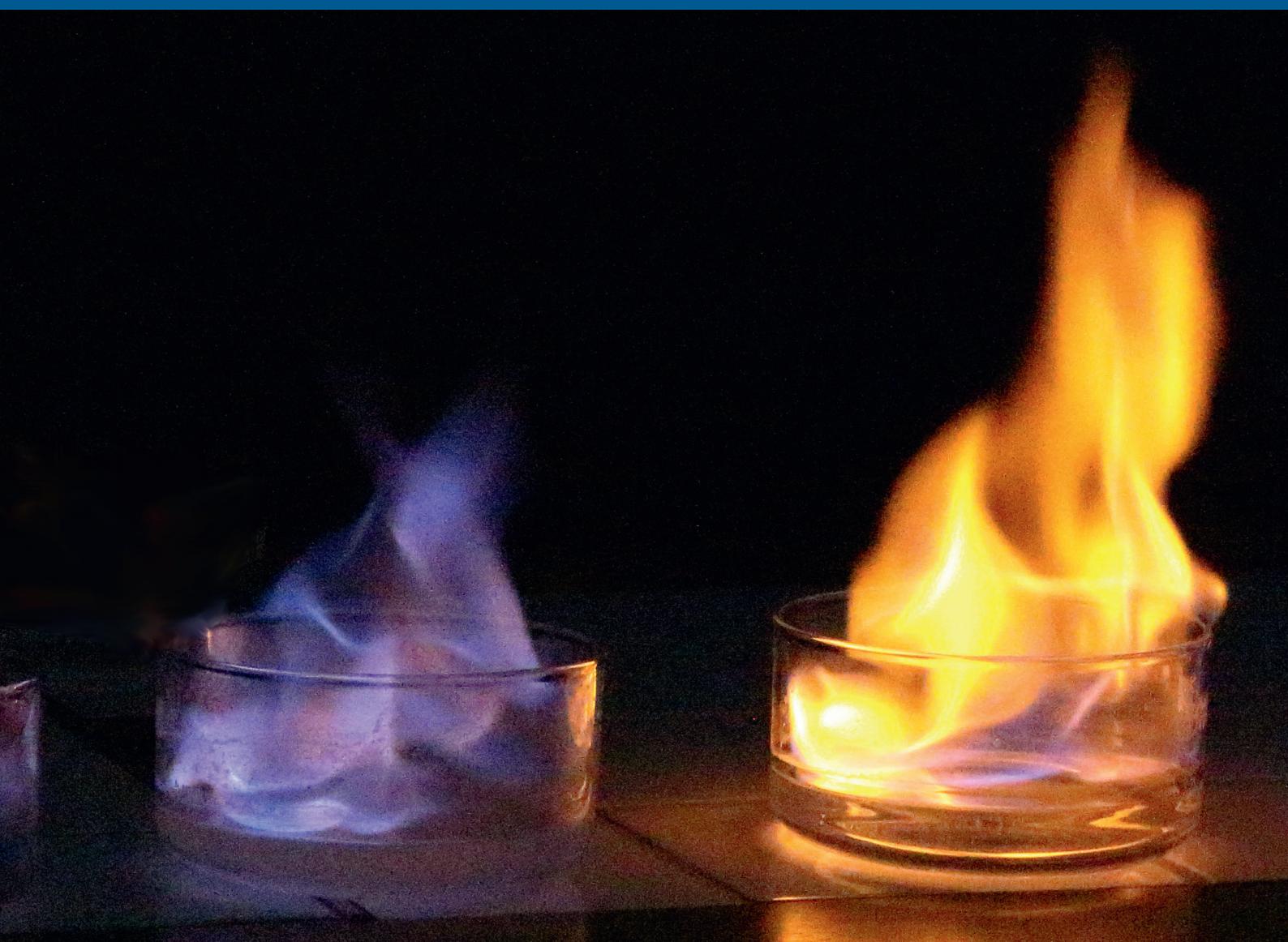




universität  
wien

## Grundlagen der Chemie

Vorbereitungsliteratur für das Aufnahmeverfahren





## Impressum

### Titel:

#### **Grundlagen der Chemie**

Vorbereitungsliteratur für das Aufnahmeverfahren

### Autoren:

Lothar Brecker  
Wolfgang Kandioller  
Michael Malarek  
Martin Marker  
Klaus Richter

### Mitarbeit:

Evelyn Fülöp  
Angelika Menner  
Günter Trettenhahn

### Herausgeberin:

Universität Wien  
Universitätsring 1  
1010 Wien

**März 2020**

Erstellt im Zuge des Open Education Austria Projekts.

Mit der freundlichen Unterstützung des Center for Teaching and Learning der Universität Wien.



**Lizenziert unter der CC BY-NC-SA 3.0 AT Lizenz**

Dieses Werk ist unter einer Creative Commons Lizenz vom Typ Namensnennung - Nicht-kommerziell - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Österreich zugänglich. Um eine Kopie dieser Lizenz einzusehen, konsultieren Sie <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/at/> oder wenden Sie sich brieflich an Creative Commons, Postfach 1866, Mountain View, California, 94042, USA.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Allgemeine Chemie</b>	<b>8</b>
1.1. Einführung	8
1.1.1. Materie und ihre Klassifizierung	8
1.1.2. Einheiten	10
1.1.3. Aufbau der Atome	11
1.1.4. Radioaktivität und Zerfallsgeschwindigkeit	12
1.1.5. Die Elektronenhülle	13
1.1.6. Welle-Teilchen Dualismus	14
1.1.7. Quantenzahlen und Orbitale	15
1.1.8. Hund'sche Regel und Pauli Prinzip	17
1.1.9. Das Periodensystem	19
1.1.10. Die chemische Bindung	20
1.1.11. Moleküle und Ionen	21
1.1.12. Ionisierungsenergie	22
1.1.13. Elektronenaffinität	23
1.1.14. Ionische Bindung	23
1.1.15. Kovalente Bindung	24
1.1.16. Elektronegativität	27
1.1.17. VSEPR Theorie, Hybridisierung, Hybridorbitale und Geometrien	29
1.1.18. Metallbindung, Metallgitter, Packungen	31
1.1.19. Das Mol	32
1.1.20. Reaktionsgleichungen	33
1.1.21. Begrenzende Reaktanden und Ausbeute	34
1.1.22. Konzentrationen	35
1.1.23. Gasgesetze und Gasgleichung	36
1.2. Chemische Gleichgewichte	37
1.2.1. Energieumsatz chemischer Reaktionen	37
1.2.2. Das chemische Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz	39
1.2.3. Reaktionskinetik	40
1.2.4. Das Prinzip des kleinsten Zwangs (Verschiebung des Gleichgewichts) und Katalyse	42
1.2.5. Phasenübergänge	43
1.2.6. Lösungen (Dissoziation und Solvatation)	45
1.2.7. Löslichkeitsprodukte	46
1.3. Chemische Reaktionen in wässriger Lösung	48
1.3.1. Säuren und Basen	48
1.3.2. Säure-Basen Gleichgewicht	49
1.3.3. Pufferlösungen	55
1.3.4. Reduktion, Oxidation	56
1.3.5. Redoxreaktionen	57
1.3.6. Elektrochemie	60

