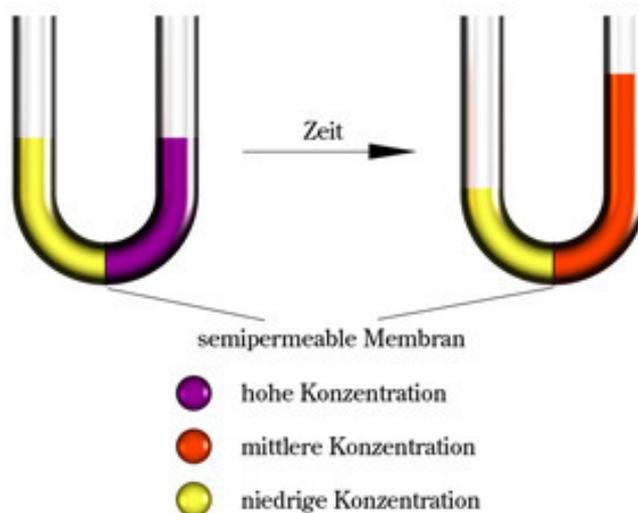
Bei der Papierchromatographie besteht die stationäre Phase aus Wasser auf Zellulosefasern als Träger, die mobile Phase ist ein mit Wasser begrenzt mischbares, wassergesättigtes organisches Lösungsmittel.

Für die Säulenchromatographie wird als stationäre Phase Kieselgel oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingesetzt, die mobile Phase besteht aus einem geeigneten Lösungsmittel. Diese Art der Chromatographie ist vor allem präparativ sehr gut einsetzbar.

- **Dialyse:** Kolloide Teilchen werden von Papierfiltern nicht zurückgehalten, daher bedarf es zum Filtrieren einer kolloiden Lösung einer semipermeablen Membran, welche niedermolekulare Moleküle und Ionen durchlässt, kolloide Teilchen dagegen zurückhält.
- **Extraktion:** Trennung von Substanzen aufgrund verschiedener Lösungseigenschaften. Man verwendet zwei nicht miteinander mischbare Flüssigkeiten, in denen sich die Substanz unterschiedlich stark löst. Nach dem Nernstschen Verteilungssatz ist das Verhältnis der Konzentrationen eines Stoffes in den beiden Phasen immer konstant.

$$K = \frac{[A]_{\text{Phase1}}}{[A]_{\text{Phase2}}} \quad (1)$$

## Osiose



**Abbildung 12:** Links ein U-Glas mit verschieden konzentrierten Lösungen direkt nach den Einfüllen, rechts dasselbe Glas nach Erreichen des osmotischen Gleichgewichtes

Bei der Osmose diffundieren Lösungsmittelmoleküle aus der Lösung der geringeren Konzentration in die Lösung der höheren Konzentration, beide Konzentrationen gleichen sich einander an.

Es entsteht ein osmotischer Druck, der sich berechnen lässt:

$$p = [A] \cdot R \cdot T \quad (2)$$

Dabei ist der osmotische Druck allein von der Teilchenanzahl abhängig, nicht von der Größe oder Ladung der Teilchen.

## Lösungen

Löst sich ein Salz (z.B. NaCl) in einem Lösungsmittel (z.B. Wasser) auf, so laufen zwei Vorgänge ab:

1. Die Ionen des Salzes werden aus dem Kristallgitter herausgelöst, hierfür muss Energie aufgewendet werden. Diese Energie entspricht der Gitterenergie  $\Delta H_G$  des Ionengitters, für die Energie des endothermen Vorgangs des HerauslöSENS gilt:  $\Delta H_G > 0$ .

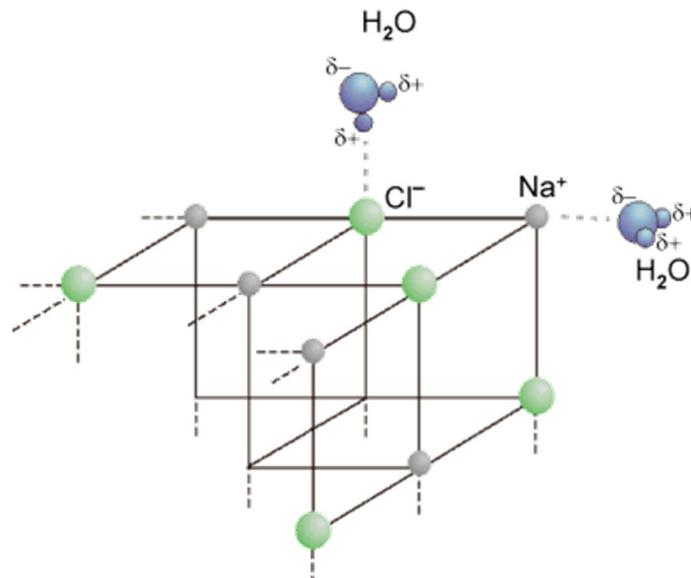


Abbildung 13: Lösungsvorgang von Natriumchlorid in Wasser

2. Die entstehenden freien Ionen werden hydratisiert (allgemein: solvatisiert), d.h. von Lösungsmittelmolekülen umgeben. Bei der Hydratation wird Energie frei, die sogenannte *Hydratationsenergie*  $\Delta H_H$ , hier gilt:  $\Delta H_H < 0$ .

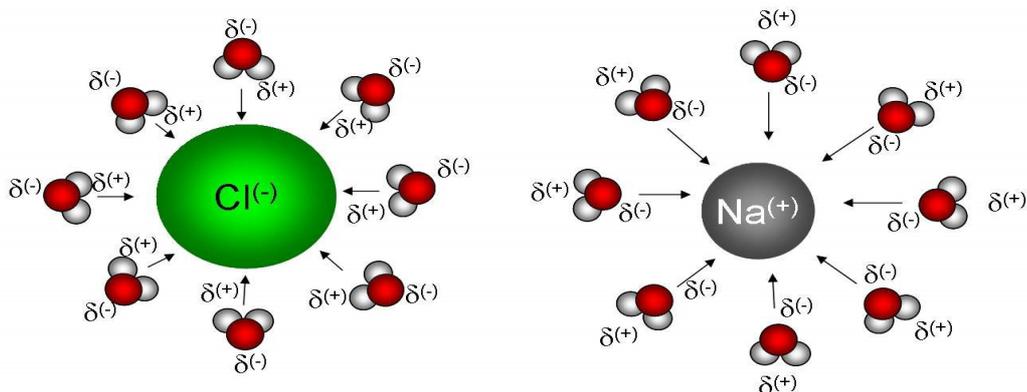


Abbildung 14: Hydratation von Natriumchlorid

Für die Energie des Gesamtvorgangs, die Lösungswärme  $\Delta H_L$ , gilt:

$$\Delta H_L = \Delta H_H + \Delta H_G \quad (3)$$

Aus der Gleichung geht hervor, dass  $\Delta H_L$  einen negativen Wert annimmt, wenn die Hydratationsenergie größer ist als die Gitterenergie, wenn also mehr Energie frei wird, als zur Freisetzung der Ionen aus dem Gitter aufgebracht werden muss. Diese freiwerdende Energie wird in Wärmeenergie umgewandelt, die Lösung erwärmt sich. Beispiel: Lösen von  $\text{CaCl}_2$  in Wasser.

Wenn bei dem Lösungsvorgang mehr Energie zur Freisetzung der Ionen aufgebracht werden muss als bei der anschließenden Hydratation frei wird, wird die zusätzlich benötigte Energie der Umgebung entzogen und die Lösung kühlt sich ab. Beispiel: Lösen von  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in Wasser. Erklärung: Die Ionen sind schon von Wassermolekülen des Kristallwassers umgeben, d.h. es können sich nicht mehr so viele Wassermoleküle des Lösungsmittels um die Ionen herum gruppieren, damit wird weniger Hydratationsenergie frei.

Es ist in diesem Zusammenhang wichtig, sich klarzumachen, dass es sich beim Lösungsvorgang nicht um den Wechsel des Aggregatzustandes handelt, sondern um das Zerfallen einer größeren Einheit. Hierbei gibt es nicht nur Ionengitter, sondern auch Molekülgitter, diese zerfallen unter dem Einfluss der Lösungsmittel-Moleküle in Ionen ( $\text{NaCl}$ ) oder Moleküle (Glucose).

Dabei sind die Bindungskräfte in Molekülgittern kleiner als in Ionenkristallen, in denen die elektrostatischen Anziehungskräfte einen sehr starken Zusammenhalt bewirken.

In Molekülgittern sind die wirksamen Kräfte, die das Gitter zusammenhalten, die London-Kräfte, manchmal auch noch Dipol-Dipol-Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen. Unter London-Kräften (auch oft als die „eigentlichen“ Van-der-Waals-Wechselwirkungen bezeichnet) versteht man die schwachen Anziehungskräfte, die zwischen unpolaren Molekülen existiert. Diese kommen durch induzierte Dipole zustande, welche durch die Bewegung der Elektronen und der damit verbundenen temporären Verschiebung der Ladungsdichte bewirkt wird. Im zeitlichen Mittel heben sich diese Dipole auf, daher besitzen unpolare Moleküle kein permanentes Dipolmoment.

Dieser Unterschied macht sich auch in den physikalischen Eigenschaften bemerkbar, da Ionenkristalle im Vergleich zu Molekülkristallen einen höheren Schmelzpunkt besitzen und auch härter sind.

## Die chemische Bindung

Die Edelgasregel besagt, dass im Allgemeinen jedes Ion und jedes Atom in Molekülen bestrebt ist, die energetisch besonders günstige sogenannte *Edelgaskonfiguration* zu erreichen. Im Falle der Elemente der ersten Periode (H und He) sowie der Ionen der ersten Hauptgruppen der zweiten Periode ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$  und  $\text{B}^{3+}$ ) sind dies zwei Valenzelektronen (2-Elektronen-Regel), für die nachfolgenden Elemente ist es energetisch besonders günstig, acht Valenzelektronen zu besitzen (Oktettregel). Um diese Edelgaskonfiguration zu erreichen, gibt es generell zwei Möglichkeiten: So kann ein Atom Elektronen aufnehmen bzw. abgeben, so dass Ionen entstehen oder es kann sich mit anderen Atomen Elektronen teilen. Dies führt zu verschiedenen Arten der chemischen Bindung.

### Atombindung

(auch Elektronenpaarbindung oder kovalente Bindung)

Hier kommt es zu einem Zusammenhalt mehrerer Atome durch die gemeinsame Nutzung von Elektronenpaaren. Betrachtet man z.B. ein Chloratom, welches sieben Valenzelektronen besitzt, so braucht dieses Atom noch ein weiteres Valenzelektron, um der Oktettregel zu genügen.

Dies gelingt, indem es sich mit einem weiteren Chloratom ein Elektronenpaar teilt, zu dem jedes der beiden Atome ein Elektron beigesteuert hat. Es entsteht eine Einfachbindung, auch  $\sigma$ -Bindung genannt.

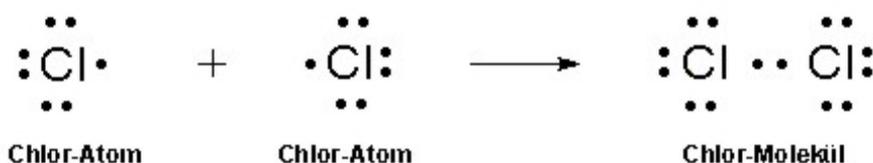


Abbildung 15: Bildung eines Chlor-Moleküls  $\text{Cl}_2$  aus zwei Chlor-Atomen

Natürlich kann das Chlor-Atom auch Bindungen mit Atomen anderer Elemente eingehen, z.B. im Chlorwasserstoff  $\text{HCl}$ .



Abbildung 16: Ein Wasserstoff-Atom und ein Chlor-Atom verbinden sich zum Chlorwasserstoff-Molekül

Im Gegensatz zu der Bildung des Cl<sub>2</sub>-Moleküls sind hier die Bindungselektronen ungleichmäßig zwischen den Bindungspartnern verteilt, dies liegt an den unterschiedlichen Elektronegativitäten der Elemente Wasserstoff und Chlor.

Als Elektronegativität EN bezeichnet man das Bestreben eines Elementes, Bindungselektronen an sich zu ziehen. Um Aussagen über die Elektronegativität von Elementen in Molekülen machen zu können, bedient man sich u.a. der Skala von Allred-Rochow, der Skala von Mulliken oder der Pauling-Skala. Die Werte dieser Skalen resultieren weder aus Messungen noch aus Berechnungen und haben nur eine qualitative Aussagekraft.

	1. Hg																				8. Hg											
1	<b>H</b> 2.2																			<b>He</b> -												
2	2. Hg												3. Hg		4. Hg		5. Hg		6. Hg		7. Hg		8. Hg									
	<b>Li</b> 1.0	<b>Be</b> 1.6																			<b>B</b> 2.0	<b>C</b> 2.55	<b>N</b> 3.0	<b>O</b> 3.44	<b>F</b> 4.0	<b>Ne</b> -						
3	3. Hg												3. Hg		4. Hg		5. Hg		6. Hg		7. Hg		8. Hg									
	<b>Na</b> 0.93	<b>Mg</b> 1.3																			<b>Al</b> 1.6	<b>Si</b> 1.9	<b>P</b> 2.2	<b>S</b> 2.6	<b>Cl</b> 3.16	<b>Ar</b> -						
4	3. Ng		4. Ng		5. Ng		6. Ng		7. Ng		8. Ng		8. Ng		8. Ng		1. Ng		2. Ng		3. Ng		4. Ng		5. Ng		6. Ng		7. Ng		8. Ng	
	<b>K</b> 0.82	<b>Ca</b> 1	<b>Sc</b> 1.36	<b>Ti</b> 1.54	<b>V</b> 1.63	<b>Cr</b> 1.66	<b>Mn</b> 1.55	<b>Fe</b> 1.83	<b>Co</b> 1.9	<b>Ni</b> 1.9	<b>Cu</b> 1.9	<b>Zn</b> 1.65	<b>Ga</b> 1.8	<b>Ge</b> 2.0	<b>As</b> 2.2	<b>Se</b> 2.55	<b>Br</b> 2.96	<b>Kr</b> -														
5	<b>Rb</b> 0.82	<b>Sr</b> 0.95	<b>Y</b> 1.2	<b>Zr</b> 1.33	<b>Nb</b> 1.6	<b>M</b> 2.16	<b>Tc</b> 1.9	<b>Ru</b> 2.2	<b>Rh</b> 2.28	<b>Pd</b> 2.2	<b>Ag</b> 1.93	<b>Cd</b> 1.7	<b>In</b> 1.8	<b>Sn</b> 1.96	<b>Sb</b> 2.05	<b>Te</b> 2.1	<b>I</b> 2.66	<b>Xe</b> -														
6	<b>Cs</b> 0.8	<b>Ba</b> 0.9	<b>La</b> 1.1	<b>Hf</b> 1.3	<b>Ta</b> 1.5	<b>W</b> 2.36	<b>Re</b> 1.9	<b>Os</b> 2.2	<b>Ir</b> 2.2	<b>Pt</b> 2.2	<b>Au</b> 2.4	<b>Hg</b> 1.9	<b>Tl</b> 1.8	<b>Pb</b> 1.8	<b>Bi</b> 1.9	<b>Po</b> 2	<b>At</b> 2.2	<b>Rn</b> -														
7	<b>Fr</b> 0.7	<b>Ra</b> 0.9	<b>Ac</b> 1.1	<b>Rf</b> -	<b>Db</b> -	<b>Sg</b> -	<b>Bh</b> -	<b>Hs</b> -	<b>Mt</b> -	<b>Ds</b> -	<b>Rg</b> -	<b>Cn</b> -	<b>Nh</b> -	<b>Fl</b> -	<b>Mc</b> -	<b>Lv</b> -	<b>Ts</b> -	<b>Og</b> -														

Tabelle 3: Pauling-Skala der Elektronegativitäten

Sind die Elektronegativitäten der Bindungspartner gleich, so spricht man von einer unpolaren kovalenten Bindung, bei polaren kovalenten Bindungen unterscheiden sich die Elektronegativitäten der Bindungspartner und es entstehen sogenannte *Partialladungen*, welche mit dem Symbol  $\delta^+$  bzw.  $\delta^-$  bezeichnet werden. Ist die Elektronegativitätsdifferenz  $\Delta EN$  der Bindungspartner sehr groß (Richtwert  $\sim 1.8$ ), so werden die Bindungselektronen ganz dem elektronegativeren Atom zugeordnet, es entsteht eine Ionenbindung.

Dem Kohlenstoff-Atom fehlen noch vier Elektronen zur Erfüllung der Oktettregel, daher ist es für dieses Atom günstig, vier Bindungen einzugehen, z.B. mit vier Wasserstoff-Atomen, es entsteht Methan.

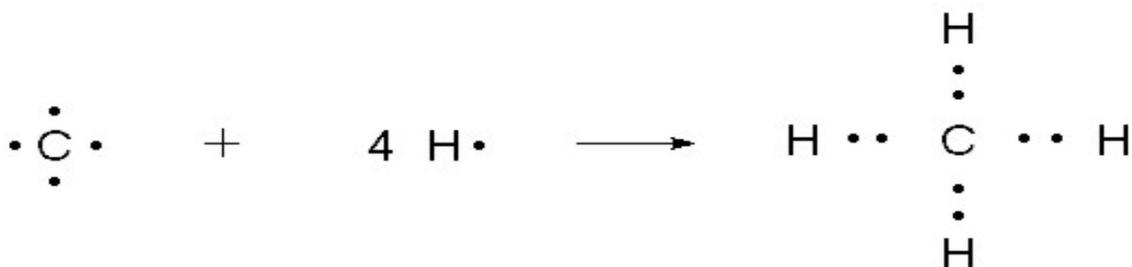


Abbildung 17: Bildung von Methan

Sieht man sich die Elektronenkonfiguration des Elementes Kohlenstoff an, so erkennt man, dass sich zwei Valenzelektronen im 2s-Orbital, die anderen beiden Valenzen sich in zwei 2p-Orbitalen befinden. Da die 2s- und 2p-Orbitale unterschiedliche Energien haben, müssten daher zwei der Bindungen im Methan energiereicher sein als die anderen. Dies ist jedoch nicht der Fall, sämtliche Bindungslängen und Bindungsenergien der vier Bindungen sind identisch.

Als Erklärungsansatz dient die Theorie der Hybridisierung: Darunter versteht man die Kombination von Atom-Orbitalen zu sogenannten *Hybrid-Orbitalen*. Beim Kohlenstoff befinden sich zwei der vier Valenzelektronen im 2s-Orbital, die beiden anderen befinden sich im 2p<sub>x</sub>- bzw. 2p<sub>y</sub>-Orbital.

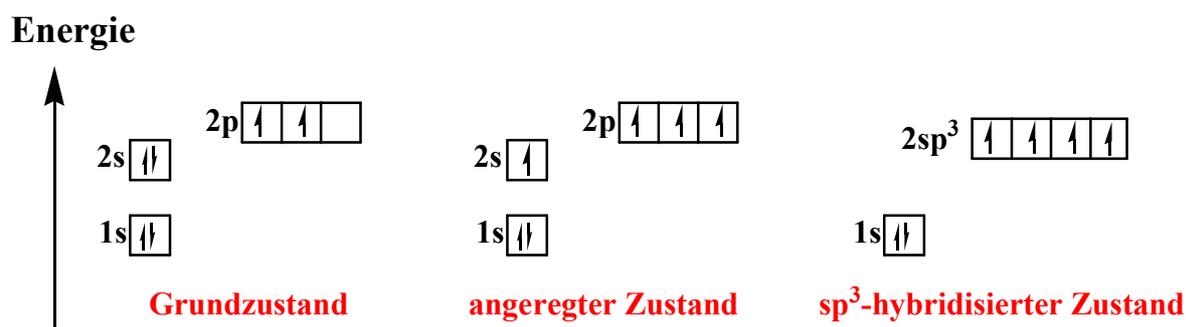


Abbildung 18: Bildung von vier energiegleichen sp<sup>3</sup>-Hybridorbitalen

Durch Energiezufuhr wird eines der 2s-Elektronen in das dritte leere p<sub>z</sub>-Orbital angehoben. Danach erfolgt die eigentliche Hybridisierung und es entstehen vier energiegleiche sp<sup>3</sup>-Hybridorbitale.

**Achtung:** Dem gesamten Vorgang der Hybridisierung liegen keine wirklichen Elektronenübergänge zugrunde, es handelt sich bei der Hybridisierung lediglich um ein mathematisches Konstrukt, um bestimmte experimentelle Beobachtungen zu erklären!!!

Aufgrund der Abstoßung der Elektronen in den Hybridorbitalen, sind diese Hybridorbitale bestrebt, einen möglichst großen Abstand einzuhalten. Eine Geometrie, die das ermöglicht, ist die Tetraederform, in der die vier Hybridorbitale in die Ecken des Tetraeders zeigen. Befinden sich mehr Elektronen in den Orbitalen, wie z.B. beim Stickstoff- oder Sauerstoff-Atom, so ist die Geometrie des Tetraeders leicht deformiert.

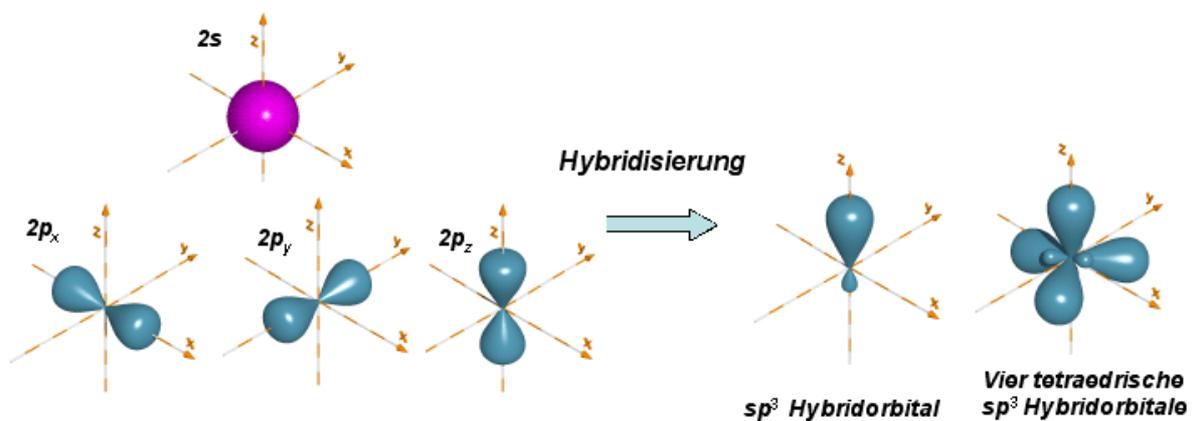


Abbildung 19: Geometrie der  $sp^3$ -Orbitale

Kombiniert man ein  $2s$ -Orbital mit nur zwei  $2p$ -Orbitalen, entstehen drei  $sp^2$ -Hybridorbitale. Das dritte  $2p$ -Orbital bleibt übrig und kann zur Ausbildung einer  $\pi$ -Bindung herangezogen werden,  $\sigma$ -Bindung und  $\pi$ -Bindung zusammen ergeben dann eine Doppelbindung.

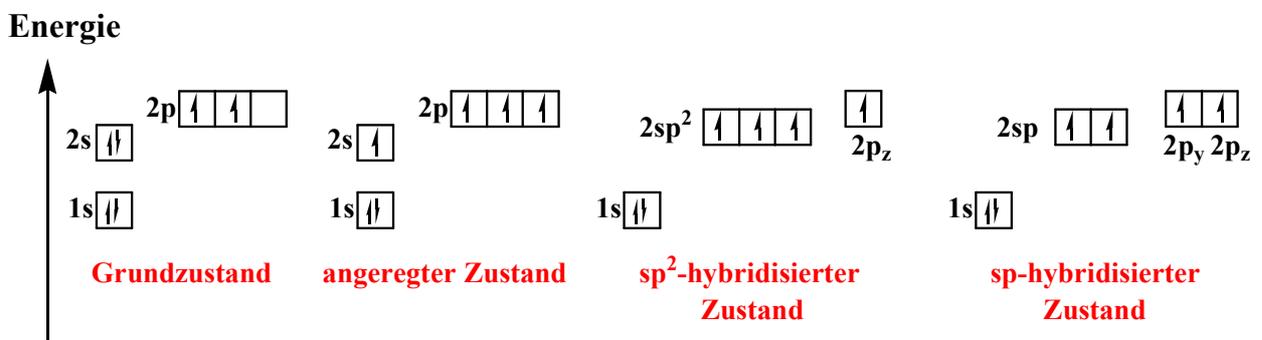
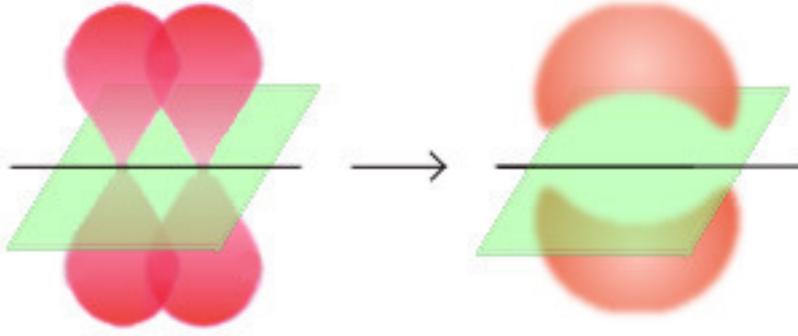


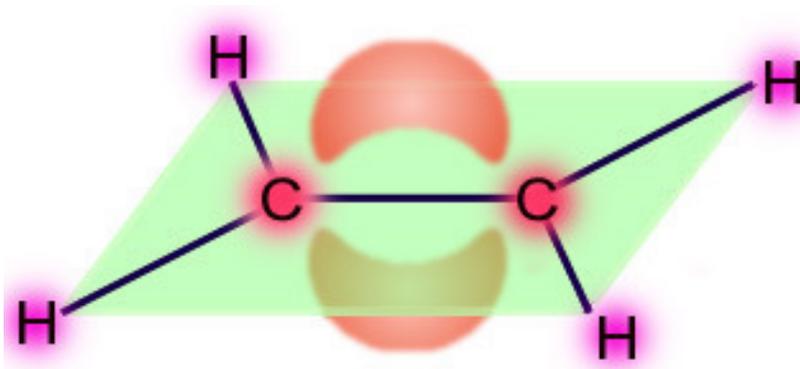
Abbildung 20: Bildung von  $sp^2$ -Hybridorbitalen und  $sp$ -Hybridorbitalen

Die drei  $sp^2$ -Hybridorbitale liegen in einer Ebene und nehmen eine trigonale Geometrie ein, das p-Orbital steht senkrecht auf dieser Ebene. Zur Ausbildung einer  $\pi$ -Bindung wechselwirkt dieses p-Orbital mit einem weiteren parallelen p-Orbital. Im Gegensatz zu einer  $\sigma$ -Bindung liegt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Bindungselektronen bei einer  $\pi$ -Bindung nicht zwischen den Bindungspartnern, sondern ober- und unterhalb der Molekülebene.



**Abbildung 21: Zwei parallele p-Orbitale überlappen, es entsteht eine  $\pi$ -Bindung**

Als Beispiel sind hier die Bindungen in Ethen dargestellt. Sämtliche Atome des Moleküls liegen in einer Ebene.



**Abbildung 22: Bindungsverhältnisse in Ethen**

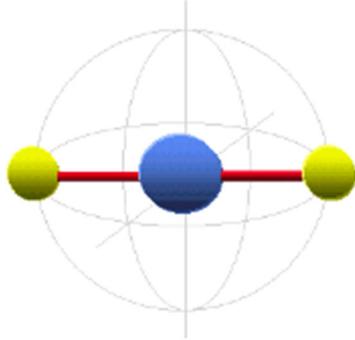
Zwei  $sp$ -Orbitale erhält man, wenn man ein  $2s$ -Orbital mit einem  $2p$ -Orbital des Kohlenstoffatoms miteinander kombiniert. Die entstehenden Hybridorbitale sind entgegengesetzt zueinander gerichtet. Zwei senkrecht zueinander stehende p-Orbitale bleiben unberührt und stehen für die Ausbildung zweier  $\pi$ -Bindungen. Der Kohlenstoff kann demnach zwei Doppelbindungen oder eine Dreifachbindung eingehen.

Um zu bestimmen, wie ein bestimmtes Atom innerhalb eines Moleküls hybridisiert ist, bestimmt man die Koordinationszahl KZ des Atoms. Diese ergibt sich wie folgt:

$$\text{KZ} = \text{Anzahl Nachbaratome} + \text{Anzahl freie Elektronenpaare}$$

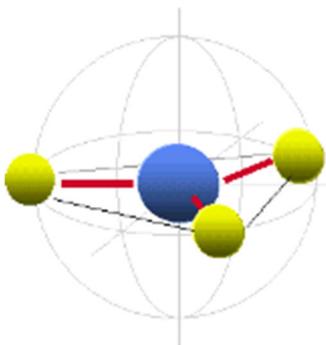
#### KZ = 2

Am Atom ergibt sich eine lineare Geometrie, Beispiel: CO<sub>2</sub>.

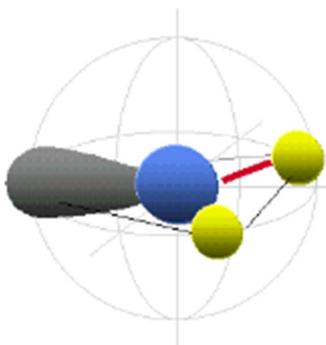


#### KZ = 3

Es ergeben sich je nach der Anzahl der freien Elektronenpaare unterschiedliche Molekülgeometrien. Die Hybridorbitale sind jeweils trigonal-planar ausgerichtet, ist das Zentralatom von drei Nachbaratomen umgeben, resultiert dementsprechend eine trigonal-planare Anordnung der Atome. z.B. im BF<sub>3</sub>.

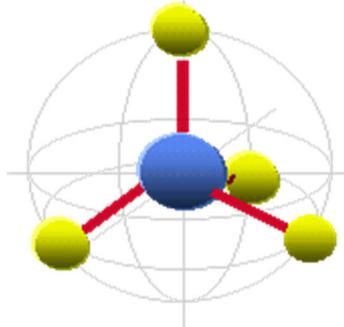


Bei Anwesenheit eines freien Elektronen-Paares kommt es zu einer gewinkelten Molekülgeometrie, Beispiele: SO<sub>2</sub>, Ozon.

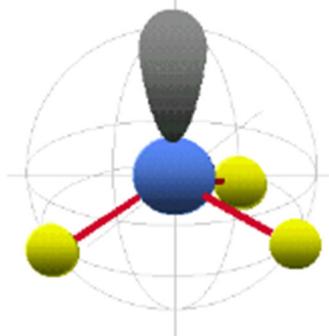


**KZ = 4**

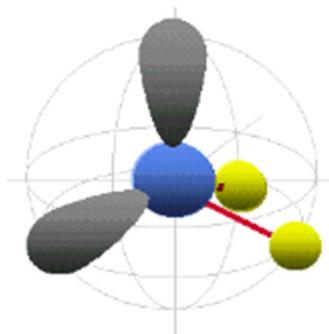
Für  $KZ = 4$  sind die Hybridorbitale so angeordnet, dass sie in die Ecken eines Tetraeders zeigen, bei vier Nachbaratomen ergibt sich demnach eine tetraedrische Molekülgeometrie, z.B. beim Methan.



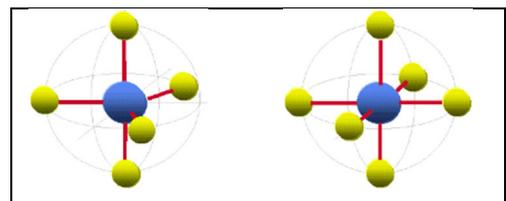
Wird ein Nachbaratom durch ein freies Elektronenpaar ersetzt, bilden die restlichen Atome eine trigonale Pyramide, Beispiel:  $\text{NH}_3$



Bei dem Vorhandensein zweier Nachbaratome und zweier freier Elektronenpaare kommt es wieder zu einer gewinkelten Molekülstruktur, z.B. im Wassermolekül.



Bei höheren Koordinationszahlen ergeben sich komplexere Geometrien, auf die hier jedoch nicht weiter eingegangen werden soll.



## Ionenbindung

Bei einem Elektronegativitätsunterschied größer  $\sim 1.8$  (ungefährer Richtwert) kommt es zu einem vollständigen Elektronenübergang von einem elektropositiven Element (meist aus der 1. oder 2. Hauptgruppe) zu einem elektronegativen Element (z.B. aus der 7. Hauptgruppe).

Es entstehen Ionen positiver Ladung (Kationen) und Ionen negativer Ladung (Anionen), welche jeweils Edelgaskonfiguration besitzen.



Es kommt zu elektrostatischen Wechselwirkungen (Coulombkräfte) zwischen Anionen und Kationen, die Anziehungskräfte wirken in alle Richtungen, es bildet sich ein dreidimensionales Ionengitter.