<b>2. Organische Chemie</b>	<b>66</b>
2.1. Grundlagen	66
2.1.1. Strukturen	66
2.1.2. Einteilungen organischer Verbindungen	67
2.1.3. Isomerie	68
2.2. Aliphatische Kohlenwasserstoffe	73
2.2.1. Alkane	73
2.2.2. Alkene	74
2.2.3. Alkine	75
2.3. Aromatische Kohlenwasserstoffe und Verbindungen	76
2.3.1. Der aromatische Zustand	76
2.3.2. Benzen und substituierte Benzene	77
2.3.3. Elektrophile Substitution am Aromaten ( $S_E Ar$ )	77
2.3.4. Kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe und Heteroaromaten	78
2.4. Funktionelle Gruppen in organischen Verbindungen	79
2.5. Halogenalkane	80
2.5.1. Radikalische Substitution ( $S_R$ )	81
2.6. Alkohole und Phenole	82
2.6.1. Alkohole	82
2.6.2. Bimolekulare nukleophile Substitution ( $S_N 2$ )	83
2.6.3. Monomolekulare nukleophile Substitution ( $S_N 1$ )	84
2.6.4. Einflüsse auf $S_N 1$ -Reaktionen und $S_N 2$ -Reaktionen	84
2.6.5. Stereochemie bei $S_N 1$ -Reaktionen und $S_N 2$ -Reaktionen	85
2.6.6. Phenole	86
2.7. Ether	87
2.8. Amine	88
2.9. Carbonylverbindungen	89
2.9.1. Aldehyde	89
2.9.2. Ketone	90
2.10. Carbonsäuren und Carbonsäurederivate	91
2.10.1. Carbonsäuren	91
2.10.2. Carbonsäureesterbildung und Carbonsäureesterhydrolyse	94
2.10.3. Carbonsäureester	95
2.10.4. Weitere Carbonsäurederivate	95
2.11. Naturstoffe	96
2.11.1. Kohlenhydrate	96
2.11.2. Fette	99
2.11.3. Aminosäuren	100

<b>3. Anorganische Stoffchemie</b>	<b>102</b>
3.1. Einleitung	102
3.2. Der Wasserstoff	103
3.2.1. Allgemeines	103
3.2.2. Darstellung	104
3.2.3. Verwendung	105
3.3. Die Edelgase	105
3.3.1. Allgemeines	105
3.3.2. Darstellung	106
3.3.3. Verwendung	106
3.4. Die Halogene	107
3.4.1. Allgemeines	107
3.4.2. Die Chemie der Halogene	108
3.5. Die 6. Hauptgruppe: Sauerstoff und Schwefel	110
3.5.1. Allgemeines	110
3.5.2. Der Sauerstoff	110
3.5.3. Der Schwefel	115
3.6. Die 5. Hauptgruppe: Stickstoff und Phosphor	118
3.6.1. Der Stickstoff	118
3.6.2. Der Phosphor	121
3.7. Die 4. Hauptgruppe: Kohlenstoff und Silicium	124
3.7.1. Der Kohlenstoff	124
3.7.2. Das Silicium	127
3.8. Die Metalle	129
3.8.1. Einige wichtige Gebrauchsmetalle	131
<b>4. Appendix</b>	<b>134</b>





# 1. Allgemeine Chemie

## 1.1. Einführung

### 1.1.1. Materie und ihre Klassifizierung

Materie umfasst alles was Raum beansprucht und Masse besitzt. Sie besteht aus unterschiedlichen Stoffen, welche wiederum aus einer begrenzten Zahl einfacher Bestandteile, den Elementen, aufgebaut sind. Ein Element ist ein Baustein, der in keine einfacheren Einzelteile mehr zerlegt werden kann.



*Ein Element ist ein Stoff, der mit chemischen Methoden, wie Wärme, Licht, mechanischer oder elektrischer Energie nicht weiter zerlegt werden kann.*

*- Antoine Lavoisier, 1789*



Gegenwärtig sind 118 Elemente bekannt von denen ca. 90 in der Natur vorkommen und die übrigen 30 durch Kernreaktionen künstlich erzeugt wurden.

Jedes Element hat einen Namen und besitzt ein chemisches Symbol, das durch internationale Abkommen festgelegt ist. Die Symbole bestehen aus ein bis drei Buchstaben und sind in der Regel Abkürzungen der lateinischen Namen der Elemente. Das Vorkommen und die Häufigkeit der Elemente variieren abhängig von der Lokalisation mitunter stark. Während Sauerstoff in der der Erdkruste das häufigste Element ist, kommt auf die gesamte Erde bezogen Eisen und auf das Universum Wasserstoff am häufigsten vor.

In welchem Ausmaß ein Element wirtschaftlich genutzt werden kann, hängt nicht von seiner Abundanz, sondern von seiner Zugänglichkeit ab. Einige oftmals verwendete Elemente (z.B.: Kupfer, Blei) können mit einfachen Verfahren aus Erzen gewonnen werden, obwohl sie seltener vorkommen. Umgekehrt finden einige häufig vorkommende Stoffe (z.B. Rubidium, Titan, Zirconium) weniger Verwendung, weil ihre Bestände in geringen Konzentrationen weit verteilt sind, ihre Gewinnung aus Erzen schwierig und teuer ist oder weil sie technisch und wirtschaftlich nicht von großem Interesse sind.

Als Verbindung bezeichnet man eine Substanz, die in einem bestimmten Verhältnis aus verschiedenen Elementen zusammengesetzt ist.