Beispiel:

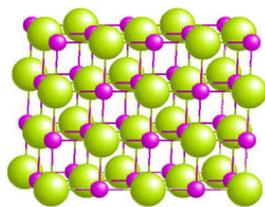
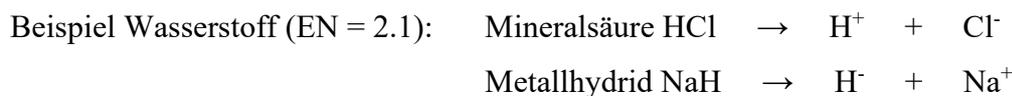


Abbildung 23: NaCl-Gitter

Die Ionenladung hängt von der Zahl der aufgenommenen ( $X + ne^- \rightarrow X^{n-}$ ) oder abgegebenen Elektronen ab ( $M - ne^- \rightarrow M^{n+}$ ), das Vorzeichen der Ladung wird bestimmt von den Elektronegativitäten der Elemente.



## Metallbindung

Metallatome bilden ein Gitter aus positiven Ionen, indem sie ihre Valenzelektronen abgeben, diese bewegen sich als sogenanntes *Elektronengas* frei im Gitterverbund. Aus der Delokalisierung der Elektronen resultiert die hohe elektrische Leitfähigkeit sowie die hohe thermische Leitfähigkeit von Metallen.

## Koordinative Bindung

Koordinative Bindungen finden sich in Komplexen. Ein Komplex besteht aus einem Zentralteilchen, meist ein Metallkation, vor allem aus den Gruppen der Übergangsmetalle, welches von mehreren sogenannten *Liganden* umgeben ist. Als Liganden fungieren dabei Teilchen oder Moleküle mit mindestens einem freien Elektronenpaar. Es gibt anorganische Liganden (Wasser, Ammoniak) und organische Liganden (Ethyldiamin, Ethyldiamintetraessigsäure (EDTA)).

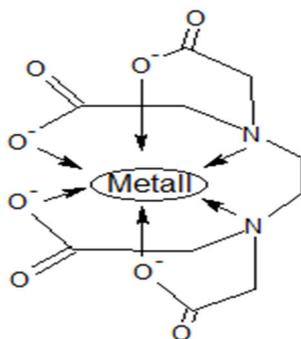


Abbildung 24: Metall-EDTA-Komplex

Liganden können sowohl neutral als auch ionisch sein. Die Ladung eines Komplexes ergibt sich dabei aus der Summe der Ladungen der Liganden und des Zentralteilchens.

Bei Komplexen gibt die Koordinationszahl an, mit wie vielen freien Elektronenpaaren das Zentralteilchen eine koordinative Bindung eingeht. Bei einem Komplex mit einzähnigen Liganden (Liganden mit nur einem freien Elektronenpaar, das für koordinative Bindungen zur Verfügung steht) ist die Koordinationszahl gleich der Anzahl der Liganden. EDTA ist ein Beispiel für einen sechszähnigen Liganden. Mehrzählige Liganden bilden sogenannte *Chelat-Komplexe*, welche gegenüber Komplexen mit einzähligen Liganden stabiler sind (Chelat-Effekt).

Die Koordinationszahl KZ des Komplexes bestimmt dessen Geometrie:

KZ	mögliche Komplex-Geometrie
2	linear
3	trigonal-planar
4	tetraedrisch
4	quadratisch-planar
5	quadratisch-pyramidal
5	trigonal-bipyramidal
6	oktaedrisch

#### Nomenklatur von Komplexen

- Als erstes werden die Liganden in alphabetischer Reihenfolge genannt, bei mehrfachem Vorkommen mit einer griechischen Vorsilbe (2 = di, 3 = tri, 4 = tetra, 5 = penta, 6 = hexa, 7 = hepta, 8 = okta, 9 = nona).
- Anionische Liganden erhalten die Endung „-o“ (fluoro, chloro, hydroxo, sulfato, oxo, peroxy etc.).
- Ist der gesamte Komplex anionisch, so erhält er die Endung „-at“, diese wird an den Namen des Zentralteilchens angehängt, ist der Komplex neutral oder kationisch, wird der unveränderte Name des Zentralteilchens verwendet.
- Hinter dem Namen des Zentralteilchens kommt dessen Oxidationszahl in römischen Ziffern. Die Oxidationszahl des Zentralteilchens ergibt sich, indem man berücksichtigt, dass die Summe der Ladungen der Liganden und die Oxidationszahl (Ladung) des Zentralteilchens die Gesamtladung des Komplexes ergibt.
- Besitzt der Komplex noch ein Gegenion, so wird dieses, falls es sich um ein Kation handelt, dem Komplex-Namen vorangestellt; Anionen werden als letztes genannt.
- Die formelmäßige Wiedergabe folgt nachstehenden Regeln:
  - Der eigentliche Komplex wird in eckige Klammern gesetzt.
  - In den eckigen Klammern wird zuerst das Zentralteilchen geschrieben, dann folgen die Liganden in alphabetischer Reihenfolge.
- Beispiele (die Bindestriche sind nur der Übersichtlichkeit halber eingefügt):
  - $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$  Natrium-tetrahydroxo-aluminat(III)
  - $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  Kalium-hexacyano-ferrat(II)
  - $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$  Ammonium-hexachloro-plumbat(IV)
  - $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  Pentammin-(monochloro)cobalt(III)-chlorid
  - $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]\text{Cl}_2$  Pentaquohydroxo-aluminium(III)-chlorid

## Chemische Grundgesetze

### Gesetz von der Erhaltung der Masse

Bei einer chemischen Reaktion bleibt die Gesamtmasse der beteiligten Stoffe unverändert.

$$\text{Einschränkung: } E = m \cdot c^2 \quad (1)$$

mit  $c$  = Lichtgeschwindigkeit (299 792 458 m/s)

Damit ergibt sich:  $1 \text{ kg} \equiv 89\,875\,517\,873\,681\,764 \text{ J}$

### Gesetz von der Erhaltung der Energie

Energie kann nicht vernichtet oder erzeugt werden, sondern nur umgewandelt.

### Gesetz von der Erhaltung der Ladung

Ladungen können weder erzeugt noch vernichtet werden.

### Gesetz der konstanten Proportionen

Elemente treten in einer bestimmten Verbindung immer im gleichen Massenverhältnis auf.

### Gesetz der multiplen Proportionen

Bilden zwei Elemente miteinander mehrere Verbindungen, so stehen die Massenverhältnisse, mit denen die Elemente in diesen Verbindungen auftreten, zueinander immer im Verhältnis kleiner ganzer Zahlen.

Beispiel: Verbindungen zwischen Stickstoff und Sauerstoff



### Gasgesetze

Bei Gasen unterscheidet man zwischen idealen Gasen und realen Gasen. In idealen Gasen kommt es zu keinen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen des Gases, abgesehen von den Wechselwirkungen durch Stöße. Die Gasmoleküle bzw. Gasatome besitzen keine Ausdehnung. Wasserstoff und die Edelgase und kommen diesem Zustand am nächsten.

Bei realen Gasen wird dagegen berücksichtigt, dass reale Gasmoleküle sehr wohl über eine Ausdehnung verfügen und außer durch Stöße zusätzlich auch durch Van-der-Waals-Kräfte miteinander wechselwirken. Van-der-Waals-Kräfte sind intermolekulare elektrostatische Wechselwirkungen, welche durch kurzzeitig auftretende Ladungsverschiebungen innerhalb eines Moleküls auftreten.

### Allgemeines Gasgesetz für ideale Gase

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2)$$

mit  $p$  = Druck

$V$  = Volumen

$n$  = Stoffmenge in Mol

$R$  = allgemeine Gaskonstante ( $8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ )

$T$  = Temperatur

### Gesetz von Avogadro

Ein Mol eines idealen Gases nimmt unter Normalbedingungen (1013 mbar, 0 °C) immer ein Volumen von 22,4 l ein.

### Gesetz von Boyle-Mariotte

$$p \cdot V = \text{const.} \quad \text{bei konstanter Temperatur} \quad (3)$$

### Gesetze von Gay-Lussac

$$\frac{V}{T} = \text{const.} \quad \text{bei konstantem Druck} \quad (4)$$

$$\frac{p}{T} = \text{const.} \quad \text{bei konstantem Volumen} \quad (5)$$

Die Temperaturabhängigkeit eines Gasvolumens wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$V_t = V_0 \cdot \left(1 + \frac{t}{273.15^\circ\text{C}}\right) = V_0 \cdot \frac{T}{273.15\text{K}} \quad (6)$$

mit  $V_0$  = Volumen bei 0 °C

$t$  = Temperatur in °C

$T$  = Temperatur in Kelvin

### Zustandsgleichung für reale Gase

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T \quad (7)$$

mit  $a$  = Binnendruck

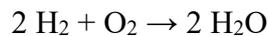
$b$  = Eigenvolumen

## Stöchiometrie

Die Stöchiometrie befasst sich mit den quantitativen Informationen, die sich aus einer Reaktionsgleichung ableiten lassen. Sie beruht auf dem Gesetz von der Erhaltung der Masse. Mit ihrer Hilfe lässt sich z.B. ausrechnen, wie viel man an Edukt einsetzen muss, um eine bestimmte Menge an Produkt zu erhalten und umgekehrt.

Ein Beispiel soll dies verdeutlichen:

Die zugrunde liegende Reaktionsgleichung sei:



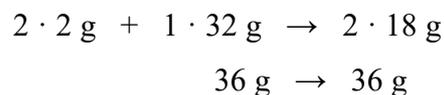
Gelesen wird diese Reaktionsgleichung wie folgt:

Zwei Mol Wasserstoff reagieren mit einem Mol Sauerstoff zu 2 Mol Wasser.

Das Molverhältnis der beteiligten Stoffe ist demnach 2 : 1 : 2

**Zu beachten ist hier, dass Wasserstoff und Sauerstoff, wie alle gasförmigen Elemente mit Ausnahme der Edelgase, jeweils als Molekül und nicht atomar vorliegen, um der 2-Elektronen- bzw. der Oktett-Regel zu genügen!**

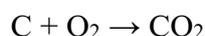
Mit Hilfe der molaren Massen der Moleküle lässt sich die Massenbilanz aufstellen:



Das Gesetz von der Erhaltung der Masse ist damit erfüllt. Lässt man Reaktionen außer Acht, bei denen Kernumwandlungen eine Rolle spielen, so befinden sich auf beiden Seiten des Reaktionspfeils immer die gleiche Anzahl Atome einer bestimmten Atomsorte. Auch das Gesetz von der Erhaltung der Ladung wird immer eingehalten, die Summe der Ladungen auf der Eduktseite entspricht stets der Summe der Ladungen auf der Produktseite. Im obigen Beispiel ist die Summe der Ladungen auf beiden Seiten gleich Null.

**Beispiel 1:** Es sollen 110 g Kohlendioxid aus Kohlenstoff und Sauerstoff synthetisiert werden. Wie viel Gramm Kohlenstoff und wie viel Liter Sauerstoff müssen eingesetzt werden?

Zuerst wird die Reaktionsgleichung der Synthese aufgestellt:



Das Molverhältnis der beteiligten Stoffe ist demnach 1 : 1 : 1

Nun wird berechnet, wie viel Mol 110 g Kohlendioxid entsprechen. Dies geschieht mit Hilfe der Gleichung (8).

$$\frac{m}{M} = n \quad ; \quad m = n \cdot M \quad ; \quad M = \frac{m}{n} \quad (8)$$

mit  $m$  = eingewogene Masse in Gramm

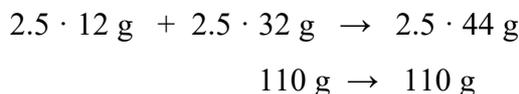
$M$  = molare Masse der Substanz in g/mol

$n$  = Anzahl Mol

Es ergibt sich:

$$n = \frac{110 \text{ g}}{44 \text{ g/mol}} = 2.5 \text{ mol}$$

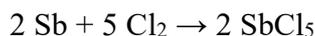
Da das Verhältnis der Molzahlen zueinander für diese Reaktion nicht veränderbar ist, ergibt sich nun für das Molverhältnis: 2.5 : 2.5 : 2.5 (d.h. das ursprüngliche molare Verhältnis wurde um den Faktor 2.5 erweitert). Es müssen demnach 2.5 mol Kohlenstoff und 2.5 mol Sauerstoff eingesetzt werden, um 110 g Kohlendioxid darzustellen. Die Berechnung der entsprechenden Massen der Edukte erfolgt wiederum über die Gleichung (8), die nach der eingewogenen Masse  $m$  umgestellt wird. Es ergibt sich, dass 30 g Kohlenstoff und 80 g Sauerstoff benötigt werden. Die Massenbilanz lautet demnach:



Über das Gesetz von Avogadro lässt sich aus der Reaktionsgleichung auch das Volumen des eingesetzten Sauerstoffes berechnen:  $2.5 \cdot 22.4 \text{ l} = 56 \text{ l}$  Sauerstoff.

**Beispiel 2:** Es soll berechnet werden, wie viel Gramm  $\text{SbCl}_5$  bei der Umsetzung von 50 g Antimon und 50 g Chlor maximal entstehen können.

Die Reaktionsgleichung dieser Synthese ist:



Das Molverhältnis der beteiligten Stoffe ist 2 : 5 : 2

(AME: Sb = 122 ; Cl = 35.5 ;  $\text{SbCl}_5$  = 299.5)

Mit Gleichung (8) ergibt sich:  $50 \text{ g Sb} \equiv 0.41 \text{ mol}$

$50 \text{ g Cl}_2 \equiv 0.71 \text{ mol}$

Die Stoffmengen 0.41 zu 0.71 entsprechen nicht dem Verhältnis 2 zu 5, daher kann nicht die gesamte Menge beider Substanzen gleichzeitig zur Reaktion gebracht werden.

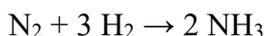
Würde man das gesamte Antimon einsetzen, ergäbe sich ein hypothetisches Molverhältnis von 0.41 : 1.03 : 0.41, bei Verwendung der gesamten 0.71 mol Chlor ergäbe sich ein Molverhältnis von 0.28 : 0.71 : 0.28. Von diesen beiden Möglichkeiten kann nur die zweite realisiert werden, da bei dem ersten errechneten Molverhältnis 1.03 mol Chlor benötigt werden, aber nur 0.71 mol zur Verfügung stehen.

Es werden also 0.71 mol Chlor (die gesamte zur Verfügung stehende Menge) und 0.28 mol Antimon eingesetzt (0.13 mol Antimon bleiben übrig). Chlor ist in diesem Beispiel der sogenannte *limitierende Faktor*. Hat man durch Aufstellen der hypothetischen Molverhältnisse diesen limitierenden Faktor und damit die realen Molverhältnisse ermittelt, lassen sich die restlichen Informationen mittels Gleichung (8) berechnen.

Im vorliegenden Beispiel wurde errechnet, dass 0.28 mol  $\text{SbCl}_5$  entstehen, dies entspricht 83.9 g.

**Beispiel 3:** Wie viel Gramm Ammoniak bilden sich aus 15 g Wasserstoff bei einer Ausbeute von 80 %?

Die Reaktionsgleichung der Ammoniak-Synthese (Haber-Bosch-Verfahren) ist:



Das Molverhältnis der Substanzen ist demnach 1 : 3 : 2.

15 g Wasserstoff entsprechen 7.5 mol Wasserstoffgas, damit muss das Molverhältnis zu 2.5 : 7.5 : 5 erweitert werden. Es entstehen damit 5 mol Ammoniak bei einer Ausbeute von 100 %. Bei 80%iger Ausbeute entstehen 4 mol Ammoniak, dies entspricht 68 g.

Ein weiterer Aufgabentyp befasst sich mit der Berechnung von Konzentrationen. Hier einige dazu notwendige Definitionen:

**Molarität:** Die Konzentration einer Lösung eines Stoffes wird in mol/l angegeben. Um zu kennzeichnen, dass von der Konzentration eines Stoffes die Rede ist, werden eckige Klammern verwendet, z.B.  $[\text{NaCl}] = 2.5 \text{ mol/l}$ , die NaCl-Lösung ist 2.5-molar.

**Normalität:** Bei der Bestimmung der Normalität einer Lösung gibt es zwei Arten:

Die Normalität von Säuren und Basen richtet sich nach der Anzahl der Protonen bzw. Hydroxidionen, die pro Mol Säure oder Base frei werden. Die molare Konzentration wird dazu mit der Protonen- bzw. Hydroxidionen-Anzahl multipliziert. Ein Mol Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) enthält drei Mol Protonen. Eine Lösung der Molarität 1 besitzt damit die Normalität 3, man spricht dann von 1 M bzw. 3 N Phosphorsäure.

Die Normalität eines Oxidations- bzw. Reduktionsmittels ergibt sich aus der Anzahl Mol der Elektronen, die pro Mol Oxidations- bzw. Reduktionsmittel aufgenommen oder abgegeben werden. Kaliumpermanganat ist ein Oxidationsmittel, welches im sauren Milieu pro Mol fünf Mol Elektronen aufnimmt, eine 1-molare Lösung ist damit 5-normal.

Um Lösungen einer bestimmten Konzentration herzustellen, wiegt man zuerst die der gewünschten Molzahl entsprechende Menge der Substanz in Gramm ein und füllt dann mit dem Lösungsmittel (im Normalfall Wasser) auf einen Liter auf.

**Beispiel 4:** Es soll die Molarität und die Normalität einer 30%igen Schwefelsäure mit der Dichte von  $1.22 \text{ g/cm}^3$  berechnet werden.

Aus der Dichte erhält man die Information, wie viel ein Liter der Lösung wiegt. In diesem Falle wiegt ein Liter 1220 g. Da es sich um 30%ige Schwefelsäure handelt, bedeutet das, 30% dieser 1220 g, also 366 g sind Schwefelsäure, der Rest ist Wasser. Mit der molaren Masse der Schwefelsäure ( $98 \text{ g/mol}$ ) ergibt sich, dass sich in einem Liter der Lösung 3.73 mol Schwefelsäure befinden, die Lösung ist demnach 3.73-molar. Ein Mol Schwefelsäure kann 2 Mol Protonen freisetzen. Die Normalität berechnet sich zu  $2 \cdot 3.73 = 7.46$ .

## Kinetik

Die Kinetik befasst sich mit dem zeitlichen Ablauf einer Reaktion. Chemische Reaktionen lassen sich nach ihrer Reaktionsordnung einteilen. Die Ordnung einer Reaktion beschreibt die die Anzahl der Reaktanden, von deren Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit abhängt, so gibt es Reaktionen 1. Ordnung, 2. Ordnung, 3. Ordnung etc. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit von keiner Stoffkonzentration abhängig, handelt es sich um eine Reaktion 0. Ordnung.

So sei eine folgende allgemeine zweistufige Reaktion gegeben:



Die erste Teilreaktion sei eine erste Reaktion erster Ordnung, die zweite Teilreaktion eine Reaktion zweiter Ordnung. Bei der Gesamtreaktion handelt es sich dann um eine Reaktion 2. Ordnung, denn der langsamste Teilschritt einer Reaktion ist immer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. In diesem Fall die Reaktion von B und C zu dem Endprodukt D. Dass der langsamste Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend ist, kann man sich klarmachen, indem man einfach fiktive Zahlenwerte einsetzt. Läuft die Reaktion von A nach B innerhalb zwei Minuten ab und der zweite Teilschritt dauert zwei Stunden, so beträgt die Gesamtreaktionszeit 122 Minuten und wird damit maßgeblich von der Geschwindigkeit des zweiten Teilschrittes bestimmt.

## Thermodynamik

Die Thermodynamik ist die Lehre von den energetischen Zusammenhängen bei chemischen Reaktionen. So wird bei allen Vorgängen entweder Energie geliefert oder verbraucht. Betrachtet man die energetischen Anfangs- und Endzustände, so lassen sich Aussagen über die Richtung der Reaktion treffen.

Der energetische Ablauf einer Reaktion wird durch zwei Größen bestimmt: die Entropieänderung  $\Delta S$  und die Enthalpieänderung  $\Delta H$ . Ein geschlossenes System ist immer bestrebt, den Zustand geringster Energie (Enthalpie  $H$ ) und größter Unordnung (Entropie  $S$ ) einzunehmen. Diese beiden Größen sind über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung verbunden:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

$\Delta G$  wird als freie Reaktionsenthalpie bezeichnet und repräsentiert den Gesamtenergieumsatz der betrachteten Reaktion. Die Bezeichnung  $\Delta G^0$  bezieht sich auf Standardbedingungen:

Temperatur	$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$
Druck	$p = 1013 \text{ mbar}$
Konzentrationen der Substrate	$c = 1 \text{ mol / l}$

Für  $\Delta G$  als Maß für die Gleichgewichtslage ergeben sich folgende Möglichkeiten:

- ist  $\Delta G < 0$ , so läuft die Reaktion freiwillig ab (exergone Reaktion)
- ist  $\Delta G > 0$ , spricht man von einer endergonen Reaktion, hier muss Energie zugeführt werden, damit die Reaktion ablaufen kann (streng genommen muss bei jeder Reaktion Energie zugeführt werden, und zwar die sogenannte *Aktivierungsenthalpie*  $\Delta G^\ddagger$ )
- ist  $\Delta G = 0$ , so ist der Gleichgewichtszustand erreicht

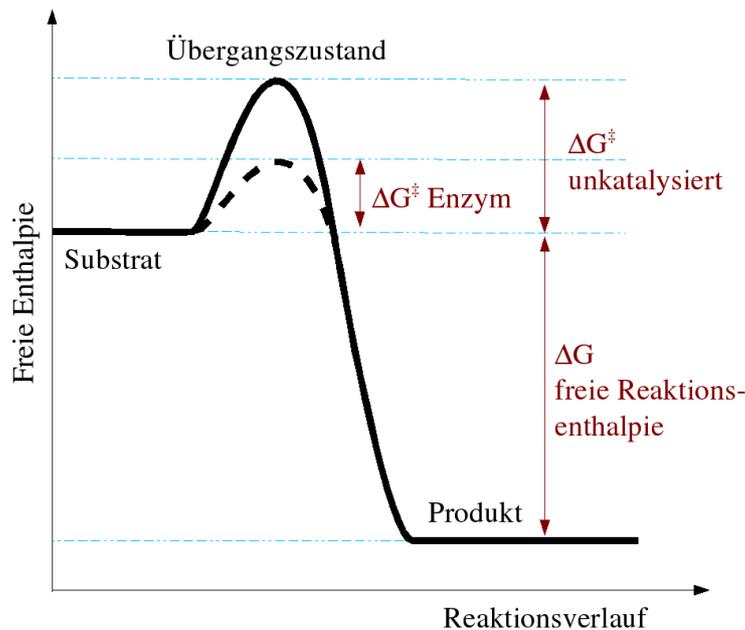


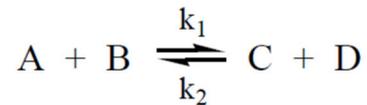
Abbildung 25: Energiediagramm für eine enzymkatalysierte exergone Reaktion

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung zeigt, dass  $\Delta G$  nur dann kleiner Null werden kann, wenn eine Reaktion entweder exotherm ist oder eine Zunahme der Entropie mit ihr verbunden ist. Als exotherm werden Reaktionen bezeichnet, bei denen Wärmeenergie frei wird ( $\Delta H < 0$ ). Wird Wärmeenergie verbraucht ( $\Delta H > 0$ ), spricht man von endothermen Reaktionen.

Wenn die freie Reaktionsenthalpie im Gleichgewicht gleich Null ist, so gilt:  $\Delta G^0 = -RT \ln K$ . Daraus folgt für die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Reaktion:  $K > 1$  für exergone Reaktionen und  $K < 1$  für endergone Reaktionen.

## Chemisches Gleichgewicht

In einer einfachen Reaktion, bei der die Stoffe A und B zu den Produkten C und D umgesetzt werden, gilt das folgende Gleichgewicht:



$k_1, k_2$  : Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  einer Reaktion ist definiert als Konzentrationsänderung pro Zeiteinheit, in diesem Fall entweder als Konzentrationsabnahme eines Eduktes A oder B, bzw. Konzentrationszunahme eines Produktes C oder D pro Zeiteinheit  $t$ :

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Da die Konzentrationsverhältnisse in den meisten Reaktionen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, ändert sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn sich die Konzentrationen mit der Zeit ändern.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion  $v_1$  und der Rückreaktion  $v_2$  sind den Konzentrationen der Reaktionspartner direkt proportional:

$$v_1 = k_1 [A][B]$$

$$v_2 = k_2 [C][D]$$

Hat sich ein chemisches Gleichgewicht eingestellt, so sind die Geschwindigkeiten der Hinreaktion und der Rückreaktion gleich ( $v_1 = v_2$ ), d.h. die Konzentrationen der beteiligten Stoffe bleiben konstant. Man spricht von einem dynamischen Gleichgewicht, da auf molekularer Ebene weiterhin Reaktionen in beide Richtungen stattfinden, auch wenn nach außen hin keine Veränderungen der Konzentrationen zu beobachten sind, da von jeder Spezies ebenso viele Moleküle pro Zeiteinheit gebildet wie verbraucht werden.

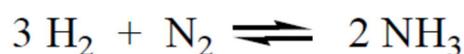
Setzt man  $v_1 = v_2$ , so erhält man das Massenwirkungsgesetz (MWG):

$$\begin{aligned}v_1 &= v_2 \\ \Leftrightarrow k_1 [A][B] &= k_2 [C][D] \\ \Leftrightarrow \frac{k_1}{k_2} = K &= \frac{[C][D]}{[A][B]}\end{aligned}$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K$ , sowie die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  haben keine einheitliche Dimension und sind temperatur- und druckabhängig. Da  $K$  häufig sehr schlecht handhabbare Zahlenwerte annehmen kann, hat man zur Vereinfachung den  $pK$ -Wert eingeführt. Dieser ist als der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwertes von  $K$  definiert:  $pK = -\lg K$ .

Als Beispiel für die Temperatur- und Druckabhängigkeit einer Reaktion sei hier das *Haber-Bosch-Verfahren* genannt. Dort werden Wasserstoffgas und Stickstoff in einer exothermen Reaktion zu gasförmigem Ammoniak umgesetzt. Exotherm bedeutet, bei dieser Reaktion wird Energie frei, normalerweise in Form von Wärmeenergie. Bei endothermen Reaktionen muss Energie zugeführt werden, bzw. wird der Umgebung Energie entzogen.

Die Reaktionsgleichung für das Haber-Bosch-Verfahren lautet:



Wie wirken sich Temperatur- oder Druckveränderungen auf das Gleichgewicht aus?

Da es sich bei dieser Ammoniaksynthese um eine exotherme Reaktion handelt, muss die Rückreaktion endotherm verlaufen. Daher wird eine Temperaturerhöhung die Rückreaktion begünstigen, d.h. für eine optimale Ausbeute der Ammoniaksynthese sollte eine möglichst niedrige Temperatur gewählt werden, wobei zu beachten ist, dass die Temperatur natürlich hoch genug sein muss, um die Reaktion überhaupt in Gang zu bringen (Aktivierungsenergie). Vergleicht man die Volumina der beteiligten Stoffe auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung, so lässt sich nach dem Gesetz von Avogadro berechnen, dass die Edukte 89.6 Liter an Volumen einnehmen, der entstehende Ammoniak dagegen 44.8 Liter. Nach dem *Prinzip des kleinsten Zwanges* (Le Chatelier) begünstigt ein größerer Druck damit die Entstehung des Produktes.

Das Prinzip des kleinsten Zwanges sagt aus, dass:

- bei einer Temperaturerhöhung die Teilreaktion zurückgedrängt wird, die die Wärme liefert, die endotherme (Energie verbrauchende) Teilreaktion wird damit begünstigt
- bei einer Druckerhöhung das System so ausweicht, dass die Volumen verkleinernde Teilreaktion begünstigt wird und umgekehrt
- beim Entfernen eines Reaktanden die Teilreaktion gefördert wird, welche diesen Reaktanden nachliefert

Ein Beispiel aus der organischen Chemie soll die dritte Aussage belegen. Gegeben sei folgende Reaktion:



Aus einer Carbonsäure und einem Alkohol entsteht ein Ester und Wasser. Die Hinreaktion wird als Veresterung bezeichnet, die Rückreaktion als Verseifung. Wird nun Wasser aus dem System entfernt, so wird die Hinreaktion so lange gefördert, bis sich das Gleichgewicht wieder eingestellt hat. Auf diese Weise kann die Ausbeute der Estersynthese merklich erhöht werden.

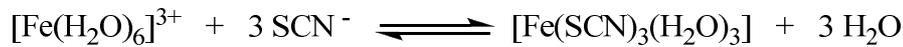
Anhand der Reaktion von Eisen(III)chlorid mit Ammoniumthiocyanat lässt sich ebenfalls die Auswirkung von Konzentrationsänderungen auf das Gleichgewicht demonstrieren.



Löst man Eisen(III)chlorid in Wasser, so erhält man eine gelbe Lösung. Bei Zugabe von Ammoniumthiocyanat bildet sich Eisen(III)thiocyanat, das die Lösung rot färbt. Nimmt man eine kleine Menge dieser roten Lösung und fügt so viel Wasser dazu, dass die Lösung sich fast entfärbt, ist die Restfarbe wiederum gelb und nicht, wie eigentlich bei einer reinen Verdünnung zu erwarten wäre, ein schwaches Rot.

Zur Erklärung dieser Tatsache müssen die ablaufenden Vorgänge genauer untersucht werden. In einem ersten Schritt dissoziiert Eisen(III)chlorid in  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, welche der Lösung die gelbe Farbe verleihen und Chlorid-Ionen, letztere können im Folgenden vernachlässigt werden. Die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen werden dabei jeweils von sechs Wassermolekülen hydratisiert, es entsteht  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

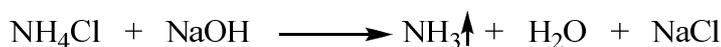
Bei Anwesenheit von Thiocyanat-Ionen läuft nun folgende Reaktion ab, die zu der Rotfärbung der Lösung führt (die Ammonium-Kationen können wieder vernachlässigt werden):



Diese Reaktionsgleichung zeigt, dass bei Zugabe von viel Wasser die Reaktion in Richtung Edukte verschoben wird, damit verschwindet das für die rote Farbe verantwortliche Eisen(III)thiocyanat und die Lösung färbt sich durch die entstehenden  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ionen wieder gelb.

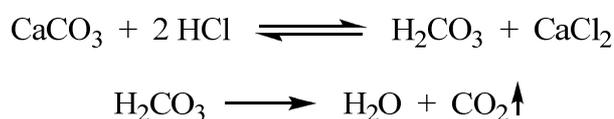
Reaktionen, die zu solchen oben beschriebenen Farbänderungen führen, sind sehr gut als Nachweisreaktionen zu verwenden.

Andere Nachweisreaktionen führen zur Entstehung von gasförmigen Stoffen, welche sich ebenfalls oft sehr gut nachweisen lassen. Versetzt man festes Ammoniumchlorid mit ein wenig Natronlauge, so entsteht unter anderem Ammoniak. Indikatorpapier zeigt eine alkalische Reaktion, sobald es mit diesem Gas in Berührung kommt.



Da der gasförmige Ammoniak nicht mehr für die Rückreaktion zur Verfügung steht, kann diese Reaktion nur in eine Richtung verlaufen, eine gute Eigenschaft für eine Nachweisreaktion.

Ein weiterer Nachweis ist der von Carbonat-Ionen. Dabei wird Calciumcarbonat mit ein wenig Salzsäure versetzt.



Das entstehende Kohlendioxid kann wiederum in Bariumhydroxid eingeleitet werden, mit dem es zu schwerlöslichem Bariumcarbonat reagiert.



## Löslichkeitsprodukt

Auch Fällungsreaktionen sind typische Nachweisreaktionen. Dabei nutzt man die schlechte Löslichkeit eines Salzes aus. Unter der Löslichkeit versteht man die Menge eines Stoffes in Gramm, die in einem Liter Lösungsmittel (im Allgemeinen Wasser) bei einer bestimmten Temperatur gelöst werden kann. Wird diese Menge gelöst, erhält man eine sogenannte *gesättigte Lösung*, jede weitere Zugabe des Stoffes führt zur Bildung eines Bodensatzes.

Betrachten wir nun den Lösungsvorgang eines beliebigen Salzes AB in einer gesättigten Lösung:



Das zugehörige Massenwirkungsgesetz lautet:

$$K = \frac{[A^{\oplus}] \cdot [B^{\ominus}]}{[AB]}$$

Da es sich um eine gesättigte Lösung handelt, ist die Konzentration des undissoziierten Stoffes AB konstant. Daher kann [AB] mit der Gleichgewichtskonstanten K zu einer neuen Konstanten  $K_L$  zusammengefasst werden, dem Löslichkeitsprodukt (in einigen Büchern auch als  $L_p$  bezeichnet).

Damit ergibt sich folgende Gleichung:

$$K_L = [A^{\oplus}] \cdot [B^{\ominus}]$$

Das Löslichkeitsprodukt ist eine stoffspezifische Konstante, deren Wert nur von der Temperatur der Lösung abhängt. Die Druckverhältnisse in Lösungen sind zu vernachlässigen. Je größer der Zahlenwert von  $K_L$ , desto besser die Löslichkeit der Substanz.