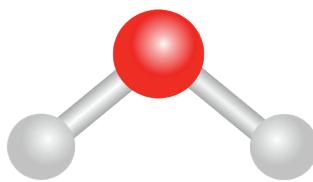


*Nach dem Gesetz der konstanten Proportionen besteht eine Verbindung immer aus den gleichen Elementen in einem definierten Massenverhältnis.*

*- Joseph Proust, 1799*

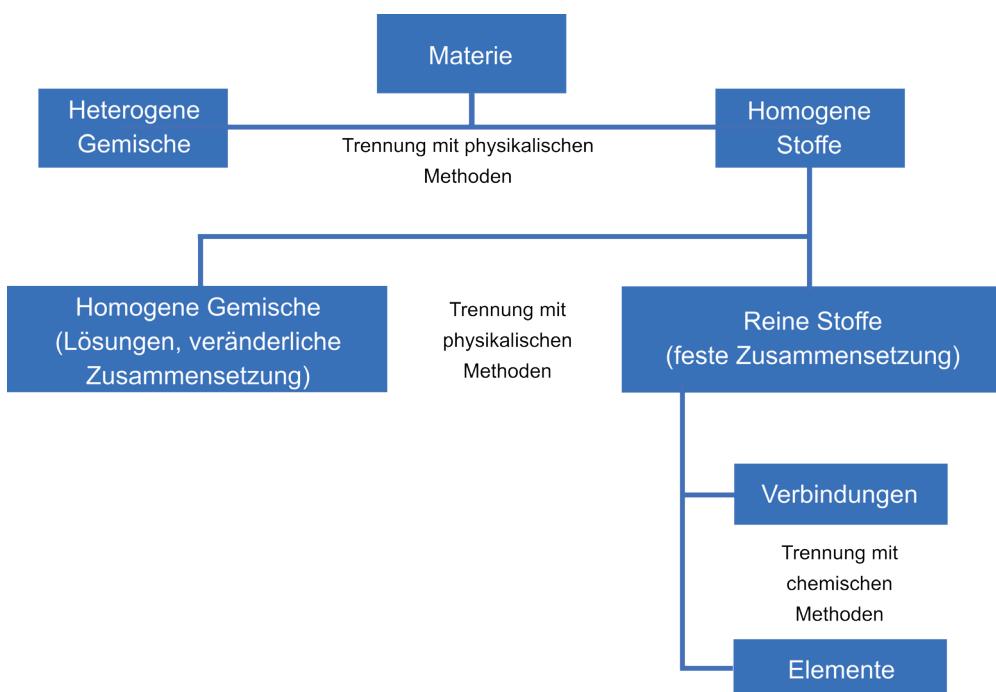


Die Verbindung Wasser besteht zum Beispiel aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis 2:1 (Abbildung 1.1.). Verbindungen haben andere Eigenschaften als die Elemente, aus denen sie bestehen.



**Abbildung 1.1.** Ein Wassermoleköl, bestehend aus einem Sauerstoff und zwei Wasserstoffatomen.

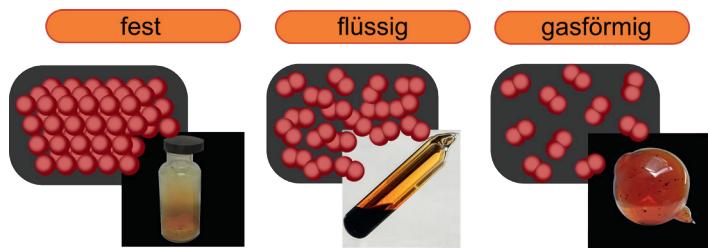
Elemente und Verbindungen sind reine Stoffe, wohingegen Mischungen von Reinsubstanzen in wechselndem Mengenverhältnis als Gemische bezeichnet werden. Die Eigenschaften von Gemischen hängen von diesem Mengenverhältnis sowie von den Eigenschaften ihrer Bausteine ab. Weiters unterscheidet man zwei Sorten von Gemischen. Ein heterogenes Gemisch besteht erkennbar aus unterschiedlichen Teilen (z.B.: eine Mischung aus Sand und Eisenpulver). Ein homogenes Gemisch erscheint nach außen hin einheitlich (z.B.: Luft, Milch oder eine Gold-Silber-Legierung), obwohl auch sie aus verschiedenen Bausteinen besteht. Die genannte Klassifizierung der Stoffe ist in Abbildung 1.2. dargestellt.



**Abbildung 1.2.** Klassifizierung der Stoffe.

Eine abgegrenzte Menge eines einheitlichen, d. h. homogenen Stoffes innerhalb eines Gemischs nennt man eine Phase. Heterogene Gemische bestehen aus mehreren Phasen, zwischen denen es erkennbare Grenzen (Phasengrenzen) gibt. Ein Beispiel für ein heterogenes Gemisch ist Granit, in dem drei Phasen erkennbar sind: farblose Quarz-, schwarze Glimmer- und rosaarbene Feldspatkristalle.

Materie begegnet uns in drei Aggregatzuständen: fest, flüssig und gasförmig (siehe Abbildung 1.3.). Feste Stoffe zeichnen sich durch eine stabile äußere Form und ein definiertes Volumen aus. Flüssigkeiten besitzen ebenfalls ein definiertes Volumen, aber keine stabile Form. Gase besitzen weder ein definiertes Volumen noch eine Form. Sie füllen den zur Verfügung gestellten Raum ganz aus. Je nachdem, in welchem Aggregatzustand sich die einzelnen Phasen heterogener Gemische befinden, teilt man sie gemäß Tabelle 1.1. ein.



**Abbildung 1.3.** Brom in verschiedenen Aggregatzuständen.

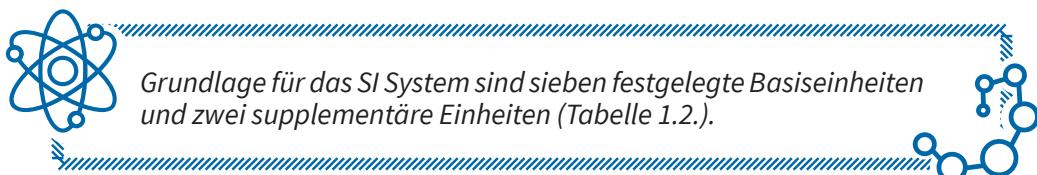
Heterogene und homogene Gemische können mit Hilfe physikalischer Methoden getrennt werden. Zur Auf trennung von Verbindungen in die enthaltenen Elemente sind dagegen chemische Methoden notwendig. Zustandsänderungen bei denen sich die äußere Gestalt ändert (z.B.: Schmelzen, Verdampfen) sind physikalische Vorgänge. Dabei werden keine neuen Verbindungen gebildet, sondern bestehende Stoffe umgeformt. Im Gegensatz werden bei chemischen Vorgängen Stoffe unter Bildung neuer Verbindungen geschaffen. Die chemischen Eigenschaften eines reinen Stoffes beschreiben sein Verhalten bei chemischen Vorgängen, die physikalischen Eigenschaften das Verhalten bei physikalischen Vorgängen. Sie alle sind Funktionen der physikalischen Bedingungen, d. h. sie hängen unter anderem vom Aggregatzustand, von Druck und Temperatur, von der An- oder Abwesenheit von Fremdstoffen oder der Einwirkung verschiedenster Strahlungsarten (z.B.: Wärme-, UV-, IR- Strahlung, ...) ab.