Bei Aufgaben zum Löslichkeitsprodukt müssen daher immer zwei Bedingungen erfüllt sein:

- es handelt sich um eine gesättigte Lösung
- die Temperatur der Lösung bleibt konstant

Aufgaben zum Löslichkeitsprodukt werden am besten in vier Schritten gelöst:

- Aufstellen der Reaktionsgleichung der Auflösung des Salzes
- Aufstellen des Massenwirkungsgesetzes
- Aufstellen des Löslichkeitsproduktes
- Auflösen der Gleichung des Löslichkeitsproduktes nach der gesuchten Variablen

**Beispiel 1:** Es liegt eine gesättigte Silberchlorid-Lösung vor. Gegeben ist das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid  $K_L(\text{AgCl}) = 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ . Es soll die Konzentration der Silberionen berechnet werden.



$$K = \frac{[\text{Ag}^{\oplus}] \cdot [\text{Cl}^{\ominus}]}{[\text{AgCl}]}$$

$$K_L = [\text{Ag}^{\oplus}] \cdot [\text{Cl}^{\ominus}]$$

mit  $[\text{Ag}^{\oplus}] = [\text{Cl}^{\ominus}]$  ergibt sich:  $K_L = [\text{Ag}^{\oplus}]^2$  bzw.  $[\text{Ag}^{\oplus}] = \sqrt{K_L}$

Mit  $K_L = 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  berechnet sich die Silberionen-Konzentration zu  $10^{-4} \text{ mol/l}$ .

**Beispiel 2:** Es liegt eine gesättigte Calciumfluorid-Lösung vor. Gegeben ist eine Konzentration von Calciumionen von  $1 \text{ mol/l}$ . Gesucht ist das Löslichkeitsprodukt  $K_L(\text{CaF}_2)$ .



$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^{\ominus}]^2}{[\text{CaF}_2]}$$

$$K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^{\ominus}]^2$$

aus der Reaktionsgleichung ergibt sich:  $[\text{F}^{\ominus}] = 2 \cdot [\text{Ca}^{2+}]$

damit ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt:  $K_L = [\text{Ca}^{2+}] \cdot (2 \cdot [\text{Ca}^{2+}])^2$   
 $= 4 \cdot [\text{Ca}^{2+}]^3$   
 $= 4 \text{ mol}^3/\text{l}^3$

**Beispiel 3:** Es liegt eine gesättigte Silberchlorid-Lösung vor, die  $0.1 \text{ mol}$  Kaliumchlorid enthält. Gegeben ist das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid  $K_L(\text{AgCl}) = 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ . Es soll die Konzentration der Silberionen berechnet werden.



$$K = \frac{[\text{Ag}^{\oplus}] \cdot [\text{Cl}^{\ominus}]}{[\text{AgCl}]}$$

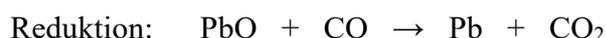
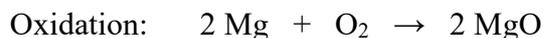
$$K_L = [\text{Ag}^{\oplus}] \cdot [\text{Cl}^{\ominus}]$$

die Konzentration an Chlorid-Ionen ist durch das dissoziierte Kaliumchlorid vorgegeben, damit berechnet sich die Silberionen-Konzentration wie folgt:

$$[\text{Ag}^{\oplus}] = \frac{K_L}{[\text{Cl}^{\ominus}]} = \frac{10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2}{10^{-1} \text{ mol/l}} = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

## Oxidation und Reduktion

Nach historischer Definition versteht man unter einer Oxidation eine Reaktion, bei der sich ein Reaktand mit Sauerstoff verbindet, bei einer Reduktion wird einer Verbindung Sauerstoff entzogen.



Heute werden diese Begriffe viel weiter gefasst. Bei einer Oxidation werden von einem Element einer Verbindung Elektronen abgegeben, wobei sich die Oxidationszahl des Elementes erhöht. Bei einer Reduktion werden von einem Element Elektronen aufgenommen, so dass sich die Oxidationszahl verringert.

Unter der Oxidationszahl versteht man eine rein formale Größe, die auf den Bindungsverhältnissen in der betreffenden Verbindung beruht oder die Ladung von Ionen direkt wiedergibt. Elemente, die mit sich selbst Verbindungen eingehen, haben immer die Oxidationsstufe Null.

Findet eine Oxidation statt, geht mit dieser auch immer eine Reduktion einher, daher bezeichnet man den Gesamtvorgang als Redoxreaktion. Der Elektronenaustausch setzt demnach sowohl einen Elektronendonator als auch einen Elektronenakzeptor voraus, dabei werden genau so viele Elektronen abgegeben, wie auch aufgenommen werden. Ein Elektronendonator ist ein Reduktionsmittel, er wird selbst oxidiert. Ein Elektronenakzeptor ist ein Oxidationsmittel und wird selbst reduziert. Die bei Redoxreaktionen auftretende oxidierte und reduzierte Form eines Stoffes nennt man korrespondierendes Redoxpaar, an einer Redoxreaktion sind immer zwei Redoxpaare beteiligt.

Ordnet man die Redoxpaare bezüglich ihrer Oxidations- oder Reduktionsfähigkeit, welche sich im sogenannten *Standardpotenzial* widerspiegelt, so erhält man die elektrochemische Spannungsreihe.

Das Standardpotenzial für das Redoxpaar  $\text{H}_2/\text{H}^+$  wird willkürlich gleich Null gesetzt. Je positiver das Standardpotenzial eines Stoffes ist, desto schwerer gibt er seine Elektronen ab und umso schwerer wird er selber oxidiert. Je negativer ein Standardpotenzial ist, desto stärker ist die reduzierende Wirkung und desto leichter wird er oxidiert.

## Metalle

Redoxpaar	Standardpotenzial $E_0$ / [V]
Red                      Ox	
$Li \rightleftharpoons Li^{\oplus} + e^{\ominus}$	-3.05
$K \rightleftharpoons K^{\oplus} + e^{\ominus}$	-2.93
$Ba \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-2.90
$Ca \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-2.87
$Na \rightleftharpoons Na^{\oplus} + e^{\ominus}$	-2.71
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-2.36
$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 e^{\ominus}$	-1.66
$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-1.18
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-0.76
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-0.44
$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-0.25
$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-0.14
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2 e^{\ominus}$	-0.13
$H_2 \rightleftharpoons 2 H^{\oplus} + 2 e^{\ominus}$	$\pm 0.00$
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2 e^{\ominus}$	+0.35
$Ag \rightleftharpoons Ag^{\oplus} + e^{\ominus}$	+0.80
$Hg \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2 e^{\ominus}$	+0.85
$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2 e^{\ominus}$	+1.20
$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3 e^{\ominus}$	+1.50

## Nichtmetalle

Redoxpaar	Standardpotenzial $E_0$ / [V]
Red                      Ox	
$2 H^{\ominus} \rightleftharpoons H_2 + 2 e^{\ominus}$	-2.24
$Se^{2-} \rightleftharpoons Se + 2 e^{\ominus}$	-0.78
$S^{2-} \rightleftharpoons S + 2 e^{\ominus}$	-0.50
$2 I^{\ominus} \rightleftharpoons I_2 + 2 e^{\ominus}$	+0.58
$2 Br^{\ominus} \rightleftharpoons Br_2 + 2 e^{\ominus}$	+1.07
$2 Cl^{\ominus} \rightleftharpoons Cl_2 + 2 e^{\ominus}$	+1.36
$2 F^{\ominus} \rightleftharpoons F_2 + 2 e^{\ominus}$	+2.87

Abbildung 26: Elektrochemische Spannungsreihe einiger Metalle und Nichtmetalle

Die reduzierte Form eines Redoxpaares reagiert demzufolge immer freiwillig mit der oxidierten Form eines weiter unten in der elektrochemischen Spannungsreihe stehenden Paares.

Beispiel: So sind in zwei verschiedenen Reagenzgläsern folgende Komponenten enthalten:

Reagenzglas 1: Zink / Kupfersulfat

Reagenzglas 2: Kupfer / Zinksulfat

Um nun vorherzusagen, wann eine Reaktion stattfindet, stellt man zunächst die entsprechenden Redoxpaare auf, dies sind sowohl im ersten als auch im zweiten Reagenzglas die Redoxpaare  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ .

Nun vergleicht man die Standardpotenziale der beiden Redoxpaare, das sind für  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ :  $-0.76$  V und für  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ :  $+0.35$  V. Kupfer ist demnach das „edlere“ Metall, d.h. es liegt eher in der elementaren Form vor als das Zink, welches ein negatives Standardpotenzial besitzt, damit als Reduktionsmittel wirkt und dabei selber oxidiert wird.

Daher findet in Reagenzglas 1 eine Reaktion statt:  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

In Reagenzglas 2 liegen die beiden Metalle bereits jeweils in der bevorzugten Form vor, die beiden Komponenten reagieren nicht miteinander.

Allgemein gilt, wie oben schon erwähnt, dass eine Reaktion stattfindet, wenn die Komponente mit dem positiveren Standardpotenzial in der oxidierten Form und die Komponente mit dem niedrigeren Standardpotenzial in der elementaren Form vorliegt.

Das Erstellen einer kompletten Redoxgleichung soll hier am Beispiel der Selbstzersetzung von Wasserstoffperoxid unter dem Einfluss von Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ) gezeigt werden. Das erste Problem ist, herauszufinden, wie sich die Oxidationszahlen der Elemente im Wasserstoffperoxid ändern. Bei der Oxidation kommt nur die Oxidation des Sauerstoffes von  $-I$  zu Sauerstoff der Oxidationszahl  $\pm 0$  in Frage, da der Wasserstoff mit  $+I$  bereits seine maximale Oxidationszahl erreicht hat. Bei der Reduktion gäbe es theoretisch zwei mögliche Varianten, die Reduktion des Sauerstoffes von  $-I$  zu  $-II$ , und die Reduktion des Wasserstoffes von  $+I$  zu Wasserstoff der Oxidationsstufe  $\pm 0$ . Bei einer Reduktion werden Elektronen aufgenommen. Hier wird nun der Sauerstoff reduziert.



Es werden in den Teilgleichungen jeweils zwei Elektronen abgegeben bzw. aufgenommen. Würde die Zahl nicht gleich sein, müssten beide Teilgleichungen erweitert werden, bis die Anzahl abgegebener und aufgenommener Elektronen übereinstimmt.

Der freiwillige Ablauf einer Reaktion in einer Richtung bei der Kombination zweier Redoxpaare wird im sogenannten *Galvanischen Element ausgenutzt*. Ein Galvanisches Element besteht aus zwei *Halbzellen*. In einer Halbzelle herrscht ein Gleichgewicht zwischen der oxidierten und der reduzierten Form eines Metalles.

Wird z.B. eine Kupferelektrode in eine Kupfersulfat-Lösung getaucht, so stellt sich ein Gleichgewicht ein, wobei Kupfer in ionischer Form in Lösung geht und Elektronen, die nicht in die wässrige Lösung übergehen können, im Metall verbleiben. Andererseits können Kupferionen aus der Lösung diese Elektronen aufnehmen und sich dabei als elementares Kupfer auf der Elektrode abscheiden.

Werden zwei solche Halbzellen miteinander verbunden, fließt ein Strom und zwar von der Halbzelle mit dem niedrigeren Standardpotenzial hin zur Halbzelle mit dem edleren Metall.

Ein bekanntes Beispiel für ein solches Galvanisches Element ist das Daniell-Element.

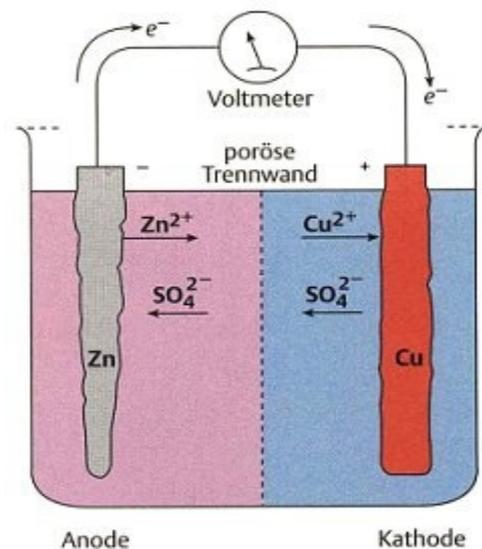


Abbildung 27: Daniell-Element

Dieses Prinzip wird in Akkumulatoren ausgenutzt. Da jeder Redoxvorgang durch Anlegen einer Spannung umkehrbar ist, kann der Akku zunächst geladen werden. Im geladenen Zustand liefert der Akku dann Strom, indem nun wiederum der freiwillige Redoxvorgang abläuft.

So liegt im Bleiakкумулятор elementares Blei sowie Bleidioxid vor. Beim Entladevorgang entsteht an beiden Polen Bleisulfat (Komproportionierung). Durch Anlegen einer Spannung kann dieses wieder in Blei und Bleidioxid überführt werden (Disproportionierung).

**Übung: Stelle mit Hilfe der Teilgleichungen der Oxidation und Reduktion die Gesamtreaktion im sauren Milieu dar!**

## die Nernstsche Gleichung

In einem galvanischen Element liegen selten die Standardkonzentrationen vor, daher ist es wichtig, die Konzentrationsabhängigkeit der tatsächlich vorliegenden Potenziale zu beachten. Dies kann man mit Hilfe der Nernstschen Gleichung, mit ihr lassen sich die Potenziale von Halbzellen berechnen.

Die Nernstsche Gleichung lautet in ihrer allgemeinen Form:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

mit  $E^0$  = Standardpotenzial in Volt

$R$  = allgemeine Gaskonstante ( $8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ )

$T$  = Temperatur

$z$  = Anzahl aufgenommener/abgegebener Elektronen

$F$  = Faraday-Konstante ( $96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ )

$[Ox]$  = Konzentration der oxidierten Spezies

$[Red]$  = Konzentration der reduzierten Spezies

Setzt man für  $T = 298 \text{ K}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) die Konstanten in die Nernst-Gleichung ein und rechnet von natürlichen in den dekadischen Logarithmus um, vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$E = E^0 + \frac{0.059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Für eine Halbzelle, in der das folgende Redoxgleichgewicht vorliegt



werden nun sämtliche Stoff-Konzentrationen der oxidierten Seite (hier links) im Zähler, die der reduzierten Seite (rechts) im Nenner des Logarithmus-Terms eingetragen.

Nimmt man für das genannte Beispiel die Wasserkonzentration als konstant an und lässt diese weg, ergibt sich das MWG:  $K = \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$ , und daraus mit einem  $E^0$  für diese Reaktion

von 1.52 V folgende Nernstsche Gleichung:

$$E = 1.52 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$\text{bzw.: } E = 1.52 \text{ V} + 0.012 \text{ V} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Hier zeigt sich, dass die Oxidationskraft des Kaliumpermanganats abhängig von der Protonenkonzentration (genauer: von der Hydroniumionen-Konzentration) und damit vom pH-Wert der Lösung ist.

Für einfache Galvanische Elemente wie das Daniell-Element ergibt sich eine dritte Grundform der Nernstschen Gleichung:

$$E = E^0 + \frac{0.059 \text{ V}}{z} \cdot \lg[\text{Ox}]$$

Hier nutzt man aus, dass bei Redoxsystemen, in denen die reduzierte Form des Metalls das elementare Metall ist, man keine Konzentrationsänderungen eines Feststoffes haben kann (siehe auch Löslichkeitsprodukt Kapitel 6). Für solche Systeme ist dann nur noch die Ionenkonzentration der Lösung relevant.

### Beispiel Daniell-Element:

Gegeben sei eine 0.1 molare Kupfersulfatlösung und eine 0.01 molare Zinksulfatlösung, so ergibt sich für die Kathode:

$$E_{\text{Cu}} = 0.35 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \lg\left(0.1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) = 0.35 \text{ V} + 0.03 \text{ V} \cdot (-1) = 0.32 \text{ V}$$

und für die Anode:

$$E_{\text{Zn}} = -0.76 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \cdot \lg\left(0.01 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) = -0.76 \text{ V} + 0.03 \text{ V} \cdot (-2) = -0.82 \text{ V}$$

Die insgesamt zur Verfügung stehende Spannung (auch elektromotorische Kraft (EMK) genannt) berechnet sich aus  $E_{(\text{Kathode})} - E_{(\text{Anode})}$ , hier also zu:  $0.32 \text{ V} - (-0.82 \text{ V}) = 1.14 \text{ V}$ .

Zum Vergleich: unter Standardbedingungen (1 molare Lösungen) ist die EMK des Daniell-Elements 1.11 V.

In der Biochemie und Physiologie wird die Nernstsche Gleichung zur Berechnung von Membranpotenzialen verwendet, sie lautet dann für eine Ionensorte vereinfacht:

$$E = \frac{61}{z} \text{ mV} \cdot \lg \frac{[\text{Ion}]_{\text{außen}}}{[\text{Ion}]_{\text{innen}}} \quad \text{bzw.} \quad E = -\frac{61}{z} \text{ mV} \cdot \lg \frac{[\text{Ion}]_{\text{innen}}}{[\text{Ion}]_{\text{außen}}}$$

## Säuren und Basen

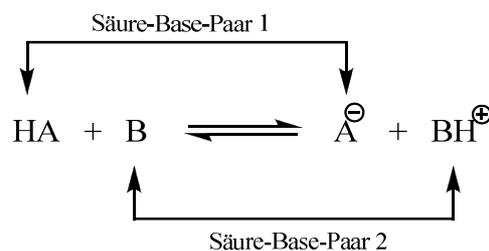
Für Säuren und Basen wurden im Laufe der Zeit verschiedene Definitionen entwickelt. Arrhenius bezieht sich bei seiner Definition auf wässrige Lösungen, später entwickelte Brönsted ein Konzept, das eine Definition unabhängig vom Lösungsmittel vorsah. Zeitgleich entwickelte Lewis einen neuen Ansatz zur Definition für Säuren und Basen. In der nachfolgenden Tabelle sind die verschiedenen Definitionen gegenübergestellt.

Definition nach ...	Säuren sind ...	Basen sind ...
Arrhenius	Protonen-Donoren	Hydroxidionen-Donoren
Brönsted	Protonen-Donoren	Protonen-Akzeptoren
Lewis	Elektronenpaar-Akzeptoren	Elektronenpaar-Donoren

**Tabelle 4: verschiedene Definitionen von Säuren und Basen**

Betrachtet man die Definitionen von Brönsted, so erkennt man einen Zusammenhang zwischen einer Brönsted-Säure und einer Brönsted-Base. Gibt eine Brönsted-Säure HA ihr Proton ab, so wird sie nach Brönsted zur sogenannten *konjugierten Base*  $A^-$ . Die Säure HA und die Base  $A^-$  bilden ein konjugiertes (oder korrespondierendes) Säure-Base-Paar.

Wenn es eine Brönsted-Säure HA gibt, die ihr Proton abgibt, muss es gleichzeitig eine Brönsted-Base B geben, die dieses Proton aufnimmt. An Säure-Base-Reaktionen nach Brönsted sind somit immer zwei konjugierte Säure-Base-Paare beteiligt.

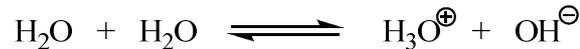


### Übung: Nenne vier verschiedene Beispiele für konjugierte Säure-Base-Paare!

Verbindungen, die sowohl als Säure wie auch als Base fungieren können, welche also sowohl ein Proton aufnehmen, wie auch ein Proton abgeben können, werden Ampholyte genannt.

Beispiele für Ampholyte sind Wasser und das Hydrogencarbonat-Anion.

Betrachtet man die Eigendissoziation des Wassers, so liegt das Gleichgewicht dieser Reaktion deutlich auf der linken Seite, d.h. Wasser dissoziiert kaum.



Das MWG für diese Autoprotolyse des Wassers lautet:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}][\text{OH}^{\ominus}]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Da undissoziiertes Wasser in sehr großem Überschuss vorhanden ist, kann dessen Konzentration als nahezu konstant angesehen werden und mit einem vernachlässigbaren Fehler in die Gleichgewichtskonstante K einbezogen werden. Man erhält das Ionenprodukt des Wassers  $K_W$ :

$$K [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_W = [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}][\text{OH}^{\ominus}]$$

Eine experimentelle Bestimmung der Konzentrationen der Hydronium-Ionen bzw. Hydroxid-Ionen bei 25°C ergibt:

$$[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] = [\text{OH}^{\ominus}] = 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Damit berechnet sich das Ionenprodukt des Wassers zu:

$$K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$$

Das Produkt der Konzentrationen von Hydronium-Ionen und Hydroxid-Ionen nimmt daher bei 25°C stets einen konstanten Wert an ( $10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ ). Bei zusätzlicher Anwesenheit einer Säure ist die Konzentration der Hydronium-Ionen je nach Stärke und Konzentration der Säure erhöht, so dass die Konzentration der Hydroxid-Ionen entsprechend abnehmen muss.

Der pK-Wert wurde schon beim Thema Massenwirkungsgesetz eingeführt. Analog lässt sich auch der pK<sub>W</sub>-Wert als der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwertes von K<sub>W</sub> definieren:  $\text{pK}_W = -\lg K_W = 14$

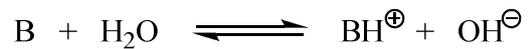
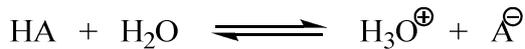
Dementsprechend werden als Maß für die Konzentrationen der Hydronium-Ionen und Hydroxid-Ionen der pH-Wert und der pOH-Wert eingeführt:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] \qquad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^{\ominus}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol/l} \qquad [\text{OH}^{\ominus}] = 10^{-\text{pOH}} \text{ mol/l}$$

Damit gilt bei 25°C:  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

Analog zur Eigendissoziation des Wassers kann man das MWG auch für die Dissoziation einer Brönsted-Säure HA bzw. einer Brönsted-Base B aufstellen:



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}][\text{A}^{\ominus}]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K = \frac{[\text{BH}^{\oplus}][\text{OH}^{\ominus}]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_S = \frac{[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}][\text{A}^{\ominus}]}{[\text{HA}]}$$

$$K_B = \frac{[\text{BH}^{\oplus}][\text{OH}^{\ominus}]}{[\text{B}]}$$

$K_S$  und  $K_B$  sind die Dissoziationskonstanten der Säure HA bzw. der Base B. Je stärker eine Säure oder Base dissoziiert ist, desto größer ist die Dissoziationskonstante. Diese ist daher ein direktes Maß für die Stärke einer Säure oder Base. Auch hier werden, um wieder besser handhabbare Werte zu erhalten, die  $\text{p}K_S$ - bzw.  $\text{p}K_B$ -Werte eingeführt, welche als die negativen dekadischen Logarithmen der Dissoziationskonstanten definiert sind:

$$\text{p}K_S = -\lg K_S$$

$$\text{p}K_B = -\lg K_B$$

Dabei gilt für ein konjugiertes Säure-Base-Paar:  $\text{p}K_S + \text{p}K_B = 14$

Die bekannten konjugierten Säure-Base-Paare können nach steigendem  $\text{p}K_S$ -Wert (bzw. fallendem  $\text{p}K_B$ -Wert) geordnet und in fünf Kategorien eingeteilt werden:

$\text{p}K_S$	Säurestärke	$\text{p}K_B$	Basenstärke
$\text{p}K_S < 0$	sehr starke Säuren	$\text{p}K_B < 0$	sehr starke Basen
$0 < \text{p}K_S < 4$	starke Säuren	$0 < \text{p}K_B < 4$	starke Basen
$4 < \text{p}K_S < 10$	schwache Säuren	$4 < \text{p}K_B < 10$	schwache Basen
$10 < \text{p}K_S < 14$	sehr schwache Säuren	$10 < \text{p}K_B < 14$	sehr schwache Basen
$\text{p}K_S > 14$	überaus schwache Protolyte	$\text{p}K_B > 14$	überaus schwache Protolyte

Eine andere Größe, über die Säuren in starke und schwache Säuren eingeteilt werden können, ist der Dissoziationsgrad  $\alpha$ . Dieser ist definiert als der Quotient aus der Konzentration des dissoziierten Teils der Säure und der Anfangskonzentration der Säure:

$$\alpha = \frac{[\text{A}^{\ominus}]}{[\text{HA}]}$$

Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  ist für starke Säuren nahezu 1 (Dissoziation zu 100 %), für schwache Säuren liegt  $\alpha$  unterhalb 0.01, d.h. schwache Säuren sind maximal zu 1 % dissoziiert.

## Berechnung von pH-Werten

Für die Berechnung eines pH-Wertes einer Lösung ist es zunächst einmal wichtig, zu wissen, ob es sich um eine starke oder eine schwache Säure handelt. Eine genauere Unterscheidung ist meist nicht sinnvoll, da die Berechnungen dann zu aufwändig werden.

Da starke einprotonige Säuren zu nahezu 100 % dissoziiert sind, ist die Konzentration der Hydroniumionen gleich der Anfangskonzentration der Säure. Diese Konzentration wird dann in die Definition des pH-Wertes eingesetzt:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] \quad \text{mit } [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] = [\text{HA}]$$

Bei schwachen Säuren kann der pH-Wert nicht auf diese Art berechnet werden, hier muss zusätzlich die Säurestärke berücksichtigt werden. Der pH-Wert schwacher Säuren (z.B. Kohlensäure, Essigsäure oder Ameisensäure) berechnet sich daher wie folgt:

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

Die Berechnung der pOH-Werte erfolgt analog.

Bei mehrprotonigen Säuren wird die Berechnung des pH-Wertes etwas komplizierter, weil hier allgemein, wenn überhaupt, nur die erste Dissoziationsstufe vollständig abläuft. Eine Ausnahme bildet die Schwefelsäure, bei der beide Protolysestufen der Protolyse einer starken Säure entsprechen ( $\text{pK}_{\text{S}1} = -3$ ,  $\text{pK}_{\text{S}2} = 1.9$ ). Bei Aufgaben, in denen die Konzentration der Schwefelsäure gegeben ist und der pH-Wert berechnet werden soll, gilt demnach:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] \quad \text{mit } [\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] = 2 [\text{H}_2\text{SO}_4]$$

Bei der dreiprotonigen Phosphorsäure dagegen ( $\text{pK}_{\text{S}1} = 2.2$ ,  $\text{pK}_{\text{S}2} = 7.2$ ,  $\text{pK}_{\text{S}3} = 12.3$ ) entspricht nur die erste Dissoziationsstufe der Protolyse einer starken Säure. Daher lässt sich die exakte Protonenkonzentration nicht mehr direkt aus der Säurekonzentration ermitteln.

In einer ersten Näherung kann jedoch die zweite und dritte Dissoziation der Phosphorsäure vernachlässigt werden, da die Unterschiede zwischen den  $\text{pK}_s$ -Werten in einer Größenordnung um den Faktor 5 liegen. Die zweite Dissoziation ist demnach um den Faktor  $10^5$  (100.000) schwächer, die dritte Dissoziation sogar um den Faktor  $10^{10}$  (10.000.000.000).

Daher bietet es sich oft an, bei der Berechnung des pH-Wertes der Phosphorsäure diese näherungsweise als eine einprotonige starke Säure zu behandeln.

## Neutralisationstitrationen

Die Titration ist eine quantitative Bestimmungsmethode. Eine Variante ist die Neutralisationstirration. Unter einer Neutralisation versteht man die Reaktion äquivalenter Mengen einer Säure und einer Base. Die Reaktionsprodukte sind Salze und Wasser.



Die Titration dient u.a. zur Ermittlung der Konzentration einer vorliegenden Säure oder Base. Diese Analysenmethode beruht darauf, dass man die zu bestimmende Säure oder Base mit einer Base bzw. Säure von bekannter Konzentration portionsweise versetzt, bis der Äquivalenzpunkt der Säure-Base-Reaktion erreicht ist. Dieser entspricht bei der Titration von starken Säuren bzw. Basen gegen starke Basen bzw. Säuren dem Neutralpunkt (der Punkt, bei dem die Lösung bei Raumtemperatur den pH-Wert 7 besitzt). Titriert man unterschiedlich starke Säuren und Basen gegeneinander, so verschiebt sich der Äquivalenzpunkt auf Grund der Protolyse des entstehenden Salzes in den sauren oder basischen Bereich. Dementsprechend muss bei der Wahl des Indikators die Lage des Äquivalenzpunktes beachtet werden.

## Indikatoren

Bei Neutralisationstitrationen verwendet man zur Endpunktsanzeige (Äquivalenzpunkt) organische Farbstoffe als Indikatoren, deren Struktur und Farbe pH-abhängig sind. Sie stellen schwache, korrespondierende Säure-Base-Paare dar. Die protonierte und deprotonierte Form unterscheiden sich in der Farbe.



Aus dem MWG dieser Gleichgewichtsreaktion ergibt sich für den pH-Wert:

$$\text{pH} = \text{pK}_I - \lg \frac{[\text{HIndikator}]}{[\text{Indikator}^{\ominus}]}$$

Am Umschlagpunkt sind die Konzentrationen von protonierter und deprotonierter Form des Indikators gleich, also gilt:  $\text{pH} = \text{pK}_I$

## Puffer

Unter einem Puffer versteht man das Gemisch einer schwachen Säure HA mit ihrer konjugierten schwachen Base A<sup>-</sup>. Natürlich kann man auch die Säure mit BH<sup>+</sup> und die Base mit B bezeichnen (siehe S. 47).

Das Gemisch ist in der Lage, den Fremdzusatz beschränkter Mengen an H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> oder OH<sup>-</sup> abzufangen, so dass sich der pH-Wert nur unwesentlich ändert. Am effektivsten ist ein Stoffmengenverhältnis von 1:1.

Die Wirkungsweise eines Puffers lässt sich durch folgende Gleichungen verdeutlichen:



Dabei werden Hydronium-Ionen bzw. Hydroxid-Ionen in eine schwache Säure bzw. eine schwache Base überführt, welche nur unmaßgeblichen Einfluss auf den pH-Wert haben.

Aus dem MWG der Säuredissoziation ergibt sich:

$$K_S = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{bzw.} \quad [H_3O^+] = K_S \frac{[HA]}{[A^-]} = K_S \frac{[\text{Säure}]}{[\text{Base}]}$$

Durch Logarithmieren erhält man die Henderson-Hasselbalch-Gleichung, mit welcher der pH-Wert einer Lösung eines Puffergemisches rechnerisch erfasst werden kann.

$$pH = pK_S - \lg \frac{[HA]}{[A^-]} = pK_S - \lg \frac{[\text{Säure}]}{[\text{Base}]}$$

In einigen Büchern steht anstelle der Base auch das Salz der Säure, dies ist jedoch nicht immer korrekt, da z.B. beim Ammoniumpuffer die Säure diejenige Komponente ist, die als Salz vorliegt, man hat dort ein Gemisch aus Base (Ammoniak) und Salz der Base.

Die meist benutzten Puffer sind 1:1 Puffergemische, bei denen dann pH = pK<sub>S</sub> ist. Die Pufferzone für Puffer ist allgemein ca. pH = pK<sub>S</sub> ± 1.

Beispiel: Der Essigsäure/Natriumacetat-Puffer ist wirksam im Bereich 3.75 < pH < 5.75, da der pK<sub>S</sub>-Wert der Essigsäure bei 4.75 liegt. Bei pH = 4.75 liegt demnach der Pufferpunkt, der Punkt der maximalen Pufferwirkung.

## Kohlenwasserstoffe

Die Organische Chemie ist die Chemie der Verbindungen des Kohlenstoffs mit Ausnahme der Oxide des Kohlenstoffs, der Carbide und der Kohlensäure und ihrer Salze. Durch die Fähigkeit eines Kohlenstoff-Atoms, Bindungen mit weiteren Kohlenstoff-Atomen oder anderen Elementen einzugehen und so lange, verzweigte oder unverzweigte Ketten zu bilden, kommt es zu einer großen Variation von Verbindungen. Die Anzahl der organischen Verbindungen lag 2008 bei ca. 19 Millionen, 2012 schon bei ca. 40 Millionen.

Hauptpartner des Kohlenstoffs in diesen Verbindungen ist der Wasserstoff. Da der Kohlenstoff vierwertig ist, kann er vier Wasserstoff-Atome binden. Es entsteht in diesem Falle Methan ( $\text{CH}_4$ ). Durch Ersatz eines Wasserstoff-Atoms durch ein zweites Kohlenstoff-Atom, welches wiederum mit Wasserstoff abgesättigt wird, kommt man zum Ethan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Bildet man eine Kette aus drei Kohlenstoffen erhält man das Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ). Zwei aufeinander folgende Verbindungen dieser Reihe unterscheiden sich durch das Vorhandensein einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe, man spricht von einer *homologen Reihe*. Die allgemeine Formel lautet  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .

Verbindungen dieser Summenformel, in denen nur Einfachbindungen vorliegen, werden **Alkane** genannt. Es ist sehr wichtig, die Namen der Alkane zu kennen, da sich aus dieser Stoffklasse die Namensgebung (Nomenklatur) aller Verbindungen der Organischen Chemie ableitet. Die ersten vier Substanzen (Methan bis Butan) führen Trivialnamen, zur Bezeichnung der weiteren Substanzen werden griechische/lateinische Zahlwörter verwendet und die Endung „-an“ angehängt.

Name	Anzahl C-Atome	Summenformel
<b>Methan</b>	1	$\text{CH}_4$
<b>Ethan</b>	2	$\text{C}_2\text{H}_6$
<b>Propan</b>	3	$\text{C}_3\text{H}_8$
<b>Butan</b>	4	$\text{C}_4\text{H}_{10}$
<b>Pentan</b>	5	$\text{C}_5\text{H}_{12}$
<b>Hexan</b>	6	$\text{C}_6\text{H}_{14}$
<b>Heptan</b>	7	$\text{C}_7\text{H}_{16}$
<b>Octan</b>	8	$\text{C}_8\text{H}_{18}$
<b>Nonan</b>	9	$\text{C}_9\text{H}_{20}$
<b>Decan</b>	10	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$

Alkane gehören zu den so genannten *gesättigten* Kohlenwasserstoffen. In diesen binden die Kohlenstoff-Atome die maximal mögliche Anzahl an Wasserstoff-Atomen. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe besitzen eine oder mehrere Mehrfachbindungen. In **Alkenen** liegt eine Doppelbindung vor, die Namen der Verbindungen dieser Stoffklasse enden auf „-en“.

Name	Anzahl C-Atome	Summenformel
<b>Ethen</b>	2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
<b>Propen</b>	3	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
<b>Buten</b>	4	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
<b>Penten</b>	5	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
<b>Hexen</b>	6	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>

Die allgemeine Summenformel der Alkene lautet C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>. Liegen mehrere Doppelbindungen vor, wird vor die Endung „-en“ die Vorsilbe „di“ (für zwei Doppelbindungen), „tri“ (für drei Doppelbindungen) etc. gestellt. Man erhält so **Alkadiene**, **Alkatriene** etc. In **Alkinen** liegt eine Dreifachbindung vor, die Endung dieser Verbindungen ist „-in“.

Liegt eine cyclische Struktur vor, bezeichnet man die Stoffklasse als **Cycloalkane**, **Cycloalkene**, **Cycloalkadiene** etc.

### Übung: Wie lautet die allgemeine Summenformel der Alkine, der Cycloalkane und der Cycloalkene?

Spaltet man aus den Alkanen ein Wasserstoff-Atom ab, kommt man zu den **Alkyl**-Gruppen der Summenformel C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-, diese enden auf „-yl“, z.B. Methyl (CH<sub>3</sub>-), Ethyl (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-) etc. Alkyl-Gruppen werden in den allgemeinen Strukturformeln oft mit einem „R“ gekennzeichnet.

Beim Aufstellen der Lewisstrukturen der Kohlenwasserstoffe, wie auch der anderen Organischen Verbindungen, ist immer folgendes zu beachten:

- Kohlenstoff ist vierbindig, ein Kohlenstoff-Atom darf nie mehr als vier Bindungen besitzen
- Wasserstoff ist einbindig, kann daher immer nur einen Bindungspartner haben
- Sauerstoff und Schwefel sind in Verbindungen meist zweibindig, Stickstoff geht meistens drei Bindungen ein

## Funktionelle Gruppen

Werden mehrere Alkyl-Gruppen aneinander gehängt, gelangt man zu den eben besprochenen gesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Abspaltung von Wasserstoff-Atomen führt zu (mehrfach) ungesättigten Verbindungen.

Werden nun Hetero-Atome wie z.B. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder den Halogenen in die Verbindungen eingebaut, so erhält man so genannte *funktionelle Gruppen*. Diese definiert dann die Stoffklasse, zu der die jeweilige Verbindung gehört. Ersetzt man in einem Alkan ein Wasserstoff-Atom durch eine OH-Gruppe, gelangt man zur Stoffklasse der Alkohole. Die allgemeine Strukturformel für Alkohole ist R-OH.

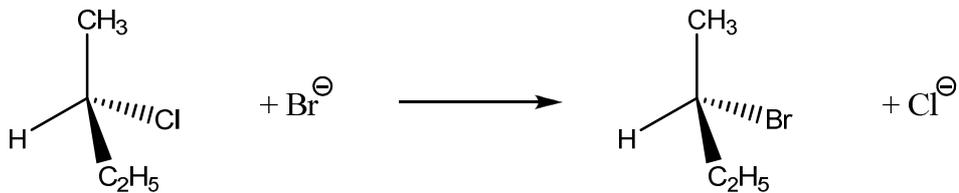
Stoffklasse	Allgemeine Struktur	Endung der Stoffklasse	Beispiel
<b>Alkohole</b>	R-OH	„-ol“	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (Ethanol)
<b>Ether</b>	R-O-R	-	CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub> (Dimethylether)
<b>Aldehyde</b>	R-CHO	„-al“	CH <sub>3</sub> CHO (Ethanal)
<b>Ketone</b>	R-C(O)-R	„-on“	CH <sub>3</sub> -C(O)-CH <sub>3</sub> (Propanon)
<b>Carbonsäuren</b>	R-COOH	-	CH <sub>3</sub> -COOH (Ethansäure)
<b>Ester</b>	R-COOR	-	CH <sub>3</sub> -COOCH <sub>3</sub> (Ethansäuremethylester)
<b>Amide</b>	R-C(O)-NH <sub>2</sub>	-	CH <sub>3</sub> -C(O)-NH <sub>2</sub> (Ethansäureamid)
<b>Cyanide/Nitrile</b>	R-C≡N	-	CH <sub>3</sub> -CN (Methylnitril)
<b>Thiole (Mercaptane)</b>	R-SH	-	CH <sub>3</sub> SH (Methylmercaptan)
<b>Thioether</b>	R-S-R	-	CH <sub>3</sub> -S-CH <sub>3</sub> (Dimethylthioether)
<b>primäre Amine</b>	R-NH <sub>2</sub>		
<b>sekundäre Amine</b>	R-NHR	-	CH <sub>3</sub> -NH-CH <sub>3</sub> (Dimethylamin)
<b>tertiäre Amine</b>	R-NR <sub>2</sub>		

## Reaktionstypen in der Organischen Chemie

Grundsätzlich lassen sich chemische Reaktionen in verschiedene Klassen aufteilen:

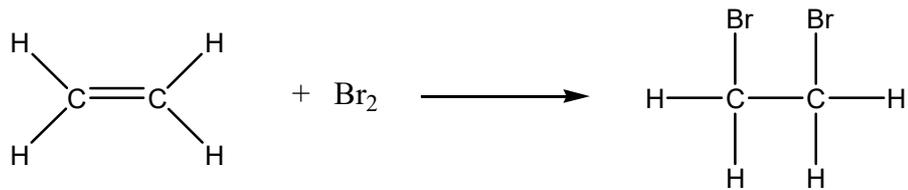
- Substitutionsreaktionen
  - Austausch eines Substituenten gegen einen anderen

Bsp.:



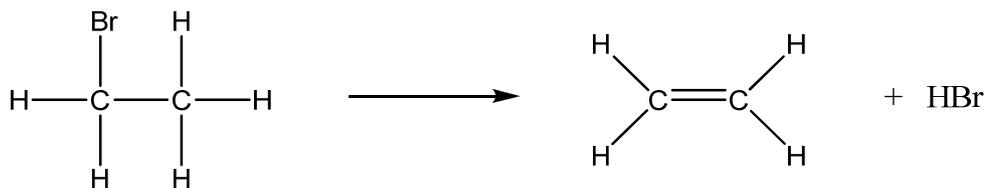
- Additionsreaktionen
  - Anlagerung von Substituenten an eine Mehrfachbindung

Bsp.:



- Eliminierungsreaktionen
  - Abspaltung eines Substituenten unter Ausbildung einer Mehrfachbindung

Bsp.:



- Umlagerungen
  - Verschieben von Bindungen und Substituenten

## Radikalische Substitution von Alkanen

Alkane sind sehr reaktionsträge. Sie besitzen keine funktionelle Gruppe und die Kohlenstoff-Wasserstoffbindung ist nur schwach polar. Bei Reaktionen in der organischen Chemie spielen oft Partialladungen eine Rolle. So können (partiell) positiv geladene Zentren von nucleophilen Teilchen angegriffen werden, Orte hoher Elektronendichte wie negativ geladene Atome oder Doppelbindungen von Elektrophilen. Nucleophile besitzen damit eine negative (Partial-) Ladung oder freie Elektronenpaare, Elektrophile sind oft (partiell) positiv geladen oder besitzen eine Elektronenpaarlücke (→ Lewis-Säuren).

Obwohl Alkane keine solchen reaktiven Zentren besitzen, gibt es dennoch eine für Alkane typische Reaktion, die *radikalische Substitution*. In der chemischen Literatur werden meist Kürzel für den Reaktionstyp verwendet. Dieser besteht aus einem „S“ (Substitution), „A“ (Additionsreaktion) oder einem „E“ (Eliminierung). Ein tiefgestellter Index dahinter zeigt an, ob es sich um eine elektrophile („E“), nucleophile („N“) oder eine radikalische Reaktion („R“) handelt. Für die radikalische Substitution schreibt man demnach kürzer einfach  $S_R$ .

Wie aus der Bezeichnung schon hervorgeht, spielen bei diesem Reaktionstyp Radikale eine wichtige Rolle. Radikale sind Stoffe mit mindestens einem halbbesetztem Orbital, sie besitzen ein oder mehrere ungepaarte Elektronen. Das einfachste Radikal ist demnach ein Wasserstoffatom. Auch molekularer Sauerstoff  $O_2$  ist ein (Di-)Radikal, wenn auch die allgemein gebräuchliche Schreibweise  $<O=O>$  dies nicht vermuten lässt.

Radikale sind eine sehr reaktive Spezies und für den menschlichen Organismus sehr schädlich. Weil sie so reaktiv sind, ist ihre Lebenszeit meist sehr kurz. Sie können unter anderem durch die homolytische Spaltung einer Atombindung entstehen. Eine homolytische Bindungsspaltung kann sowohl thermisch als auch photolytisch herbeigeführt werden.

Sind die gewünschten Radikale auf diese Weise nicht direkt zugänglich, werden so genannte Radikalstarter als Initiatoren verwendet. Dies sind Verbindungen, die durch Thermolyse oder Photolyse spaltbar sind, zu den wichtigsten Vertretern gehören AIBN (Azobisisobutyronitril) und DBPO (Dibenzoylperoxid).

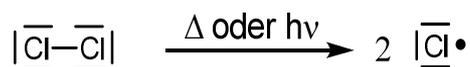
Radikale können auch durch Redoxprozesse entstehen, darauf soll hier aber nicht weiter eingegangen werden.

Eine Radikalreaktion kann in folgende Teilschritte eingeteilt werden: Kettenstart, Kettenwachstum und Kettenabbruch.

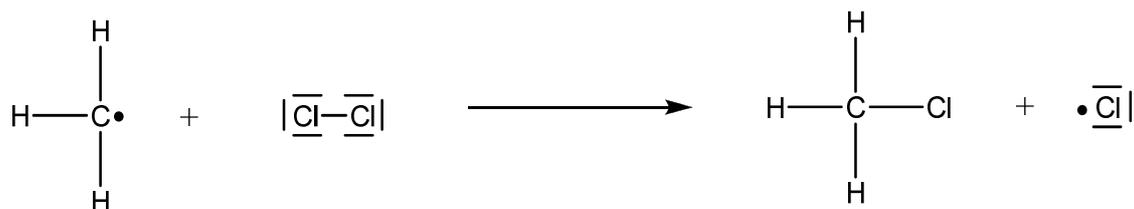
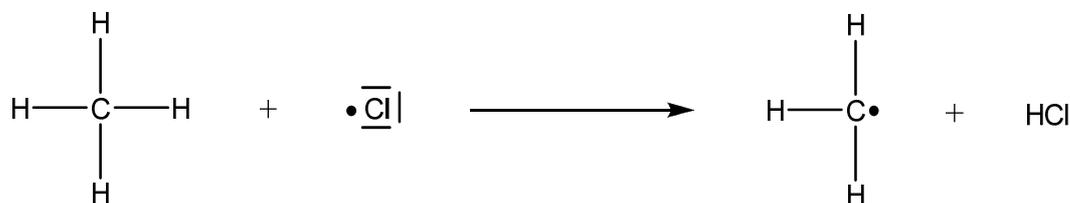
Im Folgenden soll hier die Reaktion von Methan und Chlor als Beispiel für eine radikalische Substitution gelten:

$$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$$

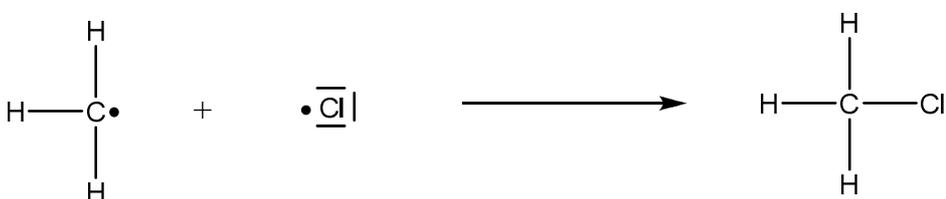
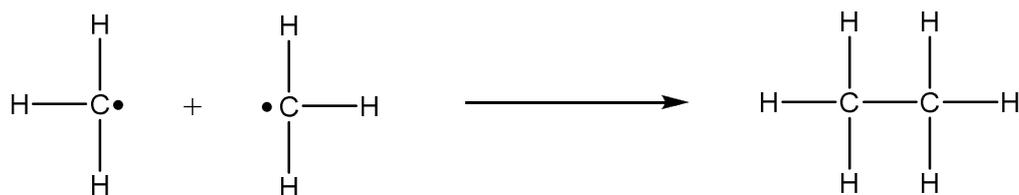
- Kettenstart



- Kettenwachstum



- Kettenabbruch



Bei der radikalischen Substitution kann es zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte kommen, im vorliegenden Beispiel zur Bildung von Ethan. Des Weiteren können auch mehrfach substituierte Kohlenwasserstoffe entstehen, wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CHCl}_3$ .

## Allgemeines über nucleophile Substitutionen

Während Alkane, wie schon beschrieben, recht reaktionsträge sind, reagieren substituierte Kohlenwasserstoffe sehr viel leichter. Eine typische Reaktion für substituierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Halogenalkane, ist die *nucleophile Substitution*.

In Alkanen liegen Bindungen vor, die allenfalls schwach polar sind. Kommt es zu einer Substitution eines der Wasserstoffatome gegen ein anderes Element, z.B. ein Halogenatom, so ist die neu gebildete Halogen-Kohlenstoff-Bindung im entstandenen Halogenalkan polarer als die bisherige Wasserstoff-Kohlenstoff-Bindung, zumindest bei den Halogenen Fluor und Chlor. Damit kommt es zur Ausbildung von Partiaalladungen. Da Fluor und Chlor stärker elektronegativer sind als der Kohlenstoff, trägt das Kohlenstoffatom nun eine positive Partiaalladung, es kann somit nun von einem Nucleophil angegriffen werden.

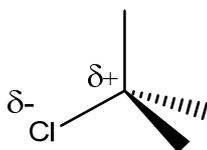


Abbildung 1: Chlormethan

Ein solches Nucleophil kann z.B. ein Bromid-Ion sein, welches bei der Reaktion mit dem Halogenalkan eine neue Bindung zum positiv polarisierten Kohlenstoff eingeht, während die Chlor-Kohlenstoff-Bindung gelöst wird.

Je nachdem, ob Bindungsknüpfung und Bindungsbruch konzertiert (gleichzeitig) erfolgen, oder nacheinander, unterscheidet man zwischen zwei Arten der nucleophilen Substitution, der nucleophilen Substitution 1. Ordnung ( $S_N1$ -Reaktion) und der der nucleophilen Substitution 2. Ordnung ( $S_N2$ -Reaktion). Hierbei ist zu beachten, dass bei einer nicht-konzertierten Reaktion natürlich zuerst der Bindungsbruch erfolgen muss, da der Kohlenstoff in keinem Fall fünfbändig sein kann.

Nachfolgend sollen nun die Unterschiede zwischen  $S_N1$ -Reaktionen und  $S_N2$ -Reaktionen aufgezeigt werden und erklärt werden, unter welchen Bedingungen eine dieser beiden Reaktionen bevorzugt wird.

## Nucleophile Substitution 1. Ordnung

$S_N1$ -Reaktionen verlaufen in zwei aufeinanderfolgenden Schritten ab. In einem ersten Schritt kommt es zum heterolytischen Bindungsbruch zwischen dem Halogenatom und dem Kohlenstoffatom, es bildet sich als Zwischenprodukt ein so genanntes *Carbeniumion* und ein Halogenid wird frei. Ein Carbeniumion ist eine Verbindung, die ein positiv geladenes dreibindiges Kohlenstoffatom besitzt.

### Schritt 1:

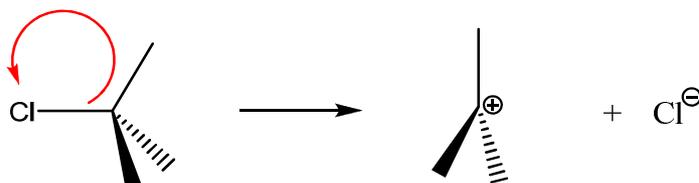


Abbildung 2: heterolytischer Bindungsbruch

Bei dem Bindungsbruch kommt es zu einer Umhybridisierung des Kohlenstoffatoms von  $sp^3$  zu  $sp^2$ . Damit ändert sich auch die Orbitalgeometrie, aus einer tetraedrischen Anordnung wird eine trigonal-planare Geometrie.

Das hat Auswirkungen auf den nucleophilen Angriff, da es für das Nucleophil nun zwei Angriffspunkte gibt, und somit zwei Enantiomere entstehen können. Rein statistisch gesehen entsteht ein 1:1-Gemisch beider Enantiomere, ein solches Gemisch nennt man *Racemat*.

### Schritt 2:

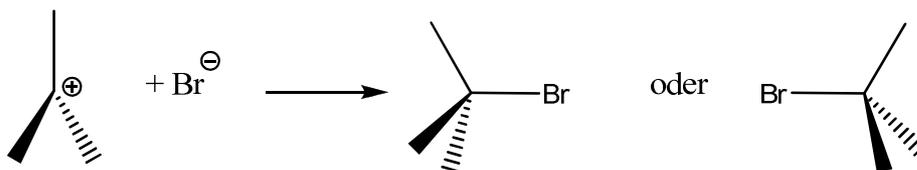


Abbildung 3: nucleophiler Angriff des Bromid-Ions

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist Schritt 1, der Bindungsbruch. Die Geschwindigkeit dieser Teilreaktion hängt nur von der Konzentration des Eduktes, des Halogenalkans, ab. Damit handelt es sich um eine Reaktion 1. Ordnung und die gesamte Reaktion wird als  $S_N1$ -Reaktion bezeichnet.

## Nucleophile Substitution 2. Ordnung

$S_N2$ -Reaktionen verlaufen konzertiert. Bindungsbruch und Bindungsknüpfung erfolgen gleichzeitig. Im Unterschied zur  $S_N1$ -Reaktion kommt es nicht zur Ausbildung eines Zwischenproduktes, sondern es wird ein Übergangszustand durchlaufen, in welchem das Kohlenstoffatom fünffach koordiniert ist.

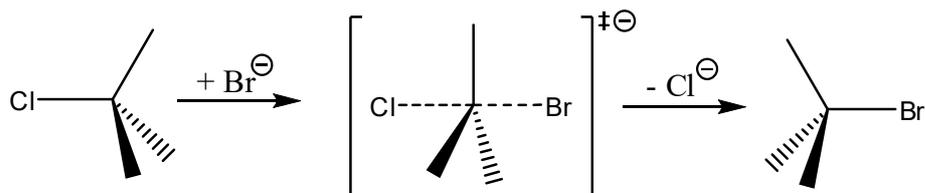


Abbildung 4: konzertierte  $S_N2$ -Reaktion

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von der Konzentration des Halogenalkans und der Konzentration des Nucleophils abhängig, es handelt sich um eine Reaktion 2. Ordnung.

Ein weiterer Unterschied zur  $S_N1$ -Reaktion fällt auf, wenn man die Stereochemie betrachtet. Da der Angriff des Nucleophils nur von der der Abgangsgruppe gegenüber liegenden Seite erfolgen kann, kommt es hier (gleiche Priorität von Abgangsgruppe und Nucleophil vorausgesetzt) zu einer *Inversion der Konfiguration*.

Der Unterschied beider Reaktionstypen schlägt sich auch in den jeweiligen Energieprofilen der Reaktionen nieder. Während der Übergangszustand (ÜZ) bei der  $S_N2$ -Reaktion auf einem Energiemaximum liegt, liegt das Zwischenprodukt in einem lokalen Energieminimum, darin zeigt sich die relative Stabilität des Carbeniumions.

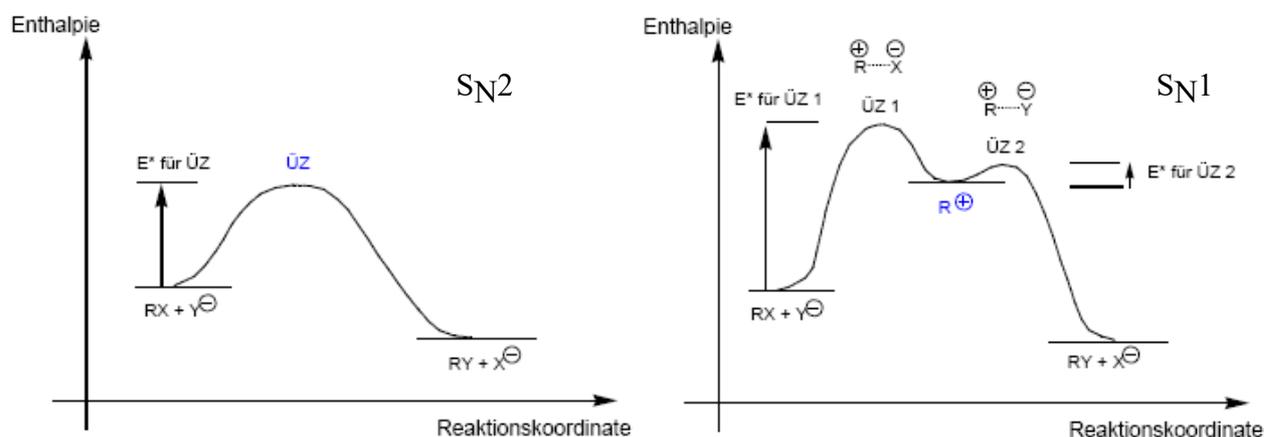


Abbildung 5: Energieprofile von  $S_N2$ -Reaktion und  $S_N1$ -Reaktion

## Substitution 1. oder 2. Ordnung?

Ob eine Reaktion nach einem  $S_N1$ - oder  $S_N2$ -Mechanismus abläuft, hängt von verschiedenen Faktoren ab.

- Verläuft eine Reaktion nach dem  $S_N1$ -Mechanismus, so entsteht ein Carbeniumion als Zwischenprodukt. Dieses Carbeniumion ist um so stabiler, je mehr Alkyl-Reste an dem positiv geladenen Kohlenstoffatom hängen, da diese einen +I-Effekt ausüben und somit die positive Ladung vermindern. Außerdem wird das Carbeniumion durch polare Lösungsmittel stabilisiert.
  - Alkyl-Reste und polare Lösungsmittel fördern die  $S_N1$ -Reaktion
  - Wasserstoff-Atome am zentralen Kohlenstoffatom fördern eine  $S_N2$ -Reaktion
- Voluminöse Reste am Kohlenstoffatom hindern wegen der tetraedrischen Anordnung die Annäherung des Nucleophils. Bei einer trigonal-planaren Anordnung kann eine Annäherung leichter erfolgen.
  - voluminöse Reste fördern die  $S_N1$ -Reaktion

**Übung: Nenne jeweils zwei Chloralkane, die nach  $S_N1$ -Mechanismus bzw.  $S_N2$ -Mechanismus reagieren!**

Abschließend soll noch eine weitere Form der Substitution besprochen werden, welche als  $S_Ni$ -Reaktion bezeichnet wird.

Bei einer solchen Reaktion kommt es zu einer *Retention der Konfiguration*, also einer Konfigurationserhaltung. Es handelt sich um eine „innere“ Substitution, die Eintrittsgruppe greift von der gleichen Seite her an, an der die Abgangsgruppe das Molekül verlässt. Das Produkt besitzt dann wieder die gleiche Konfiguration wie das Edukt (wieder gleiche Priorität von Abgangsgruppe und Nucleophil vorausgesetzt).

**Beispiel:**

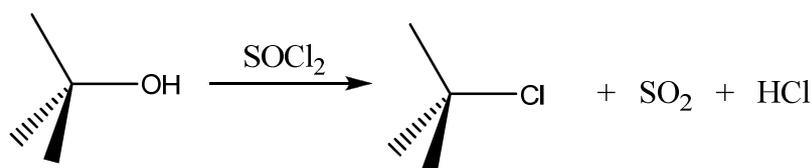


Abbildung 6: Ersatz von OH durch Cl mit Hilfe von Thionylchlorid

## Allgemeines über Eliminierungen

Bei Eliminierungsreaktionen organischer Verbindungen werden aus einem Molekül zwei Atome oder Gruppen abgespalten, ohne dass sie, wie bei der Substitution, durch andere Atome oder andere Gruppen ersetzt werden. Dadurch entsteht eine Mehrfachbindung.

Bei den meisten Eliminierungen sind die Atome oder Gruppen, die abgespalten werden, an benachbarte Kohlenstoff-Atome gebunden. Nehmen wir als Beispiel die Abspaltung von Bromwasserstoff (H-Br). Das Kohlenstoff-Atom, das als Abgangsgruppe das Bromid-Ion verliert, wird als Kohlenstoff-Atom 1 oder  $\alpha$ -Kohlenstoffatom bezeichnet, das Kohlenstoff-Atom, von dem dann das Proton abgespalten wird, als Kohlenstoff-Atom 2 oder  $\beta$ -Kohlenstoffatom. Daher spricht man bei diesem Vorgang von einer 1,2-Eliminierung bzw. einer  $\beta$ -Eliminierung.

Verbreitete Eliminierungsreaktionen sind die Abspaltung von Halogenwasserstoff oder die Dehydratisierung (Abspaltung von Wasser).

Der Ablauf einer 1,2-Eliminierung kann durch drei verschiedene Mechanismen beschrieben werden. Welcher davon der zutreffende ist, hängt u.a. von den austretenden Gruppen, dem Lösungsmittel oder der Anwesenheit von Protonen bzw. Basen ab. Wie bei der nucleophilen Substitution sollte man sich auch hier darüber im Klaren sein, dass es nicht immer eine präzise Abgrenzung der einzelnen Mechanismen voneinander gibt, sondern auch Mischformen vorliegen können.

Nachfolgend sollen die drei Mechanismen am allgemeinen Beispiel der Abspaltung der Gruppe H-Y diskutiert werden.

### E1-Mechanismus

Beim E1-Mechanismus wird im ersten Schritt durch einen heterolytischen Bindungsbruch die Gruppe Y abgespalten, es kommt zur Bildung eines Carbeniumions. Dieser Schritt läuft langsam ab, ist demnach geschwindigkeitsbestimmend, die Reaktionsgeschwindigkeit hängt alleine von der Konzentration des Substrates ab. In der nachfolgenden zweiten schnellen Teilreaktion wird dann das Proton abgespalten, es entsteht das entsprechende Alken.

Der erste Teilschritt dieser Reaktion ist identisch mit der ersten Teilreaktion bei einer  $S_N1$ -Reaktion. Substitution und Eliminierung sind demnach Konkurrenzreaktionen, der weitere Reaktionsverlauf hängt von den konkreten Reaktionsbedingungen ab, dies soll hier jedoch nicht weiter erörtert werden.

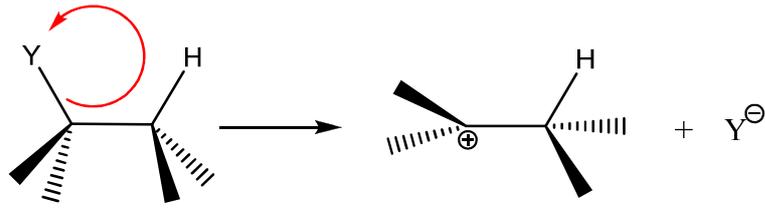


Abbildung 7: heterolytischer Bindungsbruch analog der  $S_N1$ -Reaktion

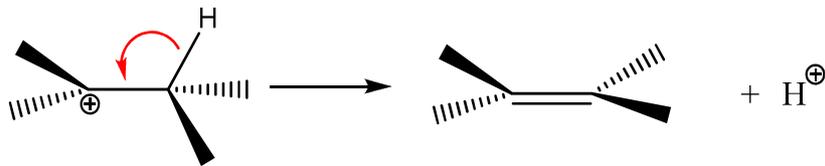


Abbildung 8: Abspaltung eines Protons unter Ausbildung des Alkens

## E1cb-Mechanismus

Unter dem Einfluss starker Basen, wie z.B. Ethanolat, kann es zu einem Mechanismus kommen, bei dem zuerst durch Abspaltung eines Protons ein Carbanion als Zwischenprodukt gebildet wird. Erst dann wird die Abgangsgruppe Y abgespalten. Es entsteht demnach zuerst die konjugierte Base des Eduktes. Der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist wiederum die Abspaltung von Y. Die Geschwindigkeit dieses Reaktionsschrittes ist nur von der Konzentration des Carbanions abhängig, es handelt sich demnach um eine Reaktion 1. Ordnung.

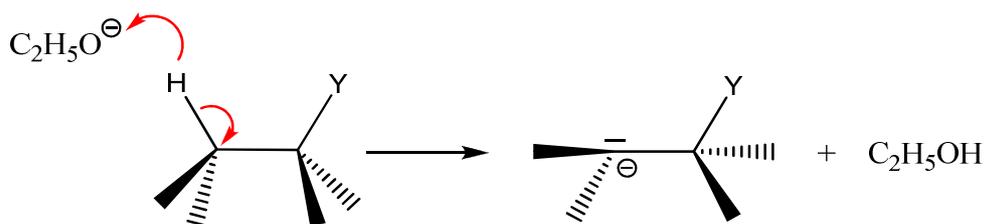


Abbildung 9: Abspaltung eines Protons mit Hilfe einer starken Base

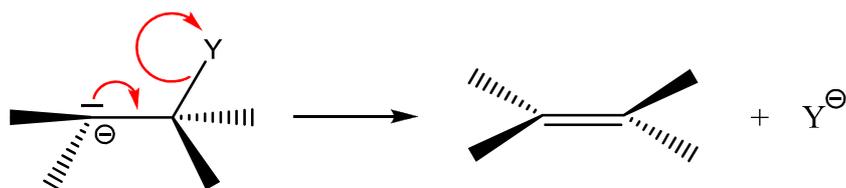
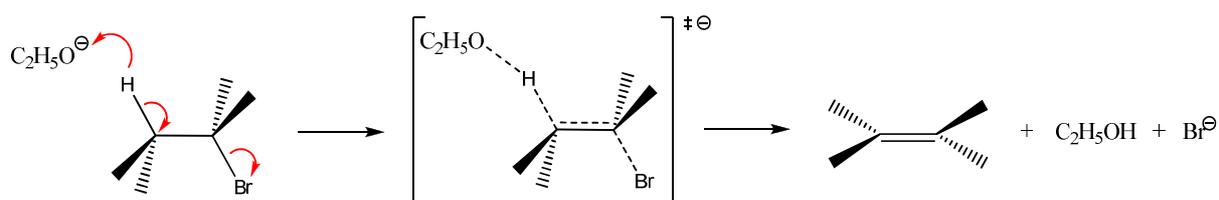


Abbildung 20: Bildung des Alkens

## E2-Mechanismus

Der E2-Mechanismus ist der mit Abstand am häufigsten auftretende Mechanismus. Es handelt sich dabei um eine bimolekulare Reaktion, bei der das Proton und die Abgangsgruppe Y gleichzeitig abgespalten werden. Der E2-Mechanismus ähnelt damit dem S<sub>N</sub>2-Mechanismus, auch hier wird nur ein Übergangszustand durchlaufen. Im Gegensatz zur E1- und E1cb-Reaktion wird kein Zwischenprodukt gebildet.

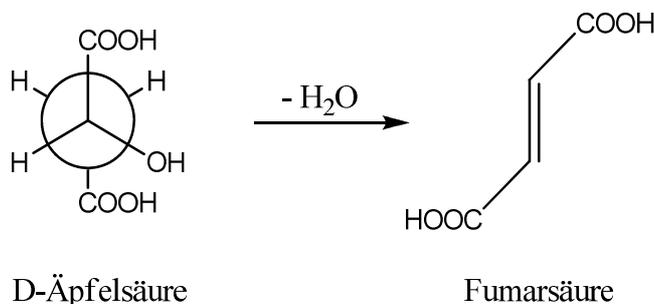


**Abbildung 31: Konzertierte Abspaltung von Proton und Bromid unter Ausbildung der Doppelbindung**

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt sowohl von der Konzentration des Ausgangsstoffes als auch von der Konzentration der Base ab, man erhält demnach ein Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung. Ist die Basenkonzentration sehr viel größer als die Konzentration des Halogenalkans, so ändert sie sich nur unwesentlich, man spricht dann von Reaktionen „pseudo-1. Ordnung“. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann nur noch von der Konzentration des Halogenalkans abhängig.

Durch Drehung um die C-C-Einfachbindung nimmt das Molekül verschiedene Konformationen ein. Aus sterischen Gründen kommt es in den meisten Fällen zur Abspaltung der beiden Gruppen wenn sich diese gegenüber liegen (so genannte „anti-Eliminierung“).

Je nach Molekül können aus verschiedenen Konformationen unterschiedliche Produkte entstehen.