Aggregatzustand der Phasen	Bezeichnung	Beispiele	Verfahren zur Phasentrennung
fest + fest	Gemenge	Granit, Sand+Salz	Sortieren, Sieben, Flotation, Scheidung nach Dichte, elektrostatische Trennung, Extraktion
fest + flüssig	Suspension	Malerfarbe, Schlamm	Sedimentieren + Dekantieren, Zentrifugieren, Filtrieren
flüssig + flüssig	Emulsion	Milch	Zentrifugieren, Scheidetrichter
fest + gasförmig	Aerosol	Rauch	Sedimentieren, Filtrieren, elektrostatische Trennung
flüssig + gasförmig	Aerosol	Nebel, Schaum	Sedimentieren

**Tabelle 1.1.** Klassifizierung von heterogenen Gemischen. Gasförmige Stoffe mischen sich immer homogen miteinander.

### 1.1.2. Einheiten

Das internationale Einheitensystem, abgekürzt SI (Système International d'Unités), ist essentiell für wissenschaftliches Arbeiten. Grundlage für dieses System sind sieben festgelegte Basiseinheiten (Tabelle 1.2.) und durch ausgewählte Präfixe werden Vielfache dieser Einheiten gekennzeichnet (z.B.  $10^{-12}$  Kilogramm = 1 Nanogramm (1 ng); Tabelle 4.1.). Durch algebraische Kombination der Basiseinheiten ergeben sich abgeleitete Einheiten (z.B. Geschwindigkeit m/s; Tabelle 4.2.).



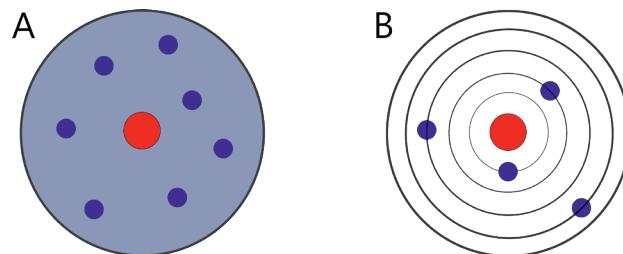
Nichtsdestotrotz werden in der Wissenschaft immer noch andere Einheiten verwendet, obwohl von dieser Möglichkeit so wenig wie möglich Gebrauch gemacht werden sollte, z.B.: Grad Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) für die Temperatur, Minute und Stunde für die Zeit, Liter für das Volumen und Bar für den Druck. Weil vor der Festlegung des Internationalen Einheitensystems im Jahre 1960 eine Reihe anderer Einheiten in Gebrauch war und diese mancherorts beharrlich weiterverwendet werden, muss man auch mit den alten Einheiten vertraut sein.

Zu messende Größe	Einheit	Symbol
Basiseinheit		
Länge	Meter	m
Masse	Kilogramm	kg
Zeit	Sekunde	s
Elektrischer Strom	Ampère	A
Temperatur	Kelvin	K
Stoffmenge	Mol	mol
Lichtstärke	Candela	cd

**Tabelle 1.2.** Tabelle der SI Einheiten inkl. Abkürzungen

### 1.1.3. Aufbau der Atome

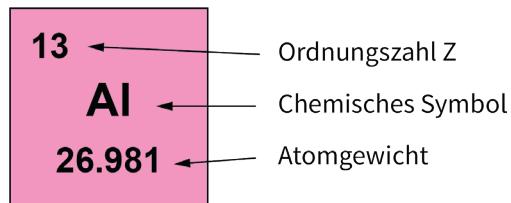
Zur Beschreibung des Aufbaus eines Atoms wurden verschiedene Modelle entwickelt. Die ersten Atommodelle die weithin bekannt waren, wurden 1911 von Ernest Rutherford und 1913 von Nils Bohr entwickelt (Abbildung 1.4.). Ernest Rutherford führte den Begriff des Atomkerns ein und definierte ihn als kleine, positiv geladene Kugel. Die Elektronen liegen in dieser Beschreibung wie Rosinen in einem Teig rund um den Kern verteilt. Nils Bohr modifizierte Rutherford's Modell. Er behielt die Beschreibung des Atomkerns bei, postulierte allerdings, dass er von Elektronen auf kreisförmigen, geschlossenen Bahnen umkreist wird.



**Abbildung 1.4.** Die Atommodelle nach Rutherford und Bohr.

Heute ist bekannt, dass Atomkerne in grober Näherung aus positiv geladenen Protonen (p) und den elektrisch neutralen Neutronen (n) bestehen. Diese Kernteilchen (Nukleonen) haben annähernd gleiche Masse, während die Atomhülle von einfach negativ geladenen Elektronen gebildet wird. Ihre Masse ist nur etwa 1/1800 der Nukleonen.

Die Ordnungszahl (Z) ist durch die Anzahl an Protonen im Kern definiert und bestimmt auch die Stellung im Periodensystem (siehe Abbildung 1.5. und 1.13.). Die Kernladungszahl ist zahlenmäßig identisch mit der Ordnungszahl. Die Massenzahl ist die Summe der Neutronen und Protonen des Atomkerns. Ist das Atom ungeladen, also neutral, ist die Anzahl der Protonen und Elektronen gleich.



**Abbildung 1.5.** Beispiel der Darstellung von Aluminium im Periodensystem.

Als Isotop bezeichnet man Atome deren Anzahl an Neutronen im Kern bei gleicher Kernladungszahl variieren und besitzen gleiche chemische Eigenschaften. Bei der Symboldarstellung der Isotope schreibt man anstelle der Kernladungszahl nur die Massenzahl (z.B.:  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ). Eine Sonderklasse bilden instabile Isotope einer Atomart. Sie werden Radioisotope genannt (z.B.:  $^{3}\text{H}$ ,  $^{18}\text{F}$ ,  $^{11}\text{C}$ , ...).

#### 1.1.4. Radioaktivität und Zerfallsgeschwindigkeit

Instabile Atomkerne wandeln sich spontan in stabilere Kerne um. Einige instabile Kernsorten kommen natürlich vor, während andere künstlich hergestellt werden. Sie zerfallen plötzlich unter Abgabe von Strahlung und werden dabei in Atome anderer Elemente umgewandelt. Diese Erscheinung, die Radioaktivität, wurde 1896 von Henri Becquerel entdeckt, aber erst Rutherford konnte die drei Arten der beobachteten Strahlung (mit dem bekannten Streuversuch, 1909-1913) erklären. Sie werden Alpha- ( $\alpha$ ), Beta- ( $\beta$  -) und Gamma- ( $\gamma$ -)Strahlen genannt. Weitere Arten von radioaktiver Strahlung sind bekannt, treten jedoch nicht bei natürlich vorkommenden Elementen auf.

- $\alpha$  - Strahlen bestehen aus  $^{4}\text{He}$ -Teilchen, welche aus zwei Protonen und zwei Neutronen aufgebaut sind. Sie werden aus einer radioaktiven Substanz mit Geschwindigkeiten von über 10000 km/s emittiert.
- $\beta$  - Strahlen bestehen aus Elektronen, die mit etwa 130000 km/s emittiert werden.
- $\gamma$  - Strahlen sind elektromagnetische Strahlen ähnlich den Röntgenstrahlen. Sie sind jedoch energiereicher.

Für die Zerfallsgeschwindigkeit von allen radioaktiven Substanzen gilt ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Sie ist unabhängig von der Temperatur, aber abhängig von der Menge der vorhandenen radioaktiven Substanz.  $N(t)$  sei die Zahl der vorhandenen Atome einer radioaktiven Substanzprobe beim Zeitpunkt  $t$ ,  $N_0$  ist die Anzahl zu Beginn. Für die mathematische Beschreibung dieses Zerfalls gilt Formel 1.1., wobei  $\lambda$  die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls (Zerfallskonstante) ist.

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

**Formel 1.1.** Formel zur Beschreibung des radioaktiven Zerfalls.

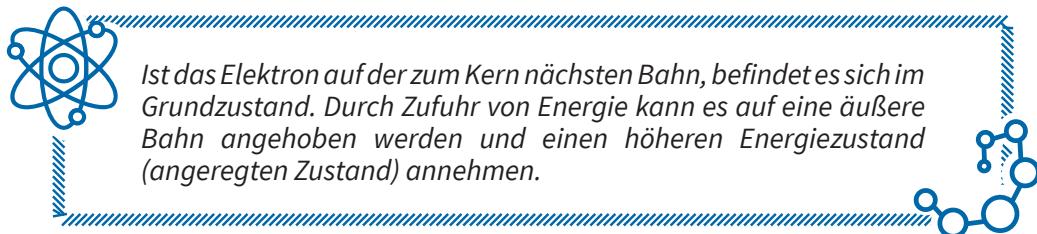
Die Zeit, die abläuft, bis die Hälfte der Probe zerfallen ist, nennt man die Halbwertszeit ( $t_{1/2}$ ; Formel 1.2.). Jedes radioaktive Nuklid hat eine charakteristische Halbwertszeit. Die entsprechenden Werte können sehr variieren. Zum Beispiel wird die Halbwertszeit für  $^{5}\text{Li}$  auf  $10^{-21}$  s geschätzt, während  $^{238}\text{U}$  eine Halbwertszeit von  $4,5 \cdot 10^9$  Jahren hat. Nachdem die Halbwertszeit einmal abgelaufen ist, ist nur noch die Hälfte dieser Menge ( $1/2 N_0$  Atome) unverändert vorhanden.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

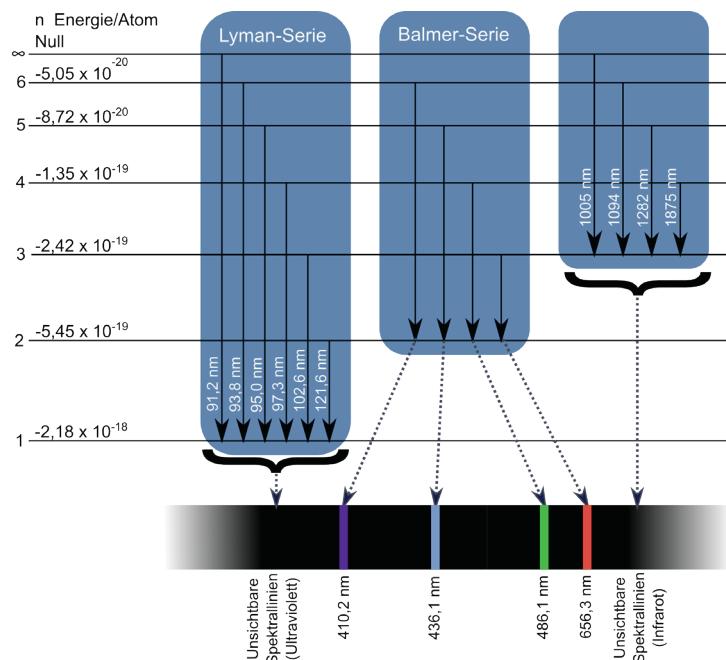
**Formel 1.2.** Allgemeine Formel für die Halbwertszeit des radioaktiven Zerfalls.

### 1.1.5. Die Elektronenhülle

Das Wasserstoff-Atom besteht aus einem Elektron und einem Atomkern, der nur ein Proton enthält. Nach der Bohr-Theorie gilt Folgendes: Das Elektron des Wasserstoff-Atoms kann sich nur auf bestimmten Kreisbahnen aufhalten. Diese Bahnen werden auch Energieniveaus, Energiezustände, Energieterme oder Schalen genannt und sind konzentrisch um den Atomkern angeordnet. Jede Bahn wird mit einem Buchstaben (K, L, M, N ...) oder einer Zahl  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  bezeichnet. Für jede Bahn, auf der das Elektron den Atomkern umkreist, hat das Elektron eine bestimmte Energie. Auf der K-Schale ( $n = 1$ ), die dem Atomkern am nächsten ist, kommt dem Elektron die geringste Energie zu. Um das Elektron auf eine weiter außen liegende Bahn zu bringen, ist eine Energiezufuhr nötig, da Arbeit gegen die elektrostatische Anziehungskraft zwischen positiv geladenem Kern und negativ geladenem Elektron geleistet werden muss.