**Abbildung 12: Eliminierung von Wasser aus der antiperiplanaren Anordnung**

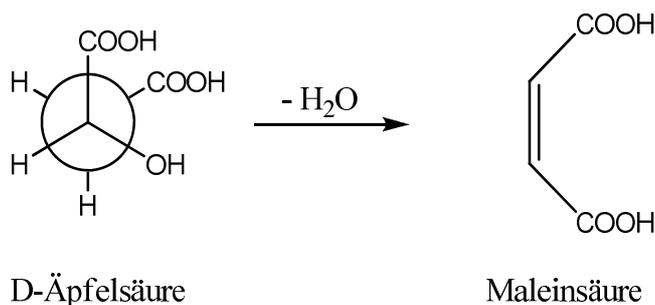


Abbildung 13: Eliminierung von Wasser aus der gauche-Anordnung

## Orientierung bei Eliminierungen

Findet eine 1,2-Eliminierung von HBr aus 2-Brombutan statt, so stehen mehrere H-Atome für die Abspaltung zur Verfügung. Es sind zwei mögliche Produkte denkbar, 1-Buten und 2-Buten.

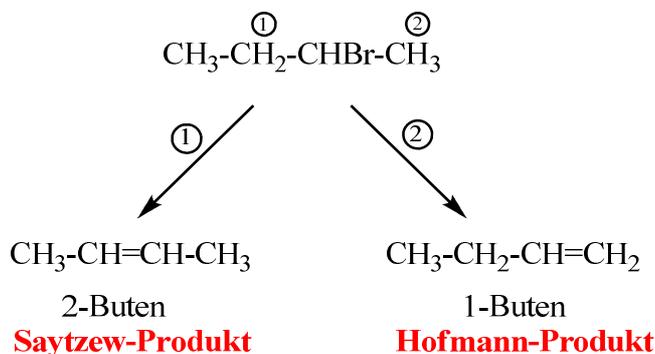


Abbildung 44: 1,2-Eliminierung von HBr aus 2-Brombutan

Vergleicht man die beiden denkbaren Produkte, so sieht man, dass im 2-Buten zwei Alkylreste und zwei Wasserstoffatome an den an der Doppelbindung beteiligten C-Atomen hängen, im 1-Buten sind es ein Alkylrest sowie drei Wasserstoffatome. Die Doppelbindung in 2-Buten ist damit höher substituiert.

Sind bei einer 1,2-Eliminierung zwei Produkte denkbar, so nennt man das Produkt mit der höher substituierten Doppelbindung *Saytzev-Produkt*, das andere Produkt mit der geringer substituierten Doppelbindung wird *Hofmann-Produkt* genannt.

Das Saytzev-Produkt ist das thermodynamisch stabilere Produkt, es entsteht daher bevorzugt. Im obigen Beispiel kommt es in etwa zu einer Verteilung der Produkte von 80:20 (2-Buten:1-Buten).

Hofmann-Produkte entstehen bevorzugt bei Eliminierungsreaktionen von Ammoniumsalzen.

## Allgemeines über Additionen

Kohlenstoff-Atome, die eine Doppelbindung ausbilden sind  $sp^2$ -hybridisiert. Damit liegen im Ethen sämtliche Atome und auch die  $\sigma$ -Bindungen in einer Ebene. Die p-Orbitale der beiden Kohlenstoff-Atome, zwischen denen die  $\pi$ -Bindung ausgebildet wird, stehen senkrecht auf dieser Ebene.



Abbildung 15: Ethen

Die Elektronendichte der  $\pi$ -Bindung liegt außerhalb der Molekülebene und ist daher ein geeigneter Angriffsort für elektrophile Teilchen. Kommt es zu einem solchen Angriff, werden zwei Gruppen an die beiden C-Atome der Doppelbindung addiert. Ein typisches Beispiel ist die Addition von molekularem Brom oder Halogenwasserstoff an Alkene.

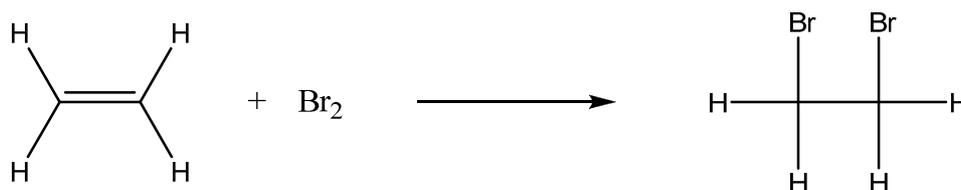


Abbildung 16: elektrophile Addition von Brom an Ethen unter Bildung von 1,2-Dibromethan

## Addition von symmetrischen Molekülen

Bei der Addition von Brom liegt ein zweistufiger Mechanismus vor. Bei der Annäherung des Brom-Moleküls an die Doppelbindung des Alkens kommt es in einem ersten Schritt im unpolaren Brom-Molekül zu einer Ladungsverschiebung. Die Bindungselektronen im Brom-Molekül werden durch die Abstoßung mit den  $\pi$ -Elektronen etwas mehr zu dem Brom-Atom hin verschoben, das etwas weiter von den  $\pi$ -Elektronen entfernt ist. Es bilden sich Partialladungen aus (es entsteht ein so genannter  $\pi$ -Komplex). Dies verstärkt den Effekt, da das partiell positiv geladene Brom-Atom nun von dem Ort hoher Elektronendichte (der  $\pi$ -Bindung) angezogen wird, während das andere partiell negativ geladene Brom-Atom mitsamt dem Bindungselektronenpaar nun noch stärker abgestoßen wird. Schließlich kommt es zu einem heterolytischer Bindungsbruch, es entsteht ein Bromid-Ion und ein Brom-Kation.

Das entstandene Brom-Kation ist das Elektrophil, welches dann die  $\pi$ -Bindung angreift, worauf es zur Ausbildung eines cyclischen Bromonium-Ions kommt.

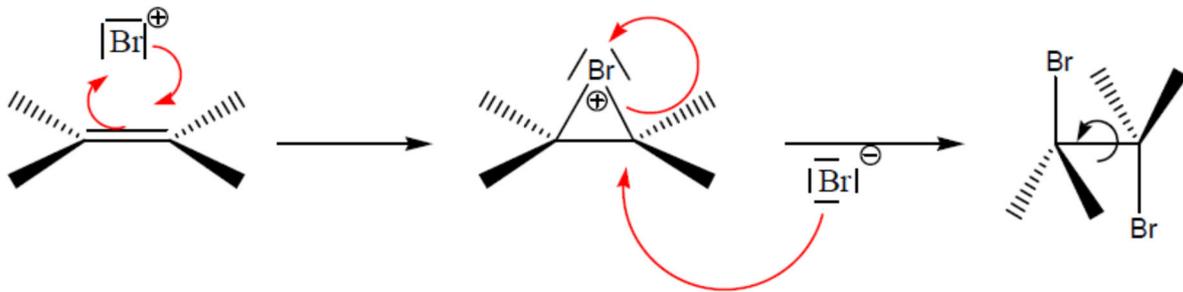


Abbildung 17: Mechanismus der elektrophilen Addition eines Brom-Moleküls

Durch den Dreiring ist diese Seite dann für das Bromid-Ion unzugänglich, daher erfolgt der zweite Angriff von der gegenüberliegenden Seite. Man spricht deshalb von einer „*trans-Addition*“. Da es beim entstandenen 1,2-Dibromethan zu einer Rotation um die Einfachbindung zwischen den Kohlenstoff-Atomen kommt, werden die beiden addierten Brom-Atome jedoch auch zeitweilig direkt nebeneinander vorliegen. Die energieärmste Konformation ist jedoch diejenige, bei der die Brom-Atome antiperiplanar stehen.

Der Mechanismus der *trans*-Addition wird dann sichtbar, wenn sich verschiedene Substituenten an der Doppelbindung befinden. Ein typisches Beispiel ist die Addition von Brom an die beiden Diastereomere Fumarsäure und Maleinsäure.

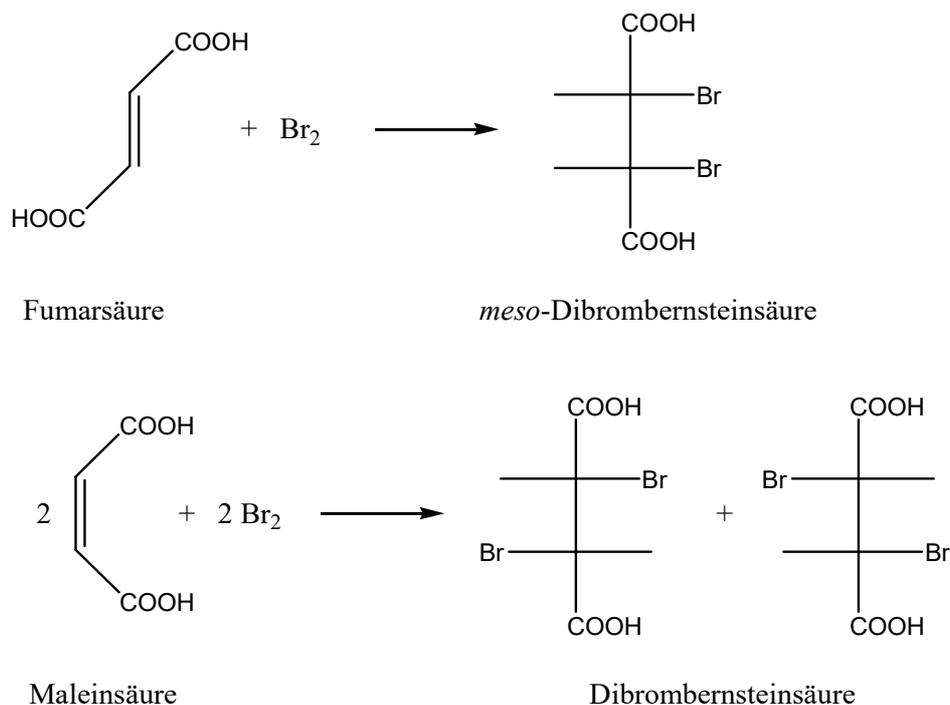


Abbildung 58: Addition von Brom an Fumarsäure und Maleinsäure

Ein weiterer Beweis für die *trans*-Addition: Wird die Drehung verhindert, z.B. bei cyclischen Alkenen, so entsteht das nur entsprechende *trans*-Produkt.

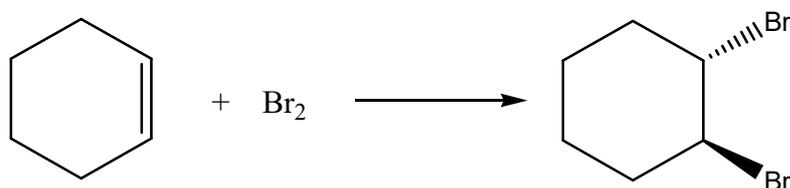


Abbildung 69: Addition von Brom an Cyclohexen

## Addition von unsymmetrischen Molekülen

Bei der Addition von Bromwasserstoff kommt prinzipiell der gleiche Mechanismus zum tragen. Das Bromwasserstoff-Molekül ist polar, bei Annäherung an die Doppelbindung wird das Molekül noch stärker polarisiert, bis der heterolytische Bindungsbruch das Molekül in ein Proton und ein Bromid-Ion spaltet. Das angreifende Elektrophil ist hier das Proton, welches in einem ersten Schritt an die Doppelbindung addiert wird. Im Gegensatz zum Brom-Atom ist ein Wasserstoff-Atom sehr klein, zum anderen kann sich kein Dreiring bilden, da ein Wasserstoff-Atom immer nur maximal eine Bindung eingehen kann. Der folgende Angriff des Bromid-Ions auf das nun positiv geladene zweite Kohlenstoff-Atom kann daher von beiden Seiten stattfinden.

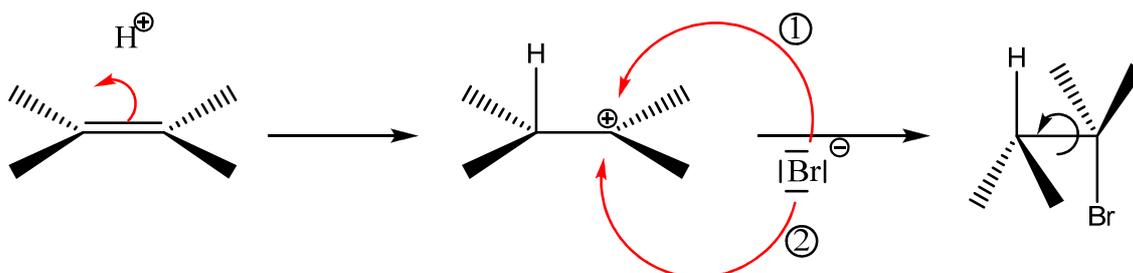


Abbildung 20: Mechanismus der elektrophilen Addition eines HBr-Moleküls

Addiert man Bromwasserstoff an unsymmetrische Alkene, wie z.B. Propen, so sind zwei mögliche Produkte denkbar: 1-Brompropan und 2-Brompropan. Hier greift nun die *Regel von Markownikoff*: Das Bromid-Ion bzw. allgemein der negativere Teil des Additionsreagenz wird an das höher substituierte Kohlenstoff-Atom der Doppelbindung angelagert.

Das bedeutet für die Addition von Halogenwasserstoff, dass das Proton sich an das Kohlenstoff-Atom anlagert, an dem sich mehr Wasserstoff-Atome befinden. Der Grund ist, dass im ersten Schritt der Anlagerung des Protons das stabilere Carbeniumion entsteht.

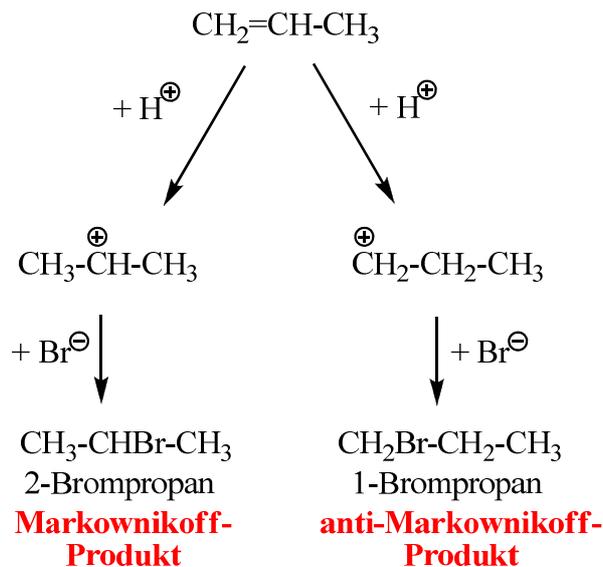


Abbildung 27: Addition von HBr an Propen

Eine Addition entgegen der Regel von Markownikoff findet sich z.B. bei der Hydroborierung oder bei enzymatischen Reaktionen.

## Hydroxylierung

Bei Verwendung von bestimmten Reagenzien ist es auch möglich, eine *cis*-Addition durchzuführen. Dies ist z.B. bei der Einführung zweier OH-Gruppen mittels Osmiumtetroxid oder Permanganat der Fall, der so genannten *Hydroxylierung*.

Der Grund hierfür ist darin zu sehen, dass sich zuerst ein cyclischer Ester bildet. Durch Hydrolyse werden dann die Metall-Sauerstoff-Bindungen gespalten und nicht die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung, ein Angriff von der anderen Seite ist damit nicht möglich.

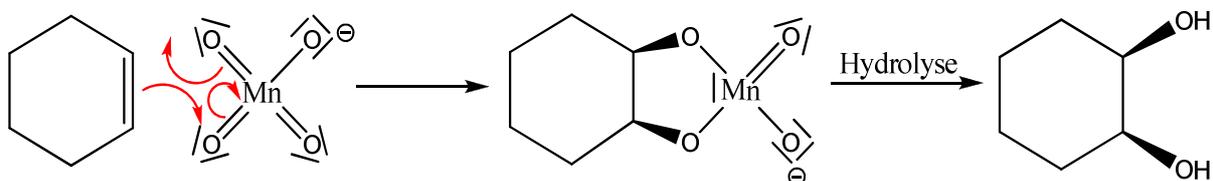


Abbildung 22: Hydroxylierung mittels Permanganat

Eine weitere Möglichkeit für eine *cis*-Addition ist die Hydrierung (Anlagerung von Wasserstoff) mit Hilfe geeigneter Metall-Katalysatoren wie Platin, Palladium oder Nickel. Dabei adsorbiert der Wasserstoff an der Metall-Oberfläche, bei der Annäherung des Alkens an den Katalysator lagern sich dann die Wasserstoff-Atome von der gleichen Seite an die Doppelbindung des Alkens an.

## Der aromatische Zustand

Definition Aromatizität: Ebene Ringsysteme mit  $(4n + 2)$   $\pi$ -Elektronen und einem ringförmig geschlossenen delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem bezeichnet man als **aromatisch**.

Aromatische Systeme zeichnen sich durch eine besondere Stabilität aus, welche auf das Vorhandensein mehrerer Resonanzstrukturen zurückzuführen ist, welche auch als mesomere Grenzstrukturen bezeichnet werden.

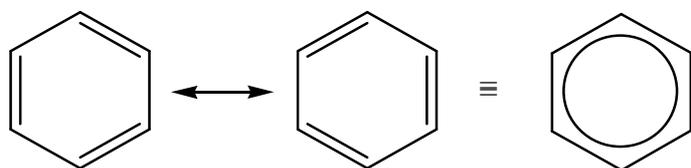
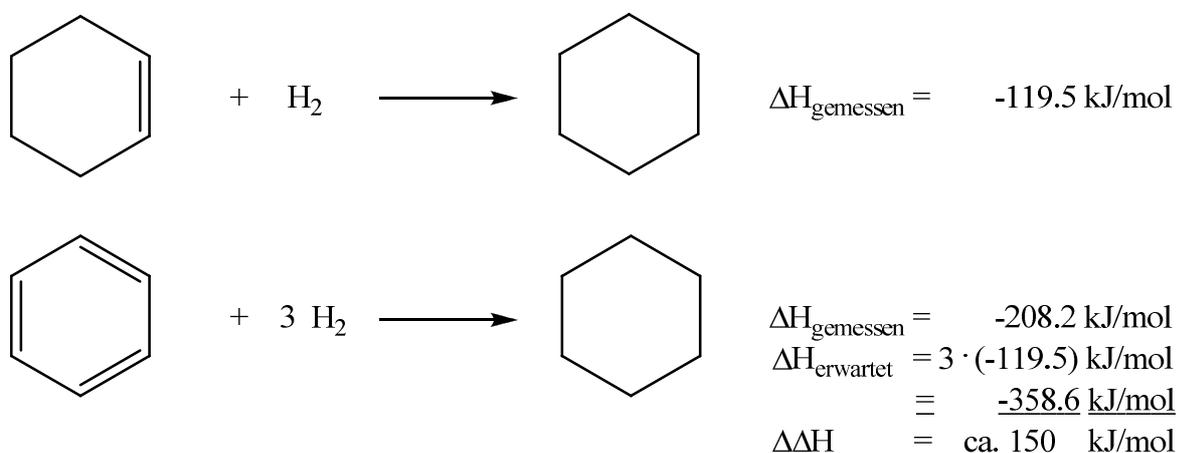


Abbildung 23: mesomere Grenzstrukturen

Es ist sehr wichtig, sich klarzumachen, dass keine der mesomeren Grenzstrukturen den wirklichen Zustand darstellt und die Elektronenverteilung auch nicht zwischen den mesomeren Strukturen hin und her wechselt. Die wirkliche Elektronenverteilung ergibt sich aus der Kombination sämtlicher möglicher mesomere Grenzstrukturen, welche ggf. auch unterschiedlich gewichtet werden.

Aufgrund seiner mesomeren Grenzstrukturen ist Benzol energieärmer als man dies für ein hypothetisches „Cyclohexatrien“ erwarten würde. Dies lässt sich durch den Vergleich der Hydrierungswärmen belegen.



Den Energiegewinn, den man erhält, bezeichnet man als „Resonanzenergie“.

Diese Stabilisierung führt dazu, dass aromatische Verbindungen nicht mehr die typischen Eigenschaften zeigen, die für Verbindungen mit Mehrfachbindungen charakteristisch sind. So kommt es bei aromatischen Verbindungen nicht zu Additionsreaktionen wie bei den Alkenen, sondern es werden Substitutionen durchgeführt, bei denen die Wasserstoff-Atome des aromatischen Systems durch andere Atome oder Moleküle ersetzt werden. Dabei bleibt der aromatische Zustand der Verbindung erhalten, welcher bei einer Addition zerstört werden würde.

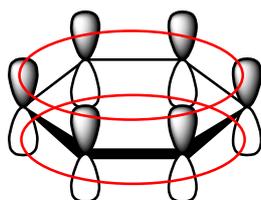


Abbildung 24: Benzol

Wie bei den Alkenen liegt die Elektronendichte der  $\pi$ -Bindung außerhalb der Molekülebene und ist so ein geeigneter Angriffsort für elektrophile Teilchen. Daher wird die Substitution genauer als „elektrophile Substitution am Aromaten ( $S_{EAr}$ )“ bezeichnet.

### Die elektrophile Substitution am Aromaten

Der Mechanismus der Substitution kann als Additions-Eliminations-Mechanismus aufgefasst werden.

Dabei erfolgt in einem ersten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Anlagerung des Elektrophils an das aromatische System, welches dabei seinen aromatischen Zustand verliert. Es entsteht ein so genannter „ $\sigma$ -Komplex“. Von diesem  $\sigma$ -Komplex lassen sich mehrere mesomere Grenzstrukturen formulieren.

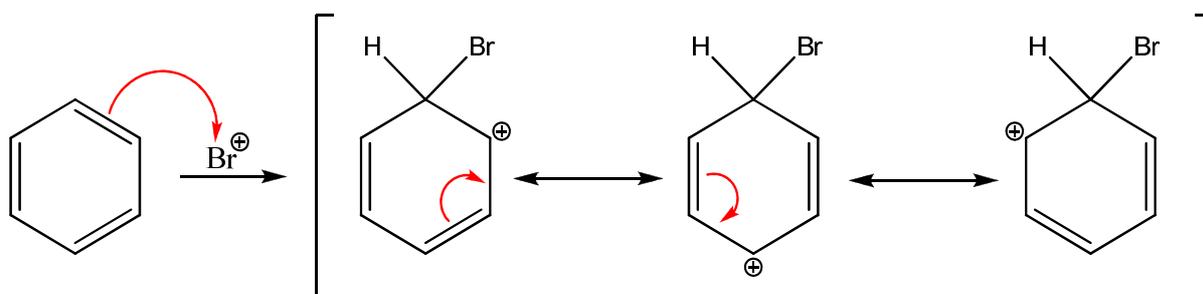


Abbildung 25: Bildung eines  $\sigma$ -Komplexes

Zur Wiederherstellung der Aromatizität wird nun in einem zweiten, schnellen Reaktionsschritt ein Proton abgespalten.

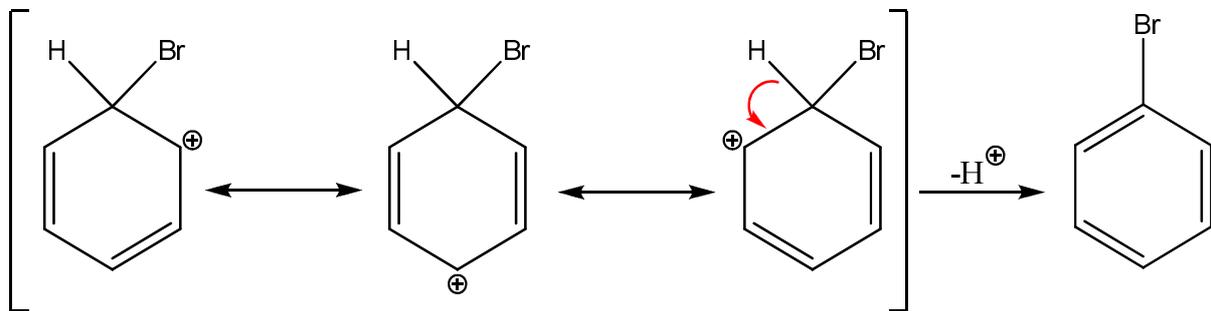


Abbildung 26: Abspaltung des Protons

Beispiele für die elektrophile Substitution am Aromaten sind die

- Halogenierung
- Nitrierung
- Sulfonierung
- Friedel-Crafts-Alkylierung
- Friedel-Crafts-Acylierung

Bei den letztgenannten Friedel-Crafts-Reaktionen wird ein so genannter Friedel-Crafts-Katalysator verwendet. Dabei handelt es sich um eine Lewis-Säure, also eine Verbindung mit einer Elektronenpaarlücke.

Der Friedel-Crafts-Katalysator hilft bei der Entstehung des elektrophilen Teilchens und beschleunigt so die Reaktion. Dabei wird bei der Friedel-Crafts-Alkylierung das eingesetzte Halogenalkan durch den Katalysator heterolytisch gespalten.

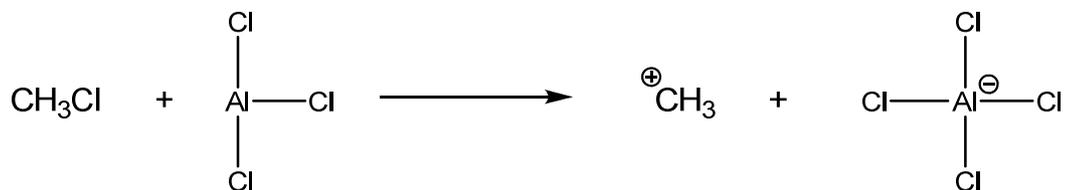


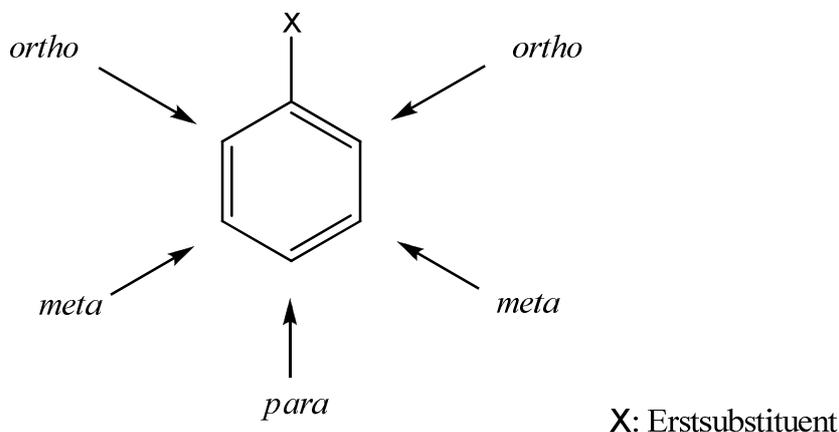
Abbildung 27: Wirkung des Friedel-Craft-Katalysators

Bei der Friedel-Crafts-Acylierung wird entsprechend ein Carbonsäurechlorid eingesetzt.

## Zweitsubstitution am Aromaten

Wird ein substituiertes Benzolmolekül nochmals substituiert, so gibt es prinzipiell drei Möglichkeiten, an welchen Stellen der Zweitsubstituent angelagert werden kann.

Diese Positionen werden mit *ortho*, *meta* und *para* bezeichnet.



**Abbildung 28: die drei möglichen Positionen der Zweitsubstitution**

Die Position der Zweitsubstitution ist von der Art des Erstsubstituenten abhängig. Dieser kann auf zwei Arten Einfluss auf die Position der Zweitsubstitution ausüben, über den induktiven Effekt (I-Effekt) und über den mesomeren Effekt (M-Effekt).

Beim **induktiven Effekt** kommt es zu einer Erhöhung (+I-Effekt) oder einer Verringerung der Elektronendichte (-I-Effekt) im Ring. Der induktive Effekt kommt zustande durch den Unterschied der Elektronegativität des Atoms des Erstsubstituenten, das an den Ring gebunden ist und der Elektronegativität des Kohlenstoffatoms im Ring.

Der **mesomere Effekt** findet sich bei Erstsubstituenten, die in der Lage sind, dem Ring ein Elektronenpaar zur Verfügung zu stellen (+M-Effekt) oder die ein Elektronenpaar aus dem Ring zu sich ziehen (-M-Effekt).

Beide Effekte dirigieren den Zweitsubstituenten in bestimmte Positionen, wobei es grundsätzlich nur zwei Möglichkeiten der Anlagerung gibt:

- *ortho* und *para*
- *meta*

Dabei findet man folgende Beziehungen:

- +I-Effekt und +M-Effekt dirigieren in *ortho*- und *para*-Position
- -I-Effekt und -M-Effekt dirigieren in *meta*-Position

Dabei wirkt der mesomere Effekt meistens stärker als der induktive Effekt.

## Der +I-Effekt

Der +I-Effekt erhöht die Elektronendichte am Ring, damit wird die Reaktivität des Aromaten, im Vergleich zum reaktionsträgen Benzol, gesteigert, da ein elektrophiles Teilchen nun noch stärker angezogen wird.

An welche Position der Angriff dirigiert wird, soll am Beispiel des Toluols demonstriert werden, indem die  $\sigma$ -Komplexe für den jeweiligen Angriff auf die drei möglichen Positionen aufgestellt werden.

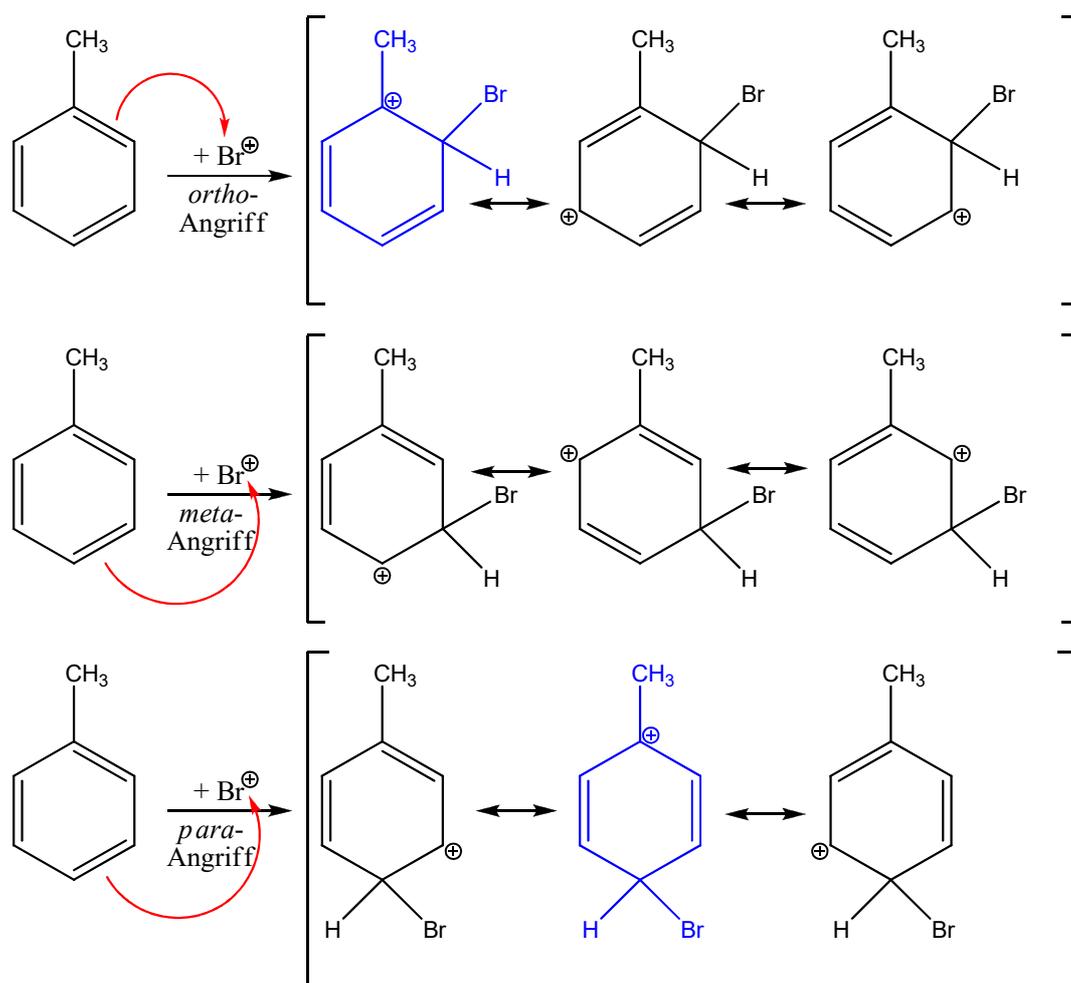


Abbildung 29:  $\sigma$ -Komplexe bei der Substitution am Toluol

Wie man sieht, gibt es beim Angriff in *ortho*- und *para*-Position jeweils eine mesomere Grenzstruktur, bei der die positive Ladung in Nachbarschaft zur Methylgruppe steht. Diese mesomere Grenzstruktur liegt gegenüber den anderen Grenzstrukturen energetisch auf einem niedrigeren Niveau, da die positive Ladung durch den Elektronenschub der Methylgruppe verringert werden kann. Damit sind die entsprechenden  $\sigma$ -Komplexe des Angriffs in *ortho*- und *para*-Position stabiler und die Anlagerung des Substituenten erfolgt dort.

Der -I-Effekt

Der -I-Effekt verringert die Elektronendichte am Ring, die Reaktivität des Aromaten sinkt im Vergleich zum Benzol noch weiter ab.