Wenn das Elektron von einem angeregten Zustand auf eine weiter innen liegende Bahn zurückfällt, wird ein definierter Energiebetrag freigesetzt und in Form eines Lichtquants entsandt. Der Energiebetrag entspricht der Differenz der Energien des höheren und des niedrigeren Energiezustands. Das Lichtquant besitzt eine bestimmte Frequenz und Wellenlänge. Das trägt zu einer charakteristischen Spektrallinie bei (Abbildung 1.6.). Jeder Übergang hat eine eigene Spektrallinie und unterschiedliche Spektrallinien gehören zu Elektronensprüngen zwischen unterschiedlichen Energieniveaus.

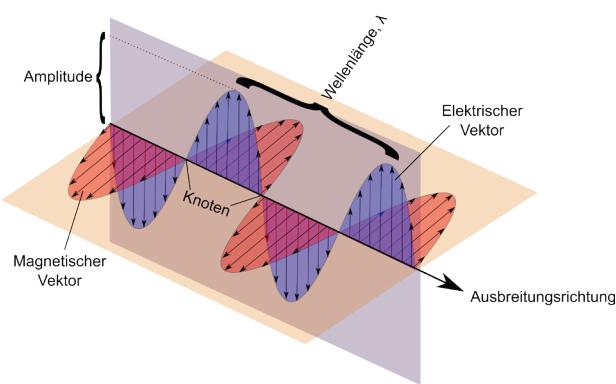


**Abbildung 1.6.** Verschiedene Energieübergänge erzeugen unterschiedliche Spektrallinien.

Bohrs Theorie gilt nur für den einfachsten Fall des Wasserstoffkerns. Für komplexere Atomkerne muss dieses Modell modifiziert werden.

### 1.1.6. Welle-Teilchen Dualismus

Energie existiert in unterschiedlichen Formen. Eine dieser Formen ist Licht, welches sich mit Lichtgeschwindigkeit im Raum ausbreitet. Eigenschaften des Lichts können abhängig vom jeweiligen Sachverhalt als Welle- oder Teilchenstrahl beschrieben werden („Welle-Teilchen-Dualismus“, Abbildung 1.7.).



**Abbildung 1.7.** Der Welle-Teilchen-Dualismus.

Die Teilchentheorie nahm ihren Anfang im 17. Jahrhundert als Newton die geometrische Optik unter der Annahme entwickelte, das Licht bestehe aus Teilchen. Experimente im 19. Jahrhundert zeigten erstmals den Wellencharakter von Licht, da dieses zur Interferenz gebracht werden konnte. 1905 postulierte Albert Einstein in seiner Abhandlung zum Photoeffekt, dass das Licht aus sogenannten „Lichtquanten“ (auch Photonen oder Lichtteilchen) bestehen solle. Er stützte sich dabei auf die Forschung von Max Planck, der erstmals die Formel für die Energie eines Photons formulierte (Formel 1.3.).

$$E = h \cdot f$$

**Formel 1.3.** Formel für die Energie des Photons (E), wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum ist und f die Frequenz des Photons.

Im Jahr 1924 beobachtete Louis de Broglie den Wellencharakter massenbehafteter Teilchen. Er erkannte, dass ein indirekter Zusammenhang zwischen dem Impuls (p) und der Wellenlänge ( $\lambda$ ) eines Teilchens besteht (Formel 1.4.).

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

**Formel 1.4.** Zusammenhang zwischen Wellenlänge ( $\lambda$ ) und Impuls (p) eines Teilchens, wobei h wiederum das Planck'sche Wirkungsquantum ist.

Diese Gleichung erfasst im weiteren Sinne auch die Gleichung für Photonen (Formel 1.5.).

$$p = \frac{E}{c}$$

**Formel 1.5.** Gleichung für Photonen basierend auf der speziellen Relativitätstheorie (p ist der Impuls des Photons, E die Energie des Photons und c die Lichtgeschwindigkeit).

Daraus ergibt sich für die Wellenlänge ( $\lambda$ ) ein Zusammenhang zwischen der Lichtgeschwindigkeit (c) und der Frequenz (f) (Formel 1.6.).

$$\lambda = \frac{c}{f}$$

**Formel 1.6.** Zusammenhang zwischen der Wellenlänge ( $\lambda$ ) des Lichts, der Lichtgeschwindigkeit (c) und der Frequenz des Photons (f).

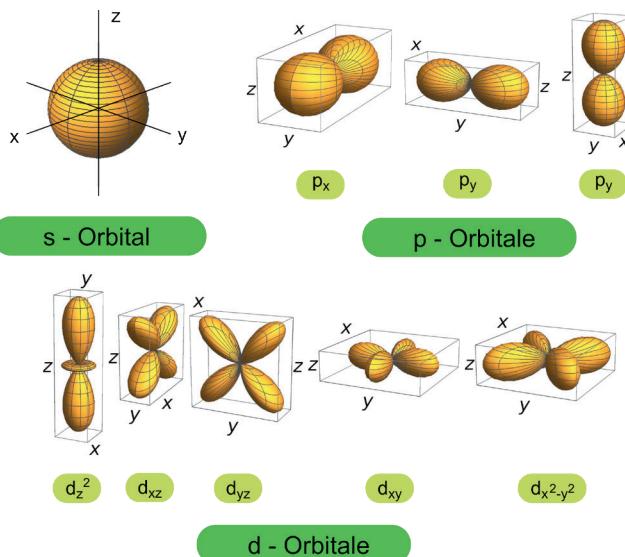
### 1.1.7. Quantenzahlen und Orbitale

Die oben eingeführten Gleichungen werden zur Definition der Aufenthaltsbereiche der Atome benötigt. Diese Aufenthaltsbereiche werden Atomorbitale genannt. Um die Orbitale beschreiben zu können, braucht man für jedes Elektron eines Atoms drei Quantenzahlen. Die Hauptquantenzahl n bezeichnet die Schale, der ein Elektron zugeordnet wird. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ist in diesem Bereich relativ hoch. Der Zahlenwert für n muss eine positive ganze Zahl sein: n = 1, 2, 3, ...

Je größer der Zahlenwert, desto weiter ist die Schale vom Atomkern entfernt. Jede Schale kann weiter in Unterschalen aufgeteilt werden. Die Anzahl an Unterschalen ist gleich n. Für n = 1 gibt es nur eine Unterschale, für n = 2 sind es zwei usw. Sie werden durch die Nebenquantenzahl l beschrieben welche die Werte l = 0, 1, 2, ... (n - 1) annehmen kann. Die Unterschalen werden häufig mit Buchstaben anstelle der l-Werte bezeichnet: l = 0, 1, 2, 3 die entsprechenden Buchstabsymbole sind s, p, d, f. Durch Kombination der Hauptquantenzahl und den Nebenquantenzahlen in Buchstabenform kann man die Unterschalen genau bezeichnen. Die Unterschale mit n = 2 und l = 0 wird 2s genannt; 2p steht für n = 2 und l = 1. Innerhalb einer Schale nimmt die Energie der Elektronen mit steigendem l-Wert zu. Für die Schale n = 3 nehmen die Energien zum Beispiel in der Reihenfolge 3s < 3p < 3d zu. Jede Unterschale besteht aus einem oder mehreren Orbitalen. Die Anzahl der Orbitale ist 2l + 1. Die Details und Abbildungen zu den einzelnen Orbitaltypen sind Tabelle 1.3. und Abbildung 1.8. zu entnehmen.

Name	Ehemalige Bedeutung	Nebenquantenzahl	Form/Aussehen	Anzahl (2·l+1)
s-Orbital	sharp	$l = 0$	kugelsymmetrisch	1
p-Orbital	principal	$l = 1$	hantelförmig	3
d-Orbital	diffuse	$l = 2$	gekreuzte Doppelhantel	5
f-Orbital	fundamental	$l = 3$	rosettenförmig	7

**Tabelle 1.3.** Die Orbitale mit ihren Bezeichnungen, Haupt- und Nebenquantenzahlen.



**Abbildung 1.8.** s-, p- und d-Orbitale.

Weiters kann man auch die Orbitale einer Unterschale unterscheiden. Hierzu wurde die Magnetquantenzahl  $m$  eingeführt. Bei gegebener Nebenquantenzahl  $l$  kann  $m$  die Werte  $m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), +l$  annehmen (Tabelle 1.4.).

<b><math>l</math></b>	<b><math>m</math></b>	<b>Orbitaltyp</b>	<b>Orbitalanzahl</b>
0	0	s-Orbital	1
1	-1, 0, +1	p-Orbital	3
2	-2, -1, 0, +1, +2	d-Orbital	5

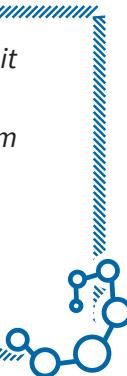
**Tabelle 1.4.** Mögliche Werte der Magnetquantenzahl  $m$  bei gegebener Nebenquantenzahl  $l$  und die sich daraus ergebenden Orbitaltypen mit ihrer Anzahl.

Jedes Orbital in einem Atom wird also durch einen Satz der drei Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m$  identifiziert. Um ein Elektron vollständig zu beschreiben, benötigt man zusätzlich eine vierte Quantenzahl, die Spinmagnetquantenzahl  $s$  (kurz Spinquantenzahl). Sie beschreibt die Spinrichtung des Elektrons und kann nur einen von zwei Werten annehmen:  $s = +\frac{1}{2}$  oder  $-\frac{1}{2}$ . Zwei Elektronen mit verschiedenen s-Werten haben entgegengesetzten Spin.



Im Ganzen lässt sich der Zustand eines Elektrons in einem Atom mit den vier Quantenzahlen beschreiben:

1. *n* bezeichnet die Schale und den mittleren Abstand vom Atomkern.
2. *l* bezeichnet die Unterschale und Gestalt des Orbitals.
3. *m* bezeichnet die Orientierung des Orbitals.
4. *s* beschreibt die Spinrichtung des Elektrons.



### 1.1.8. Hund'sche Regel und Pauli Prinzip

Nachdem festgestellt wurde, dass es verschiedene Orbitale gibt, können die Elektronen eines Atoms nun auf diese verteilt werden.



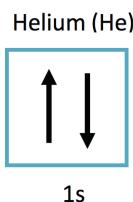
Die Besetzung der Orbitale eines Atoms mit Elektronen bezeichnet man als die Elektronenkonfiguration des Atoms.



Für die Orbitalbesetzung gibt es einige quantenmechanische Regeln. Die erste dieser Regeln ist das Pauli Prinzip. Das Pauli-Prinzip besagt, dass keine Elektronen in einem Atom in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen können. Würden zwei Elektronen in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen, wären sie ident und somit nicht unterscheidbar. Aus dem Pauli-Prinzip ergibt sich, dass Elektronen, die sich in einem Orbital befinden in der Spinquantenzahl unterscheiden müssen, da die anderen drei Quantenzahlen ident sind. Nachdem die Spinquantenzahl nur die Werte  $+1/2$  und  $-1/2$  annehmen kann, können sich somit nur maximal zwei Elektronen in einem Orbital aufhalten und diese müssen entgegengesetzten Spin haben. Man kann diese Regel am einfachen Beispiel des Heliumatoms erklären: Helium hat die Ordnungszahl zwei – es besitzt also zwei Elektronen. Diese befinden sich beide im 1s Orbital des Atoms und stimmen daher in drei Quantenzahlen überein ( $n = 1, l = 0, m = 0$ ). Um das Pauli-Prinzip einzuhalten, müssen sie sich also in der Spinquantenzahl unterscheiden und besitzen daher entgegengesetzten Spin (Abbildung 1.8).

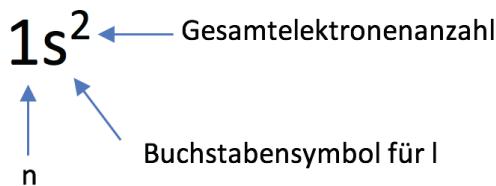
Die so ermittelte Elektronenkonfiguration kann auf zwei verschiedene Arten dargestellt werden:

1. Orbitaldiagramme. In dieser Darstellungsform wird ein Orbital durch einen Strich oder Kästchen beschrieben und die Elektronen durch einen Pfeil, der aufwärts oder abwärts zeigen kann (abhängig vom Elektronenspin; Abbildung 1.9.).



**Abbildung 1.9.** Die Darstellung mit Orbitaldiagrammen für Helium (Ordnungszahl 2). Die Elektronenkonfiguration ist  $1s^2$ , die Pfeile zeigen die Spinrichtung der Elektronen an.

2. In der Konfigurationsbezeichnung werden die Unterschalen mit dem entsprechenden Buchstabensymbol (1s, 2s, etc.) bezeichnet. Die Gesamtzahl der Elektronen in der Unterschale wird durch eine Hochzahl angegeben (Abbildung 1.10.).