Als Beispiel für den -I-Effekt soll hier die Ammoniumgruppe genommen werden.

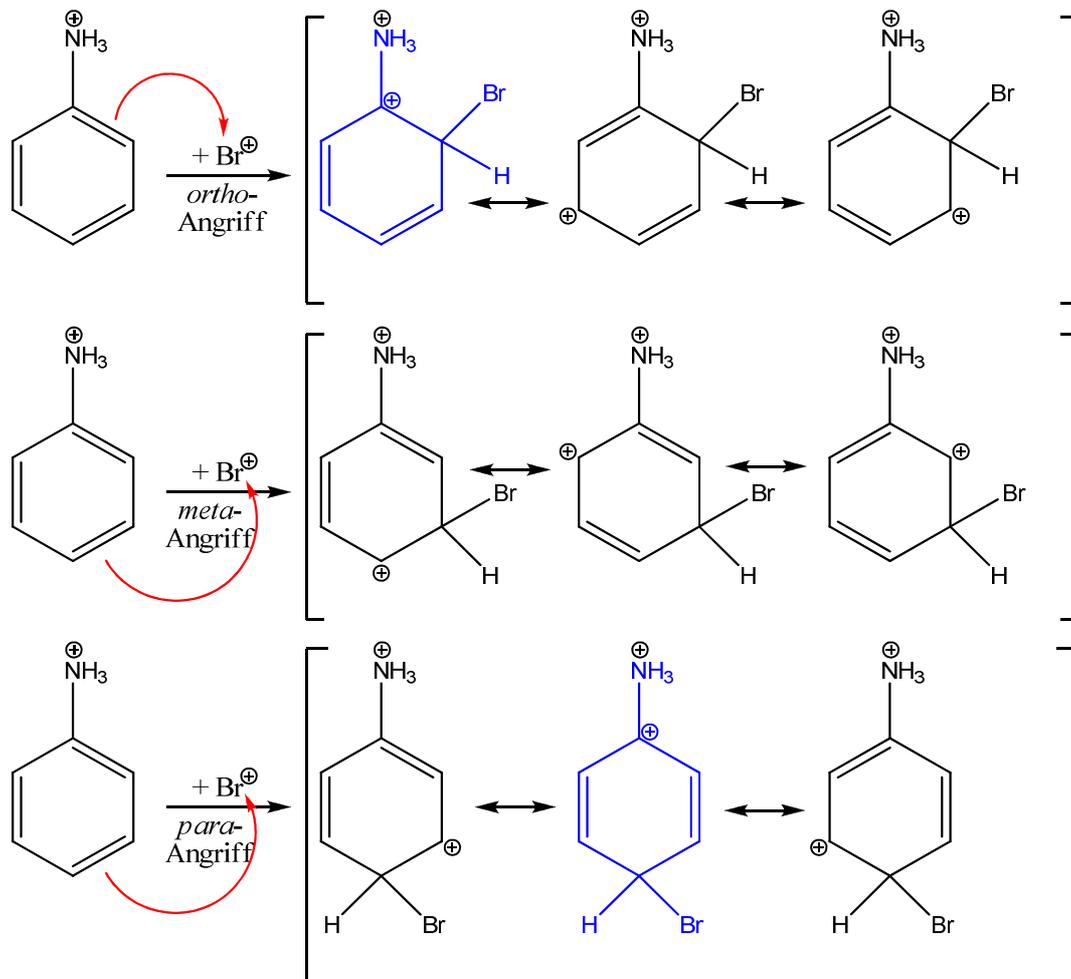


Abbildung 30:  $\sigma$ -Komplexe bei der Substitution am Ammoniumbenzol

Hier gibt es beim Angriff in *ortho*- und *para*-Position jeweils eine mesomere Grenzstruktur, bei der die positive Ladung in Nachbarschaft zur Ammoniumgruppe steht. Diese mesomere Grenzstruktur ist energetisch ungünstig, weil zwei positiv geladene Atome benachbart sind. Damit wird der Angriff auf die *ortho*- oder *para*-Position unwahrscheinlicher. Der  $\sigma$ -Komplex für den Angriff in *meta*-Position weist keine ungünstige mesomere Grenzstruktur auf, daher erfolgt eine Substitution in *meta*-Position.

## Der +M-Effekt

Durch die Möglichkeit, dass der Ersts substituent ein Elektronenpaar in den Ring verschiebt, erhöht sich dort die Elektronendichte, die Reaktivität wird gesteigert und zwar in stärkerem Ausmaß, als es beim induktiven Effekt der Fall ist.

Einen +M-Effekt übt z.B. eine OH-Gruppe aus, dies soll als Beispiel der Substitutionsreaktion am Phenol gezeigt werden.

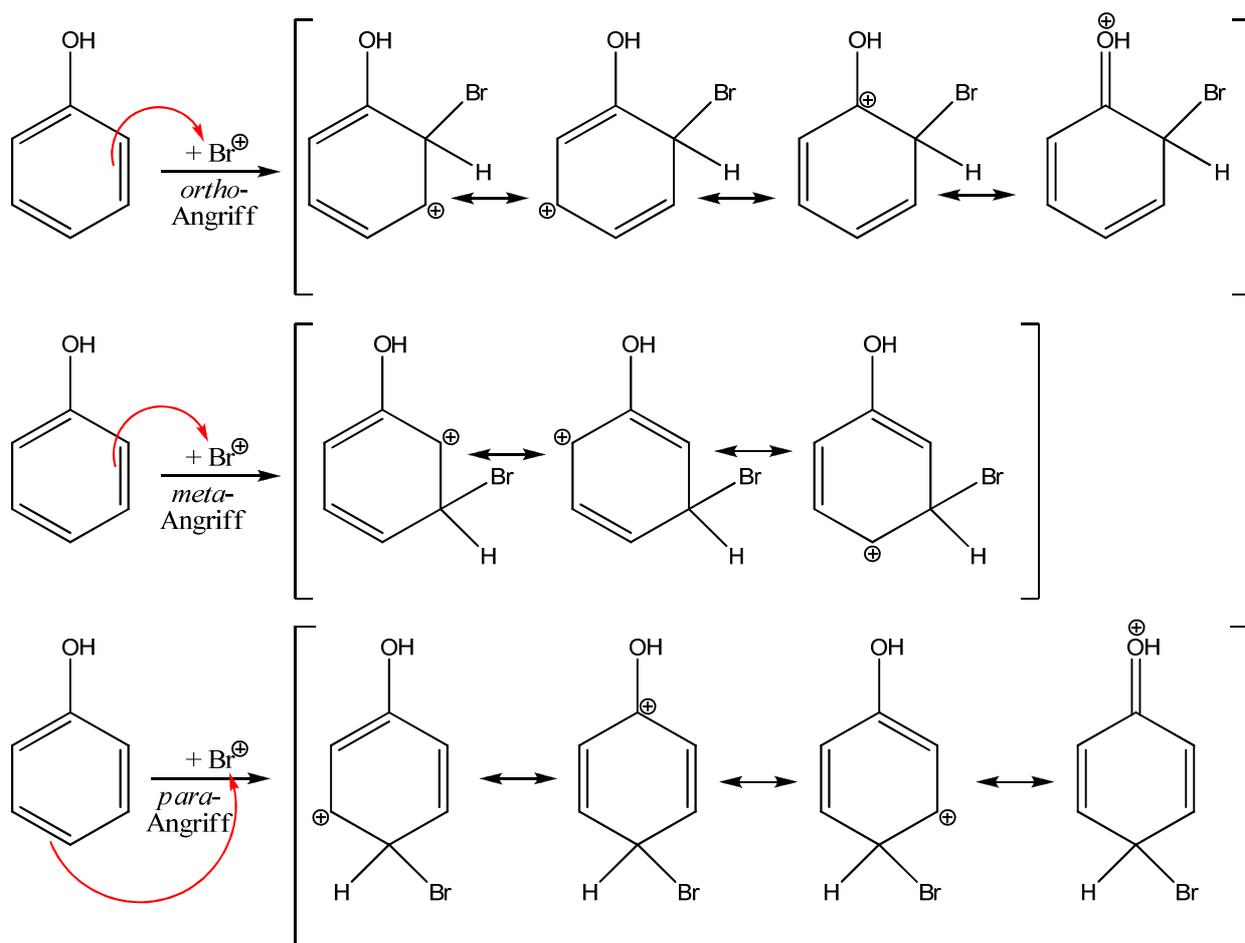


Abbildung 31:  $\sigma$ -Komplexe bei der Substitution am Phenol

Bei der Substitution in *ortho*- und *para*-Position gibt es vier mesomere Grenzstrukturen, im Gegensatz zum Angriff in der *meta*-Position, wo sich keine vierte mesomere Grenzstruktur formulieren lässt, da hier die positive Ladung nie am obersten Kohlenstoff-Atom liegt. Prinzipiell gilt, dass bei ähnlichem Energieinhalt der mesomeren Strukturen, die größere Anzahl zu einer Absenkung des Energieniveaus führt. Die Wirkung des -I-Effekts der OH-Gruppe wird durch die Wirkung des +M-Effekts kompensiert bzw. übertroffen.

Der -M-Effekt

Beim -M-Effekt wird die Elektronendichte des Ringes herabgesetzt, da ein Elektronenpaar des aromatischen Systems von dem Erstsubstituenten aus dem Ring herausgezogen wird. Dies ist u.a. beim Nitrobenzol zu beobachten.

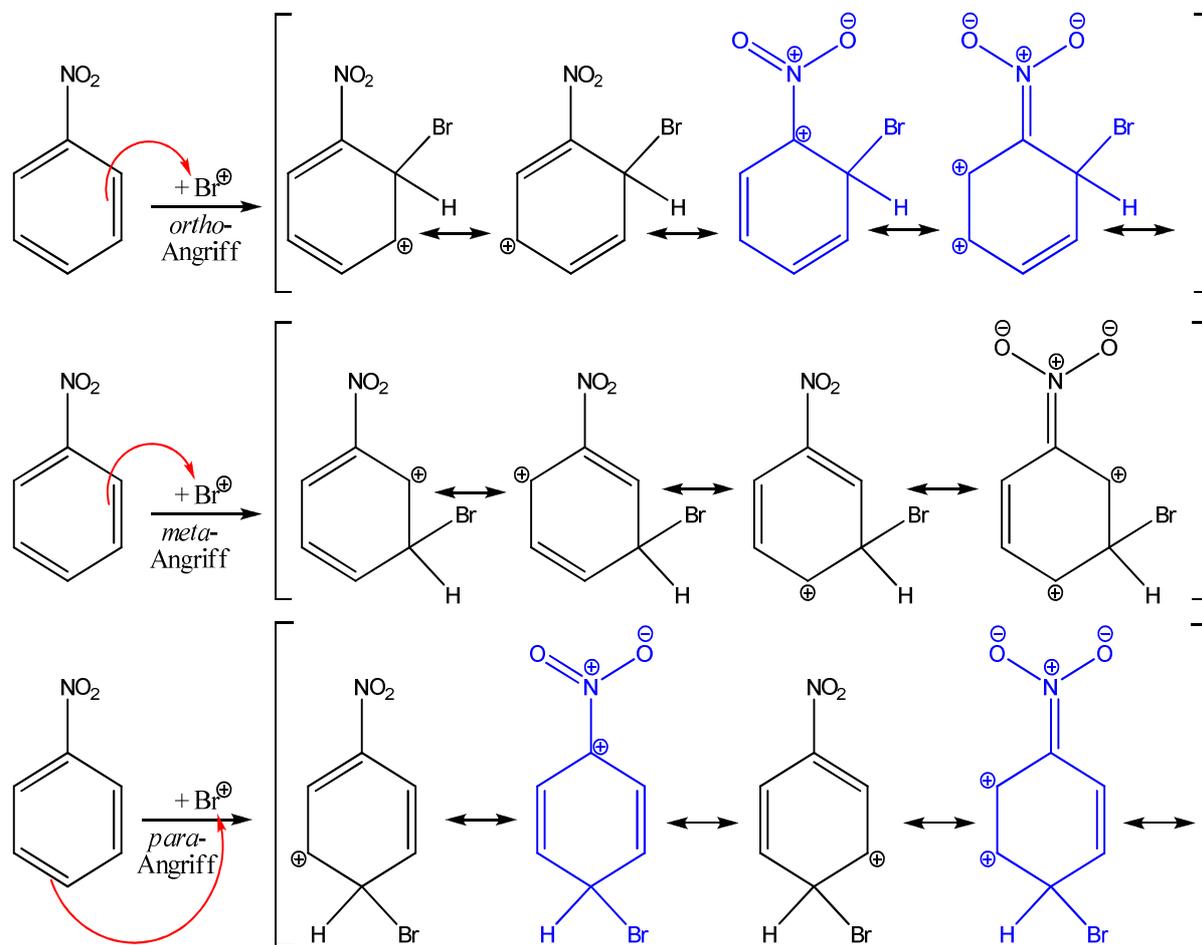


Abbildung 32:  $\sigma$ -Komplexe bei der Substitution am Nitrobenzol

Hier wird es bei den mesomeren Grenzstrukturen fast ein wenig unübersichtlich, da man für jede der drei Angriffspositionen mehr als vier mesomere Grenzstrukturen aufstellen kann. Hier kommt es nun weniger auf die Zahl der mesomeren Grenzstrukturen insgesamt, als auf die (blau markierten) energetisch äußerst ungünstigen mesomeren Grenzstrukturen an, bei denen immer zwei positive Ladungen in direkter Nachbarschaft zueinander auftreten.

Dies ist nur beim Angriff in *ortho*- und *para*-Position der Fall, beim Angriff in *meta*-Position kommt es nicht zu einer solchen Konstellation, damit ist die Substitution in *meta*-Stellung begünstigt.

Wirkung von Erstsustituenten

Erstsustituent	Effekt	Richtung	Reaktivität
$O^{\ominus}$	+I, +M	o, p	sehr stark aktivierend
NH <sub>2</sub> , NHR, NR <sub>2</sub> , OH, OR	-I, +M	o, p	stark aktivierend
NHCOR, OCOR	-I, +M	o, p	aktivierend
Phenyl	-I, +M	o, p	mäßig aktivierend
CH <sub>3</sub> , andere Alkylgruppen	+I	o, p	mäßig aktivierend
H	-	-	-
F	-I, +M	o, p	ähnlich Benzol
Cl, Br, I, CH=CH-COOH	-I, +M	o, p	schwach desaktivierend
CHO, COR, COOH, COOR, CN, NO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> H	-I, -M	m	stark desaktivierend
$\oplus NH_3, \oplus NR_3$	-I	m	stark desaktivierend

Es mag auf den ersten Blick vielleicht sonderbar erscheinen, dass ein negativ geladenes Sauerstoff-Atom einen +I-Effekt aufweisen soll, obwohl die Elektronegativität des Sauerstoff größer ist als die des Kohlenstoff-Atoms im Ring. Die Erklärung ist, dass die negative Formalladung am Sauerstoff-Atom energetisch ungünstig ist und das Sauerstoff-Atom daher bestrebt ist, diese Ladung auf andere Atome zu verteilen. Damit schiebt das Sauerstoff-Atom in diesem Fall die Bindungselektronen zum Kohlenstoff-Atom des Ringes anstatt die Bindungselektronen an sich zu ziehen und damit die (energetisch ungünstige) negative Formalladung noch zu vergrößern.

Betrachtet man das Fluor-Atom, so sieht man, dass zwar ein +M-Effekt vorliegt, dieser jedoch durch die sehr starke Elektronegativität des Fluors kompensiert wird, so dass zwar die durch den mesomeren Effekt bedingt Orientierung der Substitution zur *ortho*- und *para*-Position vorliegt, trotzdem die Reaktivität schwächer ist, als die des Benzols. Da nun in der 7. Hauptgruppe die Elektronegativität von oben nach unten abnimmt, könnte man meinen, das nun bei den anderen Halogenen irgendwann der +M-Effekt überwiegt und damit die Reaktivität gesteigert wird.

Das Gegenteil ist der Fall, die Reaktivität nimmt trotz abnehmender Elektronegativität weiter ab. Dies liegt daran, dass die größeren Halogene immer schlechter ihr Elektronenpaar zur Verfügung stellen können, da zur Überlappung der  $\pi$ -Orbitale eine ähnliche Größe der p-Orbitale vorliegen muss. Der induktive Effekt überwiegt bei den Halogenen immer den Resonanzeffekt.

Zum Abschluss soll noch gezeigt werden, wie man anhand der Ausgangssubstanzen die Reaktivität und Orientierung der Substitutionsreaktion ermitteln kann, ohne sämtliche mesomeren Grenzstrukturen der  $\sigma$ -Komplexe aufstellen zu müssen. Dies funktioniert allerdings nur bei mesomeren Effekten.

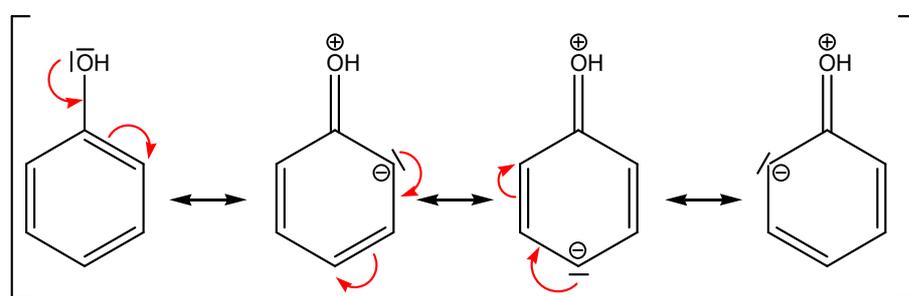


Abbildung 33: +M-Effekt

1. an *ortho*- und *para*-Position befindet sich eine negative Ladung, dies erleichtert dort den elektrophilen Angriff
2. insgesamt wird die Reaktivität des Aromaten gesteigert, da die Elektronendichte im Ring zunimmt

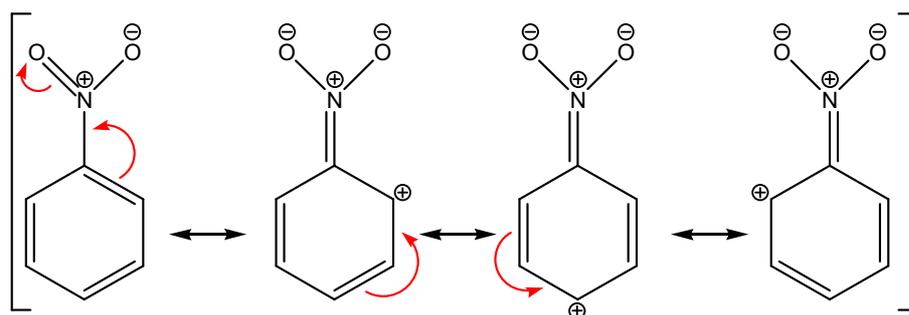


Abbildung 34: -M-Effekt

- an *ortho*- und *para*-Position befindet sich eine positive Ladung, ein elektrophiler Angriff an diesen Positionen wird damit erschwert, ein Angriff an der *meta*-Position nicht
- aufgrund der positiven Ladung nimmt die Reaktivität allgemein ab

## Allgemeines über Alkohole

Als Alkohole bezeichnet man Verbindungen, welche die funktionelle Gruppe „-OH“ (Hydroxyl-Gruppe) enthalten. Die Stoffklasse der Alkohole kann man mehrfach unterteilen. Zum einen nach der Anzahl der Alkohole, man bezeichnet Alkohole mit einer OH-Gruppe als einwertige Alkohole, solche mit zwei Hydroxyl-Gruppen als zweiwertige Alkohole etc.

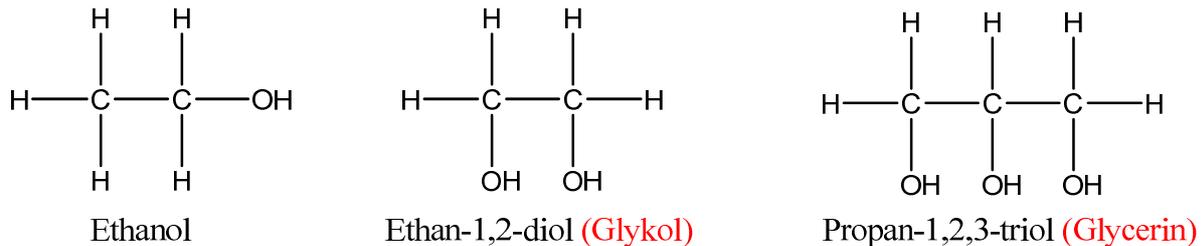


Abbildung 35: Beispiele für einen einwertigen, einen zweiwertigen und einen dreiwertigen Alkohol

Die roten Bezeichnungen der Verbindungen in Abbildung 1 sind gebräuchliche Trivialnamen, Glykol hat u.a. als Frostschutzmittel einen gewissen Bekanntheitsgrad erreicht, Glycerin ist ein wichtiger Bestandteil der Triacylglyceride (TAG), einer wichtigen Gruppe von Lipiden.

Zu einem weiteren Unterscheidungsmerkmal der Alkohole gelangt man, indem das Kohlenstoff-Atom betrachtet wird, welches die Hydroxyl-Gruppe trägt.

Besitzt das Kohlenstoff-Atom einen Alkyl-Rest als Nachbargruppe und sonst nur Wasserstoff-Atome, bezeichnet man den entsprechenden Alkohol als „*primären Alkohol*“. Alkohole mit einem Kohlenstoff-Atom, welches mit zwei Alkyl-Gruppen eine Bindung eingeht, bezeichnet man als „*sekundären Alkohol*“, ist das Kohlenstoff-Atom mit drei Alkyl-Gruppen benachbart, spricht man von einem „*tertiären Alkohol*“.

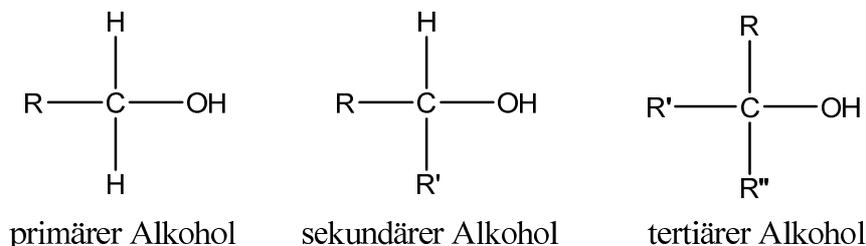


Abbildung 36: primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole

## Oxidationsstraßen

Oxidiert man Alkohole, so entstehen je nach Alkohol unterschiedliche Stoffklassen, man erhält so genannte „Oxidationsstraßen“.

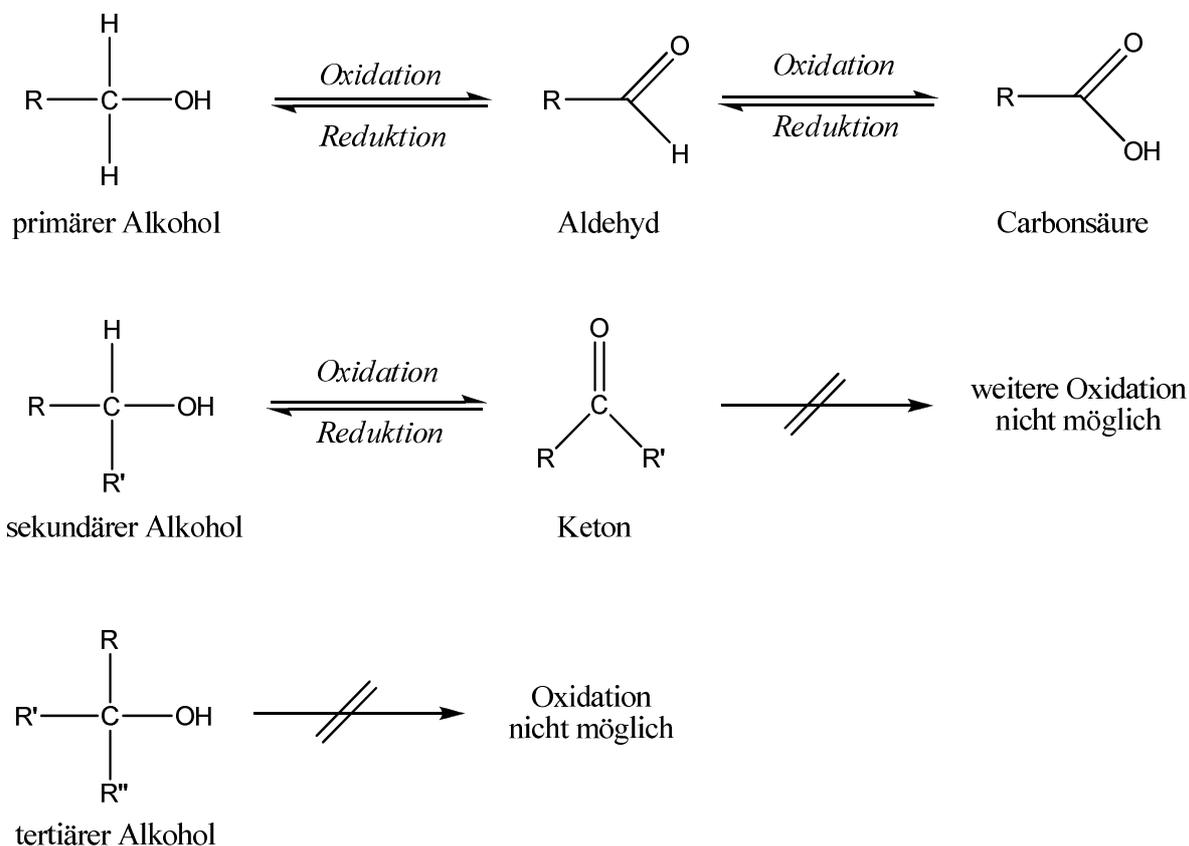


Abbildung 37: Oxidationsstraßen

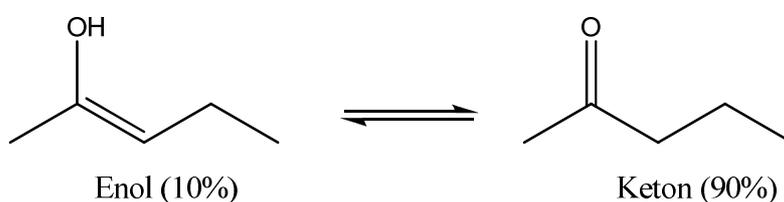
Wie zu erkennen ist, nimmt die Anzahl der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen von links nach rechts zu, die der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen von links nach rechts ab. Ist kein Wasserstoff mehr an das Kohlenstoff-Atom gebunden, kann keine weitere Oxidation mehr stattfinden, da zur Bildung einer weiteren Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung nun eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gelöst werden müsste. Weitere Oxidation führt damit zu einer Zerstörung des Moleküls. Im Körper geschieht dies, dort werden organische Verbindungen vollständig zu Wasser und Kohlendioxid oxidiert.

**Übung: Bestimme die Oxidationszahlen der Kohlenstoffatome der Verbindungen in  
Abbildung 37!**

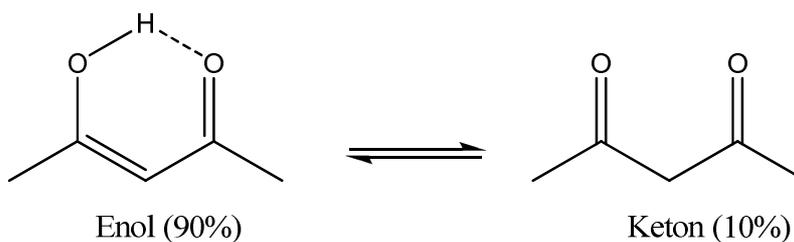
## Keto-Enol-Tautomerie

Es gibt Alkohole, bei denen das Kohlenstoff-Atom, das die Hydroxyl-Gruppe trägt zusätzlich eine Doppelbindung ausbildet. Eine solche Verbindung bezeichnet man als „Enol“.

Bei diesen Enolen kommt es oft zu einer intramolekularen Wasserstoff-Wanderung, einer so genannten „Tautomerie“. Im konkreten Fall spricht man von einer „Keto-Enol-Tautomerie“, da die entstehende Verbindung der Stoffklasse der Ketone angehört. Beide Verbindungen, Enol und Keton, stehen miteinander im Gleichgewicht. Meist liegt das Gleichgewicht auf Seiten der Keto-Verbindung, als Daumenregel spricht man von einem Verhältnis Keton:Enol von 90:10. Es gibt aber auch Ausnahmen, in denen das Enol stabiler ist als die Keto-Verbindung.



**Abbildung 8: Keto-Enol-Tautomerie**



**Abbildung 38: Beispiel für ein durch H-Brücken stabilisiertes Enol**

Die Umwandlung des Enols in ein Keton und umgekehrt ist ein dynamisches Gleichgewicht. Es werden im Gleichgewichtszustand gleichzeitig so viele Enol-Moleküle zu Keton-Molekülen, wie umgekehrt. Bei sehr tiefen Temperaturen kann die Aktivierungsenthalpie für die Umwandlung nicht mehr aufgebracht werden und entsteht ein statisches Gleichgewicht. Jedes Molekül bleibt in der Form, die es zu diesem Zeitpunkt hat, die Reaktion kommt auf molekularer Ebene zum Stillstand. Bei Erhöhung der Temperatur kann sich dieses statische Gleichgewicht wieder in ein dynamisches Gleichgewicht umwandeln und auf molekularer Ebene findet wieder eine Umsetzung statt. Für den Betrachter sind beide Arten des Gleichgewichts nicht voneinander unterscheidbar. Will man beide Arten des Gleichgewichtes unterscheidbar machen, so muss man eine Spezies durch eine Reaktion aus dem Gleichgewicht entfernen, z.B. durch Bromierung der Doppelbindung des Enols. Wird das Enol nicht wieder nachgebildet, liegt ein statisches Gleichgewicht vor.

## Oxidative Decarboxylierung von Äpfelsäure

Äpfelsäure ist eine Dicarbonsäure mit einer zusätzlichen Hydroxyl-Gruppe. Gibt man ein Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid zur Äpfelsäure, findet eine Oxidation der Hydroxyl-Gruppe statt. Da es sich um eine sekundäre Alkoholgruppe handelt, wird diese zu einer Keto-Gruppe oxidiert, es entsteht Oxalessigsäure.

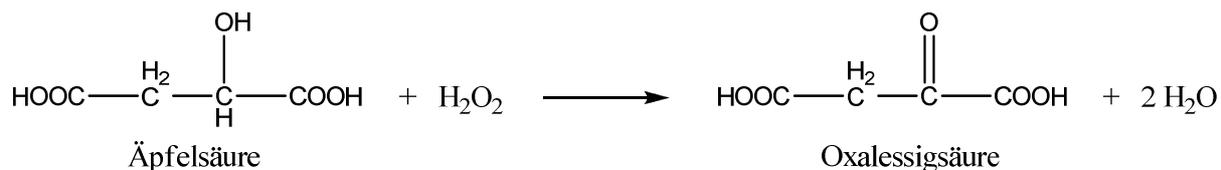


Abbildung 39: Oxidation der Äpfelsäure

Oxalessigsäure ist eine Ketodicarbonsäure, aufgrund der zwei vorliegenden Carboxyl-Gruppen ist die Verbindung sowohl eine  $\alpha$ -Ketosäure als auch eine  $\beta$ -Ketosäure. Eine typische Reaktion der  $\beta$ -Ketosäuren ist die Decarboxylierung, also die Abspaltung von  $\text{CO}_2$ .

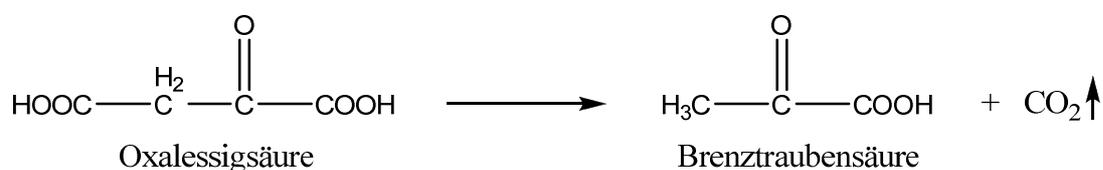


Abbildung 40: Decarboxylierung der Oxalessigsäure

Dabei bildet sich bei der Abspaltung des Kohlendioxids zuerst die Enol-Form der Brenztraubensäure aus, welche sich dann in die stabilere Keto-Verbindung umwandelt.

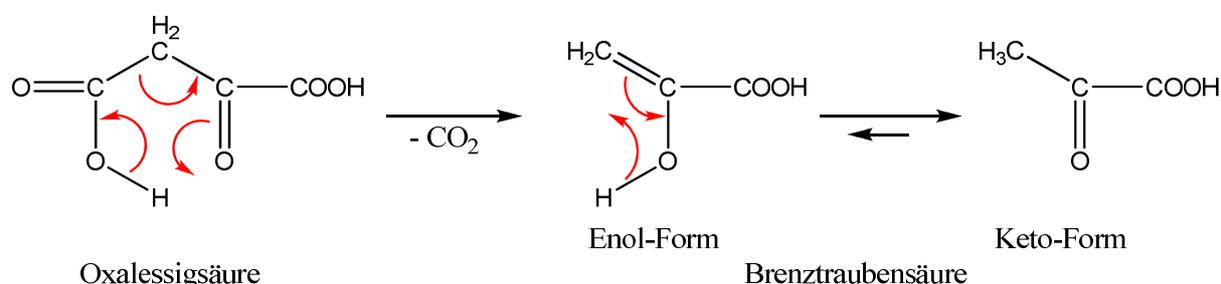


Abbildung 41: Mechanismus der Decarboxylierung

## Eigenschaften der Carbonyl-Gruppe

Die Carbonyl-Gruppe besitzt eine C-O-Doppelbindung. Diese funktionelle Gruppe findet sich u.a. in den Stoffklassen der Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivaten.

Aufgrund der höheren Elektronegativität des Sauerstoffatoms kommt es zur Ausbildung von Partialladungen, einer negativen Partialladung am Sauerstoff-Atom und einer positiven Partialladung am Kohlenstoffatom.

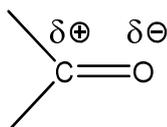


Abbildung 42: Carbonyl-Gruppe

Diese Partialladungen ermöglichen sowohl elektrophile als auch nucleophile Angriffe auf die Atome der Carbonyl-Gruppe. Da diese auch die Reaktionen einer typischen Doppelbindung eingehen kann, gibt es verschiedenste Reaktionsmöglichkeiten einer Carbonyl-Gruppe.

## Esterbildung der Carbonsäuren

Carbonsäuren können in einer reversiblen Reaktion mit Alkoholen zu Carbonsäureestern (kurz „Ester“) reagieren.



Abbildung 43: reversible Esterbildung und Verseifung

Bei der Esterbildung greift das Sauerstoffatom des Alkohols (in Abbildung 42 rot markiert) den positiv polarisierten Kohlenstoff der Carboxyl-Gruppe nucleophil an. Eine Carboxyl-Gruppe besteht aus einer Carbonyl-Gruppe, an deren Kohlenstoff-Atom noch eine Hydroxyl-Gruppe gebunden ist. Danach kommt es zu einer Abspaltung der Hydroxyl-Gruppe, es entsteht Wasser. Eine solche Veresterung kann nur im sauren Milieu durchgeführt werden, da die im basischen Milieu vorliegenden Carbonsäure-Anionen gegen einen nucleophilen Angriff des Alkohol-Sauerstoffs auf den Carbonyl-Kohlenstoff sehr unempfindlich sind. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass eine Verseifung möglichst im basischen durchgeführt wird, da sie dort irreversibel verläuft.

Auch in der Biochemie gibt es wichtige Carbonsäure-Ester, u.a. die **Triacylglycerine** (TAG). Diese zu den Lipiden gehörenden Verbindungen, die bei uns das Körperfett bilden, setzen sich zusammen aus einem dreiwertigen Alkohol (Glycerin), welcher mit drei Fettsäuren Esterbindungen eingegangen ist. Fettsäuren sind langkettige gesättigte oder ungesättigte Carbonsäuren mit mehr als vier Kohlenstoffatomen.

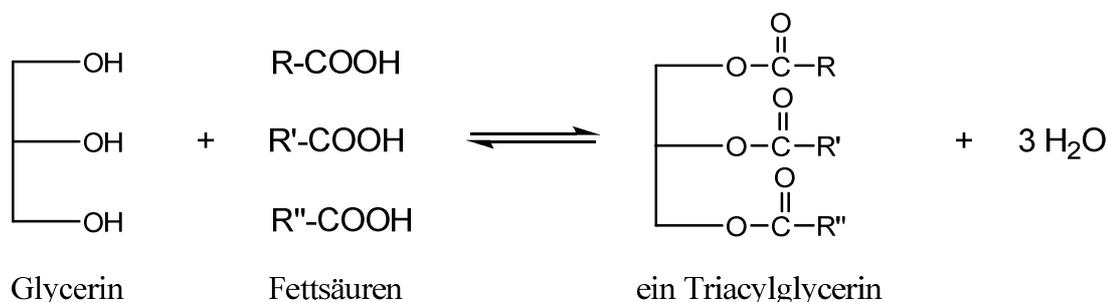


Abbildung 44: Bildung von Triacylglycerinen

Auch anorganische Säuren können verestert werden, dies spielt in der Biochemie eine große Rolle, z.B. im Bereich der Nucleotide oder bestimmter Lipide (Phospholipide und Sphingosin-Derivate), dort liegen Ester der Phosphorsäure vor.

### Reaktionen von Carbonylverbindungen mit primären Aminen

Viele Reaktionen der Carbonyl-Gruppe basieren darauf, dass in einem ersten Schritt ein nucleophiler Angriff auf den Carbonyl-Kohlenstoff erfolgt. Eine solche Reaktion ist die Reaktion von Carbonylverbindungen mit primären Aminen. Dabei entsteht ein Imin (auch Schiff'sche Base genannt). Ein Imin hat als funktionelle Gruppe eine C-N-Doppelbindung.

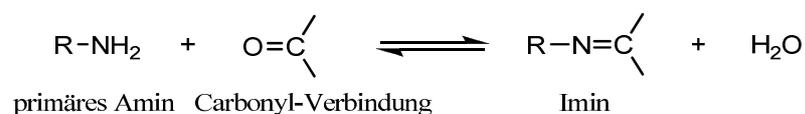


Abbildung 45: Bildung eines Imins

Der nucleophile Angriff erfolgt hier vom Stickstoff des Amins aus. Diese Reaktion ist auch wieder ein gutes Beispiel dafür, das man sich in der organischen Chemie meistens darauf beschränken kann, die funktionellen Gruppen eines Moleküls zu betrachten, die Reste (hier Rest „R“ am Amin und die beiden anderen Bindungen der Carbonyl-Gruppe) spielen bei einer Reaktion keine Rolle.

Ein weiterer wichtiger Reaktionstyp, die Halbacetal- und Acetal-Bildung wird im nächsten Kapitel besprochen.

## Aldoladdition/Aldolkondensation

Eine weitere typische Reaktion von Carbonylverbindungen (Aldehyden oder Ketonen) ist die nucleophile Addition ( $A_N$ ) einer zweiten Carbonylverbindung an die C-O-Doppelbindung.

Diese Reaktion läuft in Gegenwart einer starken Base ab. Die Base hilft bei der Abspaltung eines so genannten „ $\alpha$ -Wasserstoffatoms“, welches als Proton die Verbindung verlässt.

$\alpha$ -Wasserstoffatome sind alle diejenigen Wasserstoffatome, die an einem Kohlenstoffatom gebunden sind, das in direkter Nachbarschaft zur Carbonylgruppe steht. Hängt, wie bei den Aldehyden, ein Wasserstoffatom direkt an der Carbonylgruppe, so handelt es sich demnach **nicht** um ein  $\alpha$ -Wasserstoffatom.

Im nächsten Reaktionsschritt greift nun das so entstandene Carbanion mit seinem freien Elektronenpaar an der Carbonylgruppe eines weiteren Moleküls an, das kann ein Molekül der gleichen Art wie beim Angreifer sein, oder eine andere Carbonylverbindung.

Diese Reaktion wird Aldoladdition genannt.

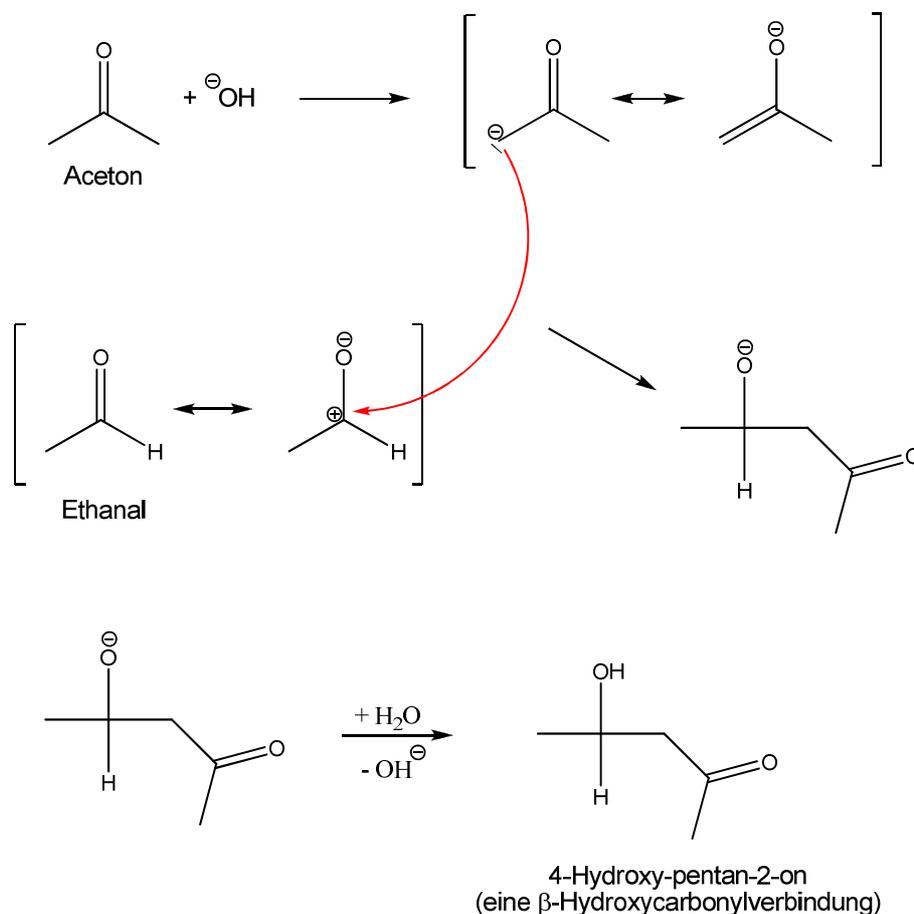


Abbildung 46: Aldol-Addition

Besitzt die entstandene  $\beta$ -Hydroxycarbonylverbindung ein weiteres  $\alpha$ -Wasserstoffatom, so kann es zu einer nachgelagerten Abspaltung von Wasser kommen, der Gesamtvorgang wird dann als Aldolkondensation bezeichnet.

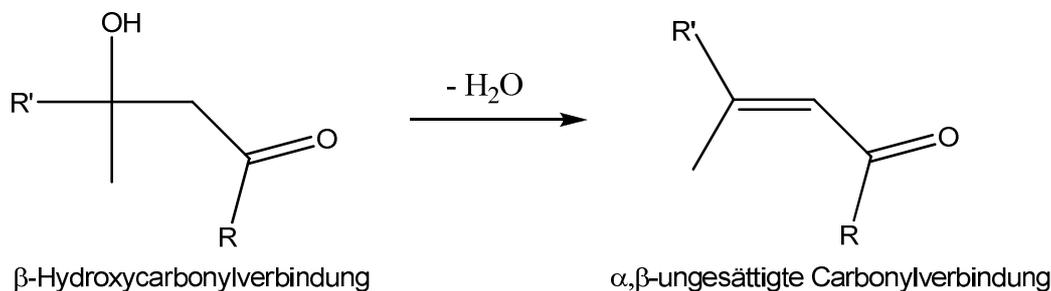


Abbildung 47: nachfolgender Schritt bei einer Aldol-Kondensation

## Addition von Wasser oder Alkohol an Carbonylverbindungen

Eine weitere nucleophile Addition an eine Carbonylgruppe kann in Gegenwart von Wasser erfolgen. Hierbei entsteht ein so genanntes „Hydrat“, gerne auch als „geminales Diol“ in meist älteren Lehrbüchern zu finden (1).

Wird anstelle des Wassers Alkohol addiert, so erhält man ein Halbacetal (2). Ist Alkohol im Überschuss vorhanden, kann dieses Halbacetal in einer nucleophilen Substitution zum Acetal umgesetzt werden (3).

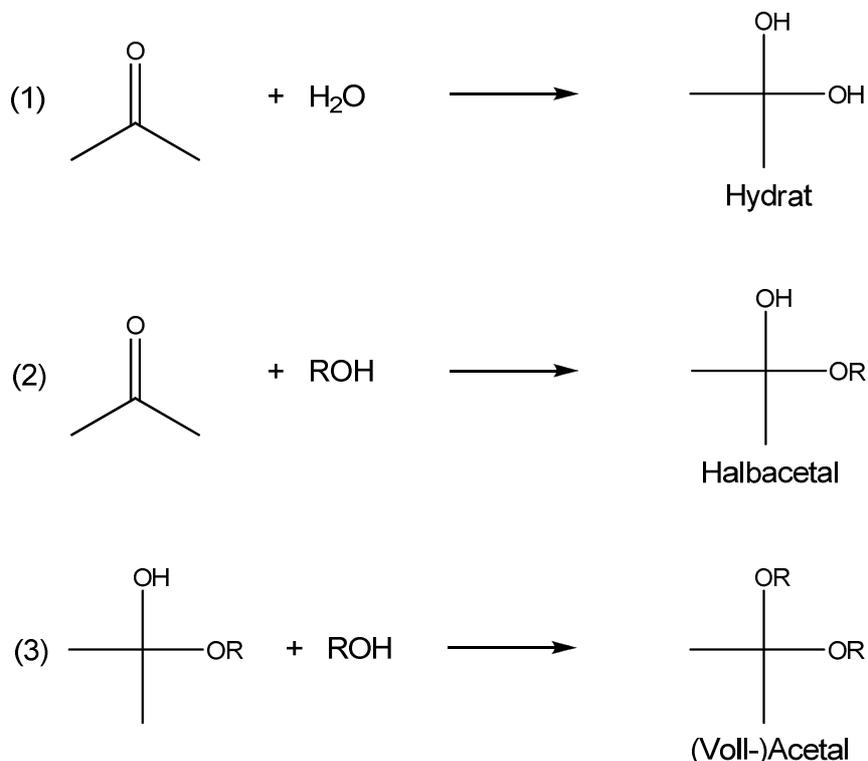


Abbildung 48: Bildung eines Hydrats, Halb- oder Vollacetals

## Allgemeines über Kohlenhydrate

Als Kohlenhydrate bzw. Zucker oder Saccharide werden Aldehyde oder Ketone bezeichnet, die zusätzlich noch mehrere Alkohol-Gruppen enthalten. Monosaccharide besitzen die allgemeine Formel  $C_n(H_2O)_n$ , so ist z.B. die Summenformel von Glucose oder von Fructose  $C_6H_{12}O_6$ .

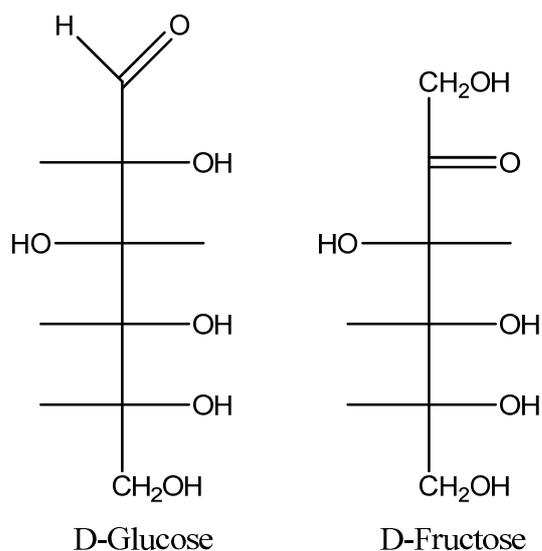


Abbildung 49: Beispiele für eine Aldohexose und eine Ketohehexose

Monosaccharide lassen sich auf zwei verschiedene Arten einteilen. Zum Einen gibt es die Einteilung nach der funktionellen Gruppe. Liegt ein Aldehyd vor, so spricht man von *Aldosen*, die Keton-Zucker werden *Ketosen* genannt.

Eine andere Einteilung basiert auf der Anzahl der im Molekül enthaltenen Kohlenstoff-Atome. Da eine Aldehyd- bzw. Keto-Gruppe vorliegen muss, sowie mindestens zwei zusätzliche Alkoholgruppen, besteht der kleinstmögliche Zucker demnach aus drei Kohlenstoffatomen (die Alkoholgruppen müssen an verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden sein, sonst handelt es sich nicht um einen Alkohol, sondern um ein Hydrat!). Die Bezeichnung der Zucker erfolgt dann mit den schon bekannten griechischen Zahlwörtern sowie der Endung „-ose“, man erhält die Bezeichnungen *Triose*, *Tetrose*, *Pentose*, *Hexose* etc.

Beide Bezeichnungen sind zusammen verwendbar, für die oben schon erwähnte Glucose ergibt sich damit die Zugehörigkeit zu den *Aldohexosen*, für Fructose zu den *Ketohexosen*.

In Abbildung 45 sind die beiden Zuckermoleküle in der *Fischer-Projektion* dargestellt. Beim Erstellen einer Fischer-Projektion sind folgende Regeln zu beachten:

- die Kohlenstoff-Atome bilden eine senkrechte Kette
- das am höchsten oxidierte Kohlenstoff-Atom ist oben und bekommt im Falle der Aldosen die Nummer 1
- per Definition zeigen die waagerechten Substituenten immer nach vorne, die senkrechten Substituenten immer nach hinten, als Keilstrichschreibweise würde sich damit eine Darstellung gemäß Abbildung 50 ergeben

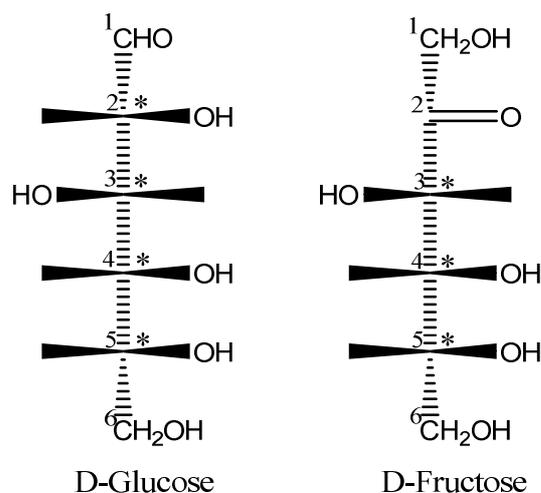


Abbildung 50

Die Kohlenstoff-Atome 2 bis 5 der Glucose, sowie die Kohlenstoff-Atome 3 bis 5 der Fructose sind mit einem „\*“ gekennzeichnet. Das bedeutet, dass es sich um so genannte *chirale Kohlenstoff-Atome* handelt, das sind Kohlenstoff-Atome, die vier verschiedene Substituenten haben (nicht vier verschiedene Nachbaratome, es zählt die gesamte Gruppe). Chirale Kohlenstoff-Atome werden oft auch als *asymmetrische Kohlenstoff-Atome* bezeichnet.

Betrachtet man bei Zuckern die in der Fischer-Projektion dargestellt sind, das am weitesten unten stehende chirale Kohlenstoff-Atom, so sieht man, dass die Hydroxyl-Gruppe an diesem Kohlenstoff-Atom in den abgebildeten Molekülen der Glucose und Fructose nach rechts zeigt. Man bezeichnet diese Zucker als D-Zucker (D-Glucose und D-Fructose), die Zucker, bei denen die Hydroxyl-Gruppen am untersten chiralen Kohlenstoff-Atom nach links zeigen, werden L-Zucker genannt. D- und L-Form eines bestimmten Zuckers sind Enantiomere und verhalten sich wie Bild und Spiegelbild.

**Wichtig: Um von der D-Glucose das Enantiomer L-Glucose zu erhalten, müssen alle Hydroxyl-Gruppen an den chiralen Kohlenstoff-Atomen die Position wechseln.**

## Reaktionen von Kohlenhydraten

Kohlenhydrate besitzen unterschiedliche funktionelle Gruppen, primäre und sekundäre Alkohol-Gruppen, sowie eine Aldehyd- oder eine Keto-Gruppe. Wird die Aldehyd-Gruppe einer Aldose zur Carbonsäure-Gruppe oxidiert, so entstehen die *Aldonsäuren*, aus Glucose wird so die Gluconsäure. Oxidiert man die endständige primäre Alkoholgruppe der Kohlenhydrate, so erhält man die *Uronsäuren*, im Falle der Glucose die Glucuronsäure.

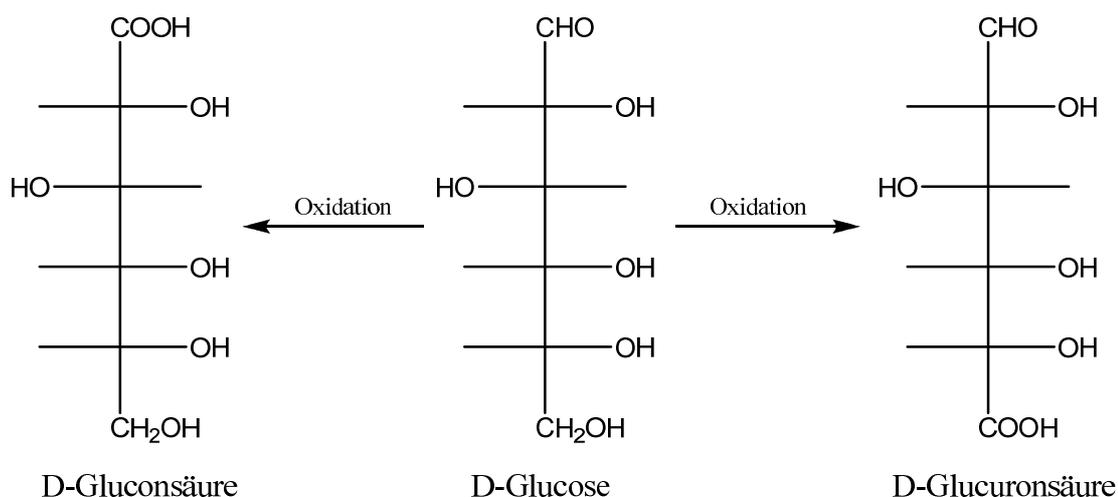


Abbildung 51: Oxidation von D-Glucose

Die Oxidation der Aldehyd-Gruppe ist eine Reaktion, die auch als Nachweis für Aldosen angewendet wird. Zwei Nachweismethoden sind die Oxidationen nach Fehling und nach Tollens (auch Silberspiegelprobe genannt).

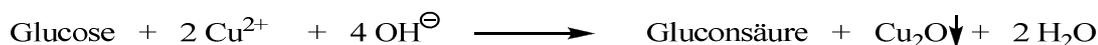


Abbildung 52: Oxidation von Glucose mittels Fehling'scher Lösung

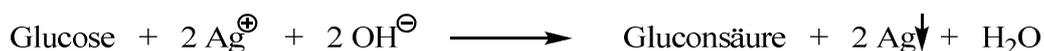


Abbildung 53: Oxidation von Glucose mittels Tollensreagenz

Weiterhin können sowohl Aldehyd-Gruppe als auch Keto-Gruppe der Kohlenhydrate zu Alkohol-Gruppen reduziert werden, es entstehen, die Zuckeralkohole (*Alditole*). Aus verschiedenen Zuckern kann hierbei durchaus der gleiche Zuckeralkohol entstehen, so erhält man z.B. Sorbit (Glucit) sowohl durch Reduktion der Glucose als auch der Fructose.

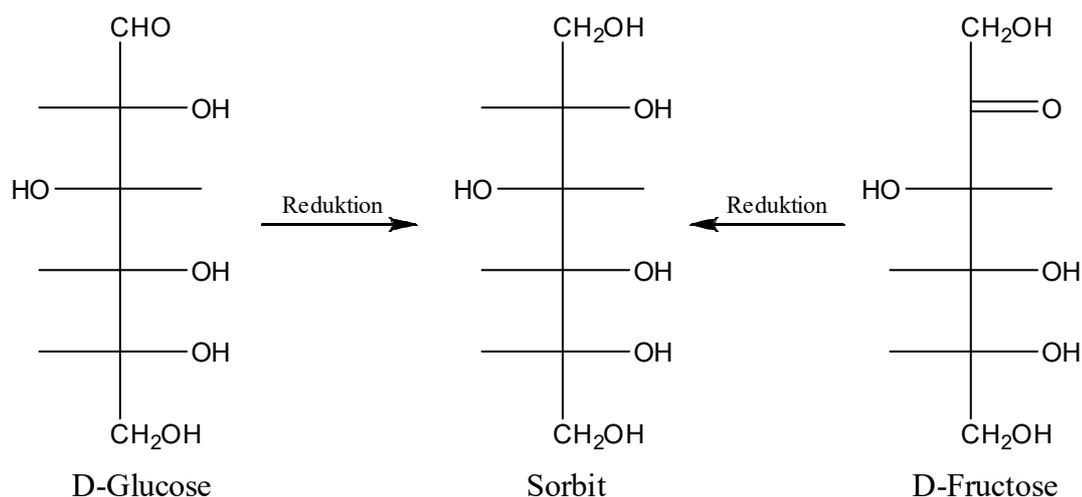


Abbildung 54: Entstehung von Sorbit

Kohlenhydrate liegen in wässriger Lösung als ringförmige Strukturen vor. Bei den Aldohexosen bilden sich 6-Ringe (*Pyranosen*), bei den Kethexosen 5-Ringe (*Furanosen*). Von diesen existieren jeweils zwei verschiedene *Anomere*, diese werden als  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Form bezeichnet und stehen in wässriger Lösung über die offenkettige Form im Gleichgewicht.

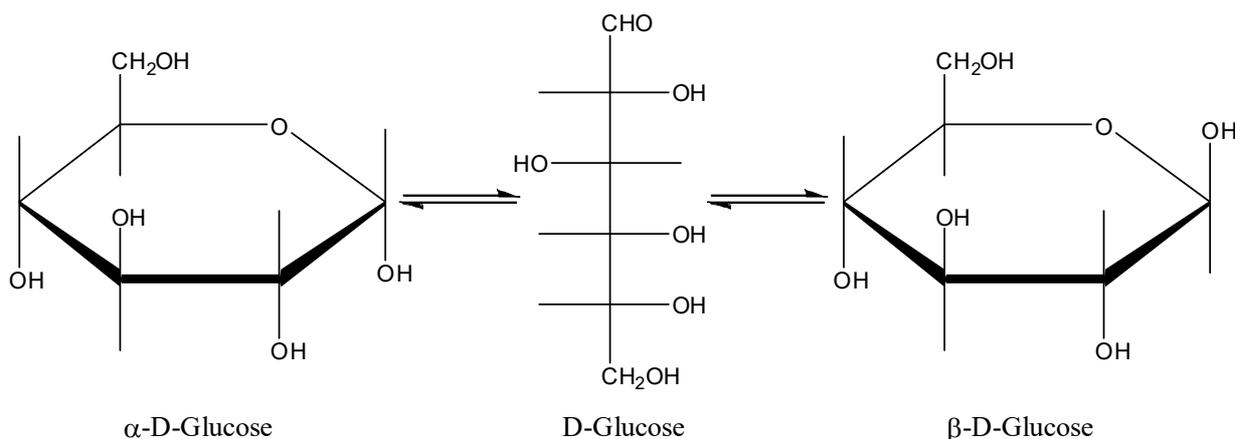


Abbildung 55: Gleichgewicht der Glucose-Strukturen

Die  $\beta$ -Glucose ist stabiler als die  $\alpha$ -Form, im Gleichgewicht stellt sich ein Verhältnis von  $\alpha$ -Glucose zu  $\beta$ -Glucose von ca. 36 % zu 64 % ein. Das Gleichgewicht, dass sich immer in wässrigen Lösungen einstellt, ist verantwortlich für das Phänomen der Mutarotation. Beide Glucose-Formen drehen linear polarisiertes Licht um verschiedene Beträge ( $\alpha$ -D-Glucose:  $+112.2^\circ$ ;  $\beta$ -D-Glucose:  $+18.7^\circ$ ). Löst man jeweils  $\alpha$ -D-Glucose und  $\beta$ -D-Glucose auf, so entspricht der Drehwert der beiden Lösungen anfangs  $112.2^\circ$  bzw.  $18.7^\circ$ . Nach einiger Zeit ändert sich jeweils der Drehwert, bis er in beiden Lösungen den Wert  $52.7^\circ$  erreicht, was dem oben angegebenen Verhältnis von  $\alpha$ -Form und  $\beta$ -Form entspricht.

## Disaccharide und Polysaccharide

Die cyclischen Formen der Aldohexosen enthalten eine Halbacetal-Gruppe am anomeren Kohlenstoff-Atom 1. Hier kann es durch Reaktion mit einem Alkohol oder Phenol zur Ausbildung einer Acetal-Gruppe kommen, es entsteht ein Glycosid. Daher wird die Hydroxyl-Gruppe am anomeren Kohlenstoff-Atom auch als glycosidische Hydroxyl-Gruppe bezeichnet.

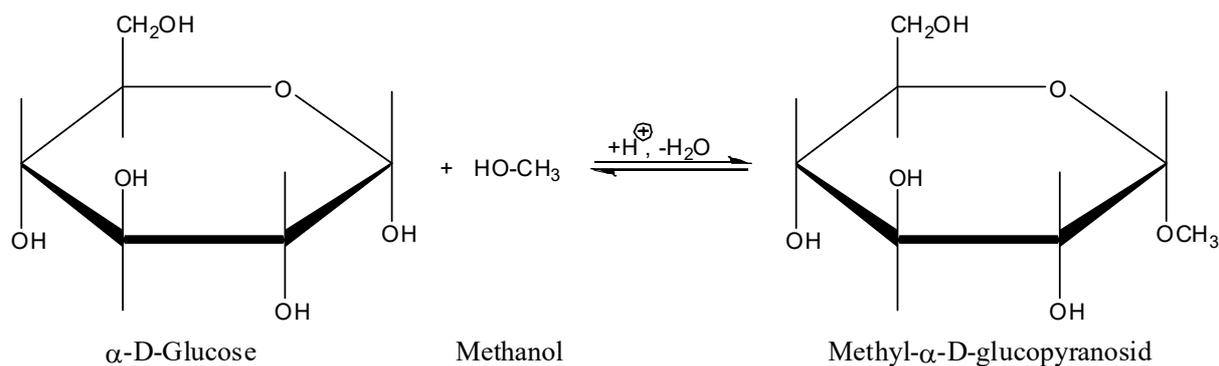


Abbildung 56: Bildung eines Glycosids

Diese Reaktion ist auch zwischen zwei Monosacchariden möglich, dabei entstehen dann Disaccharide, Oligo- oder Polysaccharide. Wichtige Disaccharide sind z.B. Saccharose, Lactose, Maltose, Isomaltose oder Cellobiose.

Wenn zwei Monosaccharide eine Bindung eingehen, kann die Reaktion zwischen der glycosidischen Hydroxyl-Gruppe des einen Monosaccharides entweder mit der glycosidischen Hydroxyl-Gruppe oder einer anderen alkoholischen Gruppe des zweiten Monosaccharides stattfinden. Im ersten Fall entsteht ein so genannter *nicht-reduzierender Zucker*, im zweiten Fall ein *reduzierender Zucker*. Bei nicht-reduzierenden Zuckern gibt es keine halbacetalische Funktion mehr, damit ist auch keine Umwandlung mehr in eine offenkettige Form mit ihrer Carbonyl-Gruppe möglich. Bei den reduzierenden Zuckern ist diese *latente Carbonyl-Gruppe* noch vorhanden und kann damit weiterhin oxidiert werden, der Zucker wirkt dann selber reduzierend.

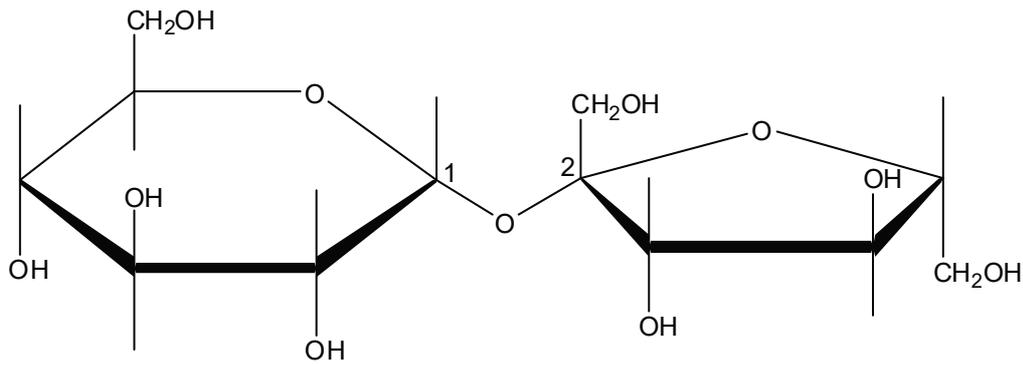


Abbildung 57: nicht-reduzierender Zucker Saccharose ( $\beta$ -D-Fructofuranosyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid)

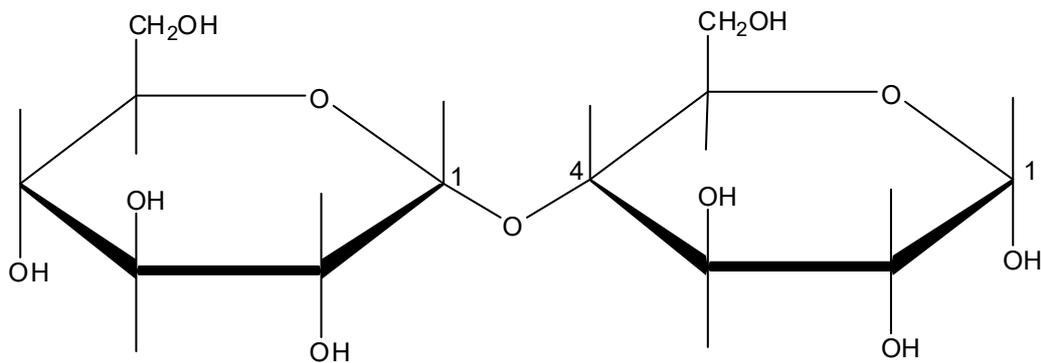


Abbildung 58: reduzierender Zucker Maltose (4- $\alpha$ -D-Glucopyranosyl- $\alpha$ -D-glucopyranosid)

Polysaccharide bestehen aus einer sehr großen Anzahl von Saccharid-Einheiten. Man kann zwischen Homoglykanen und Heteroglykanen unterscheiden. Erstere bestehen aus nur einer Sorte Monosacchariden, Heteroglykane sind aus mehreren verschiedenen Monosacchariden zusammengesetzt. Um die Bindungsverhältnisse in Polysacchariden leichter wiederzugeben, gibt man auch oft die Disaccharid-Einheiten an, aus denen sie aufgebaut sind.

So bestehen die Glucosespeicher in Pflanzen (Stärke) und Tieren (Glycogen) jeweils aus Maltose- und Isomaltose-Bausteinen. Diese wiederum sind aufgebaut aus  $\alpha$ -1,4- bzw.  $\alpha$ -1,6-verknüpften Glucosemolekülen, wobei das Glycogen etwas stärker verzweigt ist als die Stärke. Cellulose ist aufgebaut aus Cellubiose-Einheiten und enthält  $\beta$ -1,4-glycosidisch verknüpfte Glucose-Moleküle. Cellulose kann vom Körper nicht abgebaut werden, da die entsprechenden Spaltungs-Enzyme nur  $\alpha$ -glycosidische Bindungen spalten können. Damit gehört Cellulose zu den Ballaststoffen, das sind Verbindungen, die vom Körper unverändert wieder ausgeschieden werden.

## Aminosäuren

Aminosäuren sind Carbonsäuren, die zusätzlich eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe besitzen. Bei den proteinogenen Aminosäuren sitzen diese Amino-Gruppe am zur Carboxyl-Gruppe  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoff-Atom und werden daher auch als  $\alpha$ -Amino-Carbonsäuren bezeichnet. Ihre allgemeine Struktur ist in Abbildung 1 dargestellt, wobei „R“ für einen aliphatischen oder aromatischen Rest steht.

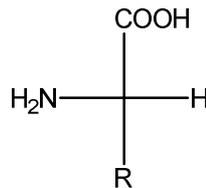


Abbildung 9: Struktur von  $\alpha$ -Aminosäuren

Wie bei den Zuckern gibt es auch bei den Aminosäuren eine D- und eine L-Form, wobei die L-Form die physiologisch wichtige ist. Zeigt die Amino-Gruppe nach links, ist das L-Enantiomer dargestellt, steht sie rechts, das D-Enantiomer. Nur eine Aminosäure besitzt kein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom, das Glycin, bei der der Rest „R“ ein Wasserstoff-Atom ist. Von Glycin gibt es somit keine D- oder L-Form.

In wässriger Lösung liegen die Aminosäuren als Zwitterion vor, da die Carboxyl-Gruppe deprotoniert vorliegt, die Amino-Gruppe dagegen protoniert. Der pH-Wert, bei dem die jeweilige Aminosäure nach außen hin ungeladen ist, wird als *isoelektrischer Punkt* ( $\text{pH}_i$ ) bezeichnet, bei niedrigerem pH-Wert liegt die Aminosäure überwiegend als Kation vor, bei höherem pH-Wert überwiegend als Anion. Die Löslichkeit der Aminosäuren ist bei ihrem  $\text{pH}_i$  am geringsten.

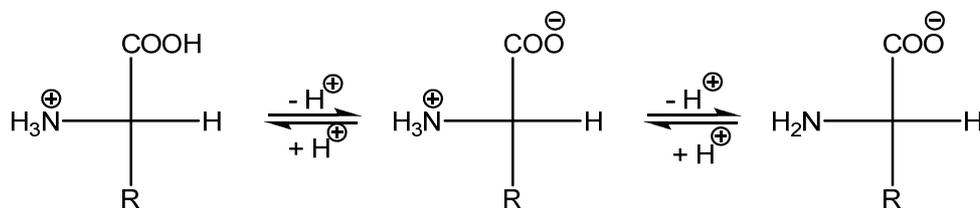


Abbildung 59: Struktur einer Aminosäure bei verschiedenen pH-Werten

Der isoelektrische Punkt berechnet sich bei den neutralen Aminosäuren wie folgt:

$$\text{pH}_i = \frac{\text{pKs1(Carboxyl-Gruppe)} + \text{pKs2(Amino-Gruppe)}}{2}$$

Die  $pK_{S1}$ -Werte der Carboxyl-Gruppen liegen zwischen 2 und 2.5, die der  $\alpha$ -Amino-Gruppe zwischen 9 und 10. Die  $pH_i$ -Werte der meisten Aminosäuren liegen damit im leicht sauren Bereich, daher liegen die Aminosäuren bei physiologischem pH-Wert (7.4) als Zwitterion vor. Von den 20 proteinogenen Aminosäuren sind acht Aminosäuren essenziell. Essenzielle Aminosäuren können vom Körper nicht selbst synthetisiert werden und müssen daher mit der Nahrung zugeführt werden. Dies sind die Aminosäuren: Valin, Leucin, Isoleucin, Methionin, Phenylalanin, Tryptophan, Threonin und Lysin. Außerdem gibt es noch zwei semiessenzielle Aminosäuren: Tyrosin und Cystein.

Die 20 proteinogenen Aminosäuren bilden die Grundbausteine der Peptide und Proteine. Dabei sind die Aminosäuren über so genannte Peptid-Bindungen miteinander verknüpft. Zwei verknüpfte Aminosäuren bilden ein Dipeptid, drei ein Tripeptid etc. Ketten bis zu zehn Aminosäuren werden unter dem Begriff Oligopeptid zusammengefasst, Ketten zwischen 10 und 100 Aminosäuren bezeichnet man als Polypeptide, noch längere Ketten schließlich als Proteine. Die Verknüpfung der einzelnen Aminosäuren erfolgt über die Reaktion einer Carboxyl-Gruppe der einen Aminosäure mit der Amino-Gruppe einer anderen Aminosäure, es entsteht eine Säureamid-Bindung.

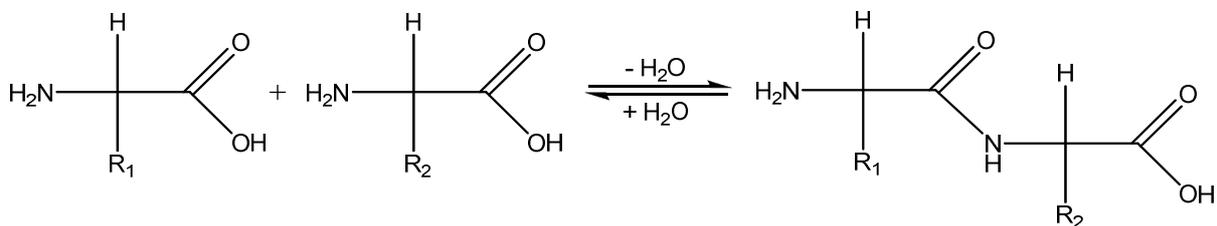


Abbildung 60: Bildung eines Dipeptids

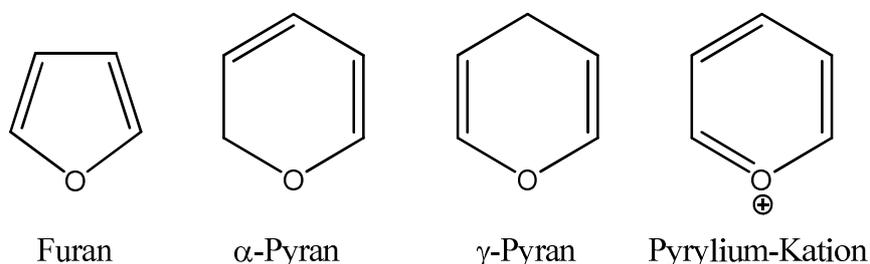
Die Abfolge der Aminosäuren in einem Protein wird als Primärstruktur bezeichnet. Durch Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich Strukturen aus, die als Sekundärstrukturen bezeichnet werden, die wichtigsten Sekundärstrukturen sind die  $\alpha$ -Helix und das  $\beta$ -Faltblatt. Ein wichtiger Unterschied zwischen beiden Strukturen besteht darin, dass in der  $\alpha$ -Helix nur intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, während beim  $\beta$ -Faltblatt zusätzlich auch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden sein können. Die Seitenketten sind an der Ausbildung der Sekundärstruktur nicht beteiligt. Als Tertiärstruktur wird die Art und Weise der dreidimensionalen Faltung der Aminosäure-Ketten bezeichnet. Sie wird stabilisiert durch Disulfidbrücken sowie ionische Wechselwirkungen zwischen den Seitenketten. Schließlich gibt es noch die Quartärstruktur, bei der sich mehrere Proteine zu größeren Einheiten zusammenschließen, als Beispiel sei hier das Hämoglobin genannt.

## Heterocyclen

Als Heterocyclen werden cyclische Verbindungen bezeichnet, bei denen sich Heteroatome im Ring befinden, also andere Atome als Kohlenstoff, oft sind dies Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel aber auch andere Atome wie Phosphor, Arsen, Silicium etc.

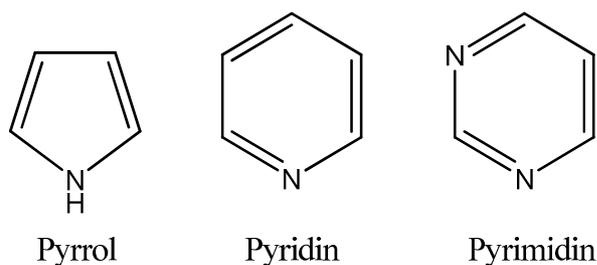
Viele Heterocyclen besitzen Trivialnamen, die nur selten Aufschluss über die genaue Struktur der Verbindung geben. Für eine Einteilung bieten sich mehrere Möglichkeiten an, so kann man die Heterocyclen nach der Anzahl der Ringatome, nach der Art des Heteroatoms oder auch nach der Anzahl der Heteroatome unterscheiden.

Im Kapitel über die Kohlenhydrate fielen im Zusammenhang mit der Ringbildung der Monosaccharide schon Namen von sauerstoffhaltigen Heterocyclen und zwar Furan und Pyran. Furan ist ein Fünfring mit einem Sauerstoff-Atom, Pyran ein Sechsring mit einem Sauerstoffatom, von den zwei möglichen Formen des Pyrans ist nur  $\gamma$ -Pyran bekannt. Während Furan aromatischen Charakter besitzt, zeigt  $\gamma$ -Pyran typische Eigenschaften eines Alkens. Erst das Pyrylium-Kation zeigt wieder aromatischen Charakter.



**Abbildung 61: sauerstoffhaltige Heterocyclen**

Wichtige stickstoffhaltige Heterocyclen sind die der Fünfring Pyrrol und Sechsringe Pyridin und Pyrimidin. Alle drei Verbindungen sind Aromatische Systeme.



**Abbildung 62: stickstoffhaltige Heterocyclen**

Vom Pyrimidin leiten sich drei Basen der Nucleotide ab: Cytosin, Thymin und Uracil.

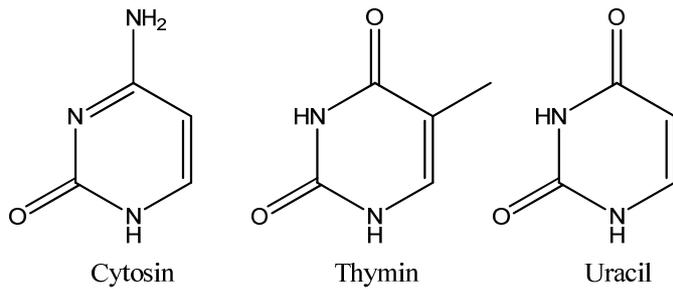


Abbildung 63: Pyrimidinbasen der Nucleotide

Die Nucleotid-Basen Adenin und Guanin leiten sich vom Purin ab. Wichtig ist hier auch die Nummerierung der Ring-Atome.

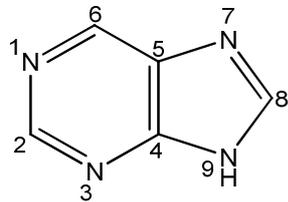


Abbildung 64: Purin

Neben den Purinbasen der Nucleinsäuren spielt die Verbindung Hypoxanthin noch eine wichtige Rolle in diesem Themenbereich. Auch das Coffein gehört zu dieser Stoffklasse.

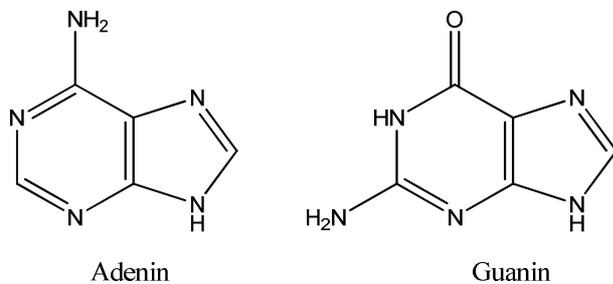


Abbildung 65: Purinbasen

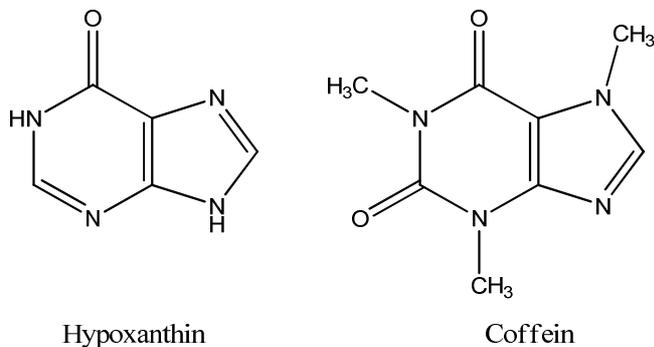


Abbildung 66: weitere Purin-Derivate

## Stereochemie

Isomere sind Verbindungen, die die gleiche Summenformel besitzen, aber eine unterschiedliche Struktur aufweisen. Lassen sich zwei Moleküle durch Translation (Bewegung im Raum) zur Deckung bringen, handelt es sich dagegen um Homomere.

Bei den Isomerie-Arten bietet sich zuerst folgende Einteilung an:

- **Konstitutionsisomere:** Hier sind die Atome unterschiedlich miteinander verknüpft. Es gibt hier mehrere Unterarten:
  1. *Strukturisomere:* es liegen unterschiedliche funktionellen Gruppen vor
  2. *Stellungsisomere:* die funktionelle Gruppe sitzt an unterschiedlichen Stellen
  3. *Tautomere:* intramolekulare Wasserstoff-Wanderung
  4. *Bindungsisomere/Valenzisomere:* Verschiebung einzelner Einfach- oder Mehrfachbindungen
- **Stereoisomere:** Die Verknüpfung der Atome ist identisch
  1. *Enantiomere:* die Moleküle verhalten sich wie Bild und Spiegelbild
  2. *Diastereomere:* die Moleküle verhalten sich nicht wie Bild und Spiegelbild

Enantiomere und Diastereomere lassen sich weiter unterteilen in Konformere, die sich durch Drehung um eine Einfachbindung ineinander überführen lassen und Konfigurationsisomere.

Beispiele für die verschiedenen Isomerie-Arten:

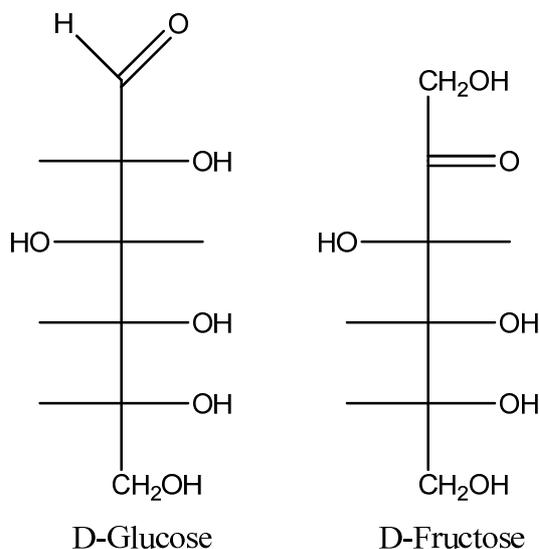


Abbildung 67: Strukturisomere

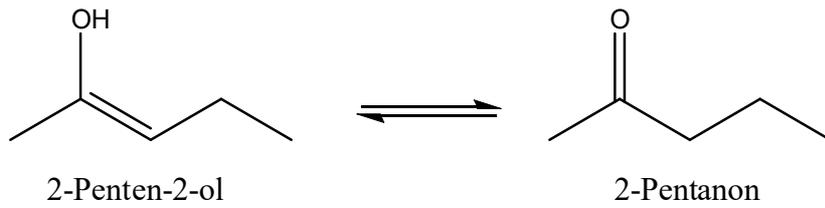


Abbildung 68: Tautomere

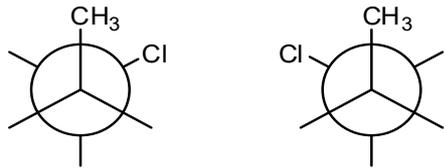


Abbildung 69: zwei konformere Enantiomere von 1-Chlor-propan

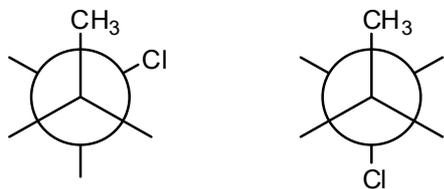


Abbildung 70: zwei konformere Diastereomere von 1-Chlor-propan

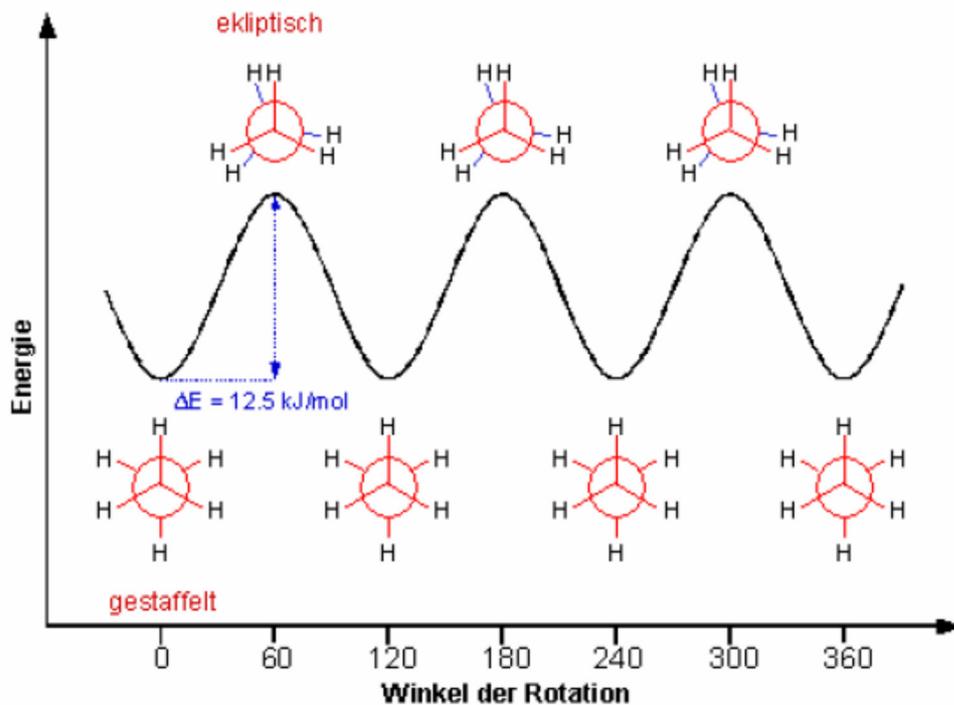


Abbildung 710: Konformationen des Ethans

Streng genommen werden nur die gestaffelten Konformationen in den Energieminima als Konformere bezeichnet, in den Energiemaxima liegen Übergangszustände vor.

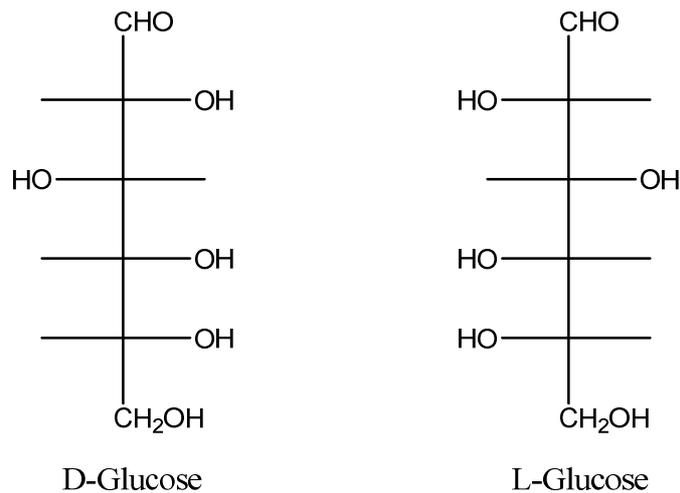


Abbildung 72: konfigurationsisomere Enantiomere

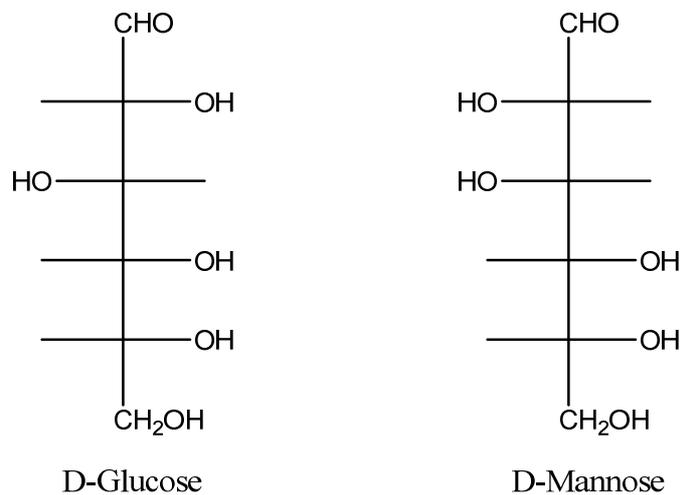


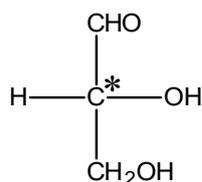
Abbildung 73: konfigurationsisomere Diastereomere

Besitzen Diastereomere mehrere Chiralitätszentren und unterscheiden sich nur in einem einzigen dieser chiralen Zentren in der Konfiguration, so spricht man von *Epimeren*, wie z.B. bei den beiden Molekülen der Glucose und der Mannose in Abbildung 70.

Für die Konfiguration am untersten chiralen Kohlenstoff-Atom der Monosaccharide gibt es zwei mögliche Orientierungen, die Hydroxyl-Gruppe zeigt nach links (L-Enantiomer) oder rechts (D-Enantiomer).

Bei dieser Einteilung handelt es sich um eine relative Konfiguration, um die Konfiguration an einem chiralen Zentrum eindeutig zu bestimmen, verwendet man die R, S-Nomenklatur, diese beruht auf dem CIP-System (nach Cahn, Ingold, Prelog).

Die Benennung der absoluten Konfiguration nach den R, S-System geschieht nach bestimmten Regeln, welche am Beispiel des Glycerinaldehyds verdeutlicht werden sollen:



**Abbildung 74: Glycerinaldehyd**

Die direkt am chiralen Kohlenstoff-Atom gebundenen Substituenten werden nach fallender Priorität geordnet. Dabei richtet man sich nach der Masse der Atome und zwar Ebene für Ebene.

Im Glycerinaldehyd findet man die folgenden vier Substituenten vor:

- H
- CHO
- OH
- CH<sub>2</sub>OH

Betrachtet man nun zuerst die direkt am chiralen Zentrum gebundenen Atome, so sieht man ein Wasserstoff-Atom, zwei Kohlenstoff-Atome und ein Sauerstoff-Atom. Damit lassen sich direkt zwei Prioritäten bestimmen, nämlich die höchste (Sauerstoff) und niedrigste Priorität (Wasserstoff).

Die beiden anderen Gruppen lassen sich zu diesem Zeitpunkt noch nicht unterscheiden. Daher geht man nun weiter (auf dem Weg der höchsten Priorität, also in Richtung des höchsten Atoms) und betrachtet die zweite Ebene, auch hier lässt sich allerdings auf den ersten Blick kein Unterschied feststellen, da beide Kohlenstoff-Atome mit einem Sauerstoff-Atom verknüpft sind. Hier greift allerdings eine Regel, die besagt, dass bei gleichen Atomen Doppelbindungen eine höhere Priorität als Einzelbindungen besitzen, damit hat die Aldehyd-Gruppe insgesamt die Priorität 2.

Vereinfacht sieht das Molekül damit so aus:

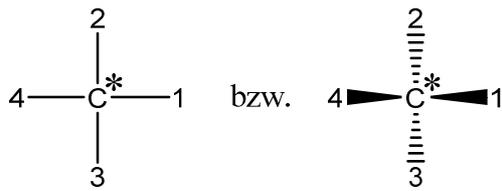


Abbildung 75

Laut Konvention muss nun das Molekül so stehen, dass die Gruppe mit der geringsten Priorität nach hinten zeigt, dabei ist es egal, ob der Substituent oben oder unten steht. Ist dies nicht der Fall dreht man das Molekül, indem man jeweils zwei Substituenten vertauscht.

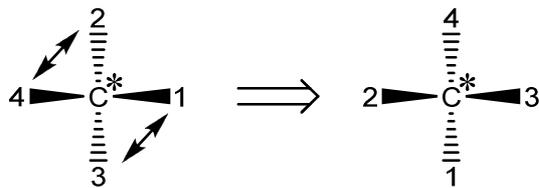


Abbildung 76

Schaut man nun in Richtung des Substituenten mit der kleinsten Priorität, ergibt sich je nach Konfiguration eine Reihenfolge der anderen drei Substitution im Uhrzeigersinn (R) oder entgegen dem Uhrzeigersinn (S). In unserem Beispiel handelt es sich demnach um R-Glycerinaldehyd.

Vergleicht man die drei verschiedenen Stereoisomere der Weinsäure, so erhält man neben dem D-Enantiomer und L-Enantiomer eine Struktur, die als *meso*-Weinsäure bezeichnet wird und eine innere Spiegelebene besitzt. *Meso*-Verbindungen besitzen damit zwar Chiralitätszentren, zeigen aber als Molekül keine chiralen Eigenschaften, d.h. diese Verbindungen drehen linear polarisiertes Licht nicht.

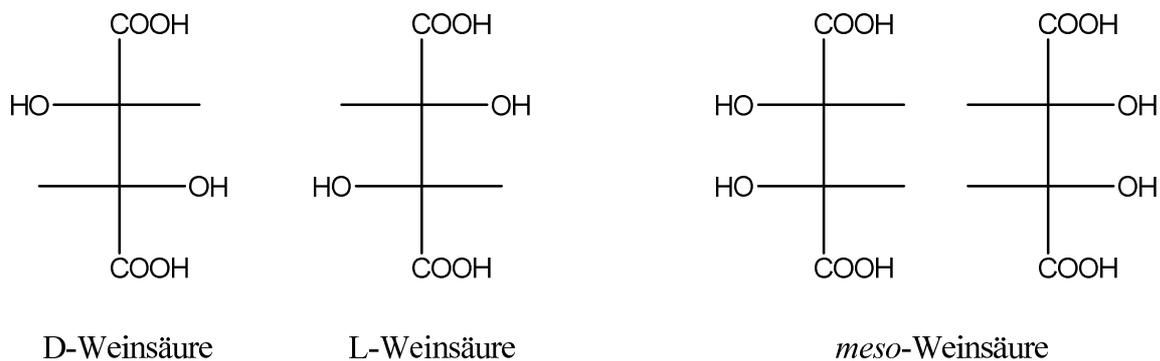


Abbildung 77: verschiedene Stereoisomere der Weinsäure

**Übung:** Bestimme die absolute Konfiguration an sämtlichen Chiralitätszentren der Stereoisomere der Weinsäure. Warum gibt es eigentlich nur drei Stereoisomere und nicht vier?

Zum Abschluss soll hier das Thalidomid (Wirkstoff des Schlaf- und Beruhigungsmittels Contergan) als ein bekanntes Beispiel für die unterschiedliche biologische Wirksamkeit eines Enantiomerenpaares dienen. Die konfigurationsisomeren Enantiomere wurden als Racemat (1:1-Gemisch beider Enantiomere) auf den Markt gebracht, doch nur ein Enantiomer (das S-Enantiomer) induziert die entstandenen Missbildungen an Embryonen.

Allerdings traten diese teratogenen Nebenwirkungen auch bei Einnahme des reinen R-Enantiomers auf. Dies beruht darauf, dass im Körper eine Umwandlung der beiden Enantiomere ineinander stattfindet, und zwar über eine Keto-Enol-Tautomerie.

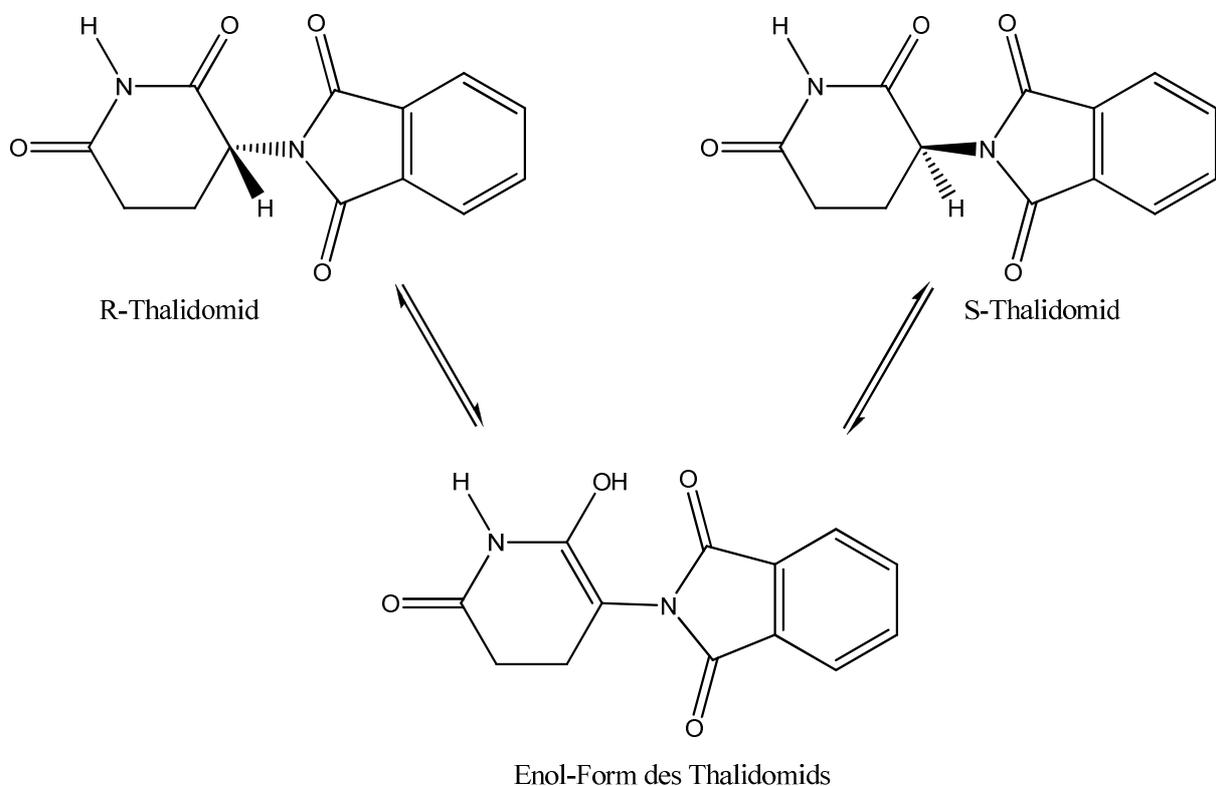


Abbildung 78: Umwandlung der Thalidomid-Enantiomere

## Inhaltsverzeichnis

---

1. Atomaufbau und Aufbau des PSE	1 - 8
2. Zustandsformen der Materie	9 - 16
3. Die chemische Bindung	17 - 26
4. Chemische Grundgesetze und Stöchiometrie	27 - 32
5. Kinetik und Thermodynamik	33 - 34
6. Chemisches Gleichgewicht & Löslichkeitsprodukt	35 - 40
7. Oxidation und Reduktion	41 - 44
8. Säuren und Basen	47 - 52
9. Grundlagen der Organischen Chemie	53 - 56
10. Radikalische Substitution von Alkanen	57 - 58
11. Nucleophile Substitutionen	59 - 62
12. Eliminierungen	63 - 66
13. Additionen an C-C-Doppelbindungen	67 - 70
14. Elektrophile Substitution am Aromaten	71 - 80
15. Alkohole	81 - 84
16. Carbonylverbindungen	85 - 88
17. Kohlenhydrate	89 - 94
18. Aminosäuren	95 - 96
19. Heterocyclen	97 - 98
20. Stereochemie	99 - 104