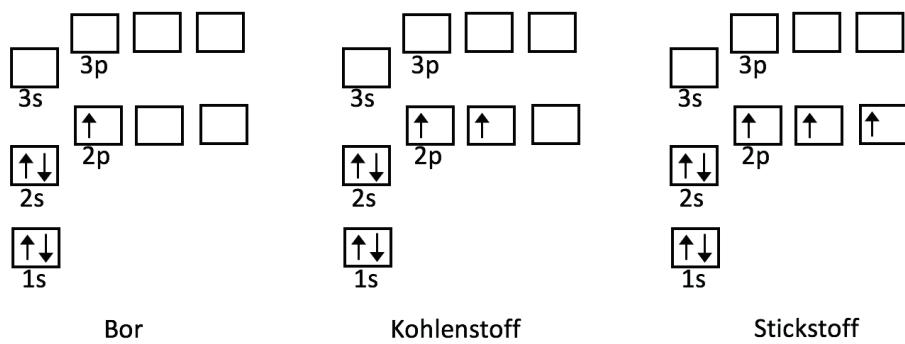


**Abbildung 1.10.** Die Konfigurationsbezeichnung für Helium. Die Hauptquantenzahl ist 1. Die Nebenquantenzahl  $l = 0$  wird entsprechend mit dem Buchstaben s und die Gesamtelektronenanzahl 2 wird als Hochzahl dargestellt.

Mit Hilfe des Pauli-Prinzips ist die Elektronenverteilung auf die Atomorbitale bis zum Kohlenstoff (Ordnungszahl 6) klar. Besetzt man allerdings im Kohlenstoff die 2p-Orbitale mit Elektronen, stellt sich die Frage, ob erst ein Orbital mit zwei Elektronen besetzt werden soll oder die Elektronen auf unterschiedliche p-Orbitale verteilt werden sollen.

Zur Lösung dieser Problematik wurde die Hund'sche-Regel der maximalen Multiplizität eingeführt. Sie besagt, dass sich Elektronen so auf die zur Verfügung stehenden Orbitale verteilen, dass die Anzahl an ungepaarten Elektronen mit parallelem Spin maximal ist. Somit besetzen im Kohlenstoffatom die zwei 2p-Elektronen verschiedene 2p-Orbitale und ordnen sich in gleiche Spinrichtung an. Diese Regel gilt im Weiteren genauso für d- und f-Orbitale. Auch hier erfolgt erst Einfachbesetzung der Orbitale mit parallelem Spin, bevor die Atomorbitale doppelt mit Elektronen besetzt werden.

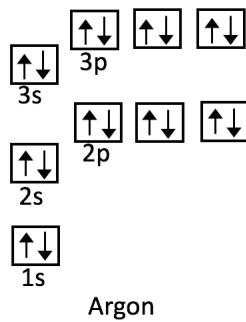
Unter Anwendung des Pauli-Prinzips und der Hund'schen Regel kann nun die Elektronenverteilung auf die Orbitale im Kohlenstoffatom ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) leicht abgeleitet werden:



**Abbildung 1.11.** Atomorbitalbesetzung des Kohlenstoffs mit der Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^2$ , Bor  $1s^2 2s^2 2p^1$  und Stickstoff  $1s^2 2s^2 2p^3$ .

In Abbildung 1.11. ist die Einfachbesetzung mit parallelem Spin am Beispiel von Bor, Kohlenstoff und Stickstoff erklärt. Die Ordnungszahl ändert sich aufsteigend um +1. Dementsprechend kommt auch ein weiteres 2p-Elektron dazu, welches mit gleichem Spin ein neues 2p-Orbital besetzt.

Besonders erwähnt sollten an dieser Stelle noch der energetisch besonders günstige Zustand der vollbesetzten Außenschale werden, in dem Edelgase (He, Ne, Ar Kr, Xe, Rn) vorliegen. Darum wird dieser Zustand auch Edelgaskonfiguration genannt. Als Beispiel ist in Abbildung 1.12. die Elektronenkonfiguration für Argon angeführt.



**Abbildung 1.12.** Die Edelgaskonfiguration für Argon. Alle Außenschalen sind vollbesetzt. Dies ist energetisch besonders günstig und macht Edelgase unter Normalbedingungen unreakтив.

### 1.1.9. Das Periodensystem

Das Periodensystem der Elemente (PSE) zeigt alle derzeit bekannten natürlich vorkommenden und künstlich erzeugten Elemente (Abbildung 1.13.). Sie sind in Zeilen aufsteigend nach ihrer Ordnungszahl angeführt. Diese Zeilen werden „Perioden“ genannt. Elemente, die in der gleichen Spalte stehen, sind chemisch ähnlich und werden als „Gruppen“ bezeichnet. Die Lanthanoide (Ordnungszahl 58-71) und Actinoide (Ordnungszahl 90-103) wurden unterhalb der Haupt- und Nebengruppen als separater Block eingefügt, um die Übersichtlichkeit zu verbessern.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
IA	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	VIII B	VIII B	I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A	
A: Hauptgruppe      B : Nebengruppe																	2	
1 H																	He	
3 Li	4 Be																10 Ne	
11 Na	12 Mg																18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
55 Cs	56 Ba		72 La	73 Hf	74 Ta	75 W	76 Re	77 Os	78 Ir	79 Pt	80 Au	81 Hg	82 Tl	83 Pb	84 Bi	85 Po	86 At	87 Rn
87 Fr	88 Ra		104 Ac	105 Rf	106 Db	107 Sg	108 Bh	109 Hs	110 Mt	111 Ds	112 Rg	113 Cn	114 Nh	115 Fl	116 Mc	117 Lv	118 Ts	Og
Lanthanoide		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
Actinoide		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

**Abbildung 1.13.** Das Periodensystem der Elemente. In den Zeilen (Perioden) sind die Elemente aufsteigend nach Ordnungszahlen geordnet. Chemisch ähnliche Elemente stehen in derselben Spalte (Gruppe).

Zur Nummerierung der Gruppen sind immer noch verschiedene Bezeichnungsweisen in Gebrauch. Nach neueren Richtlinien der IUPAC (Internationale Union für reine und angewandte Chemie) werden die Gruppen von 1 bis 18 mit arabischen Ziffern durchnummeriert. Allerdings werden Lanthanoide und

# I

Actinoide bei dieser Nummerierung nicht berücksichtigt. Die „offiziell“ verordnete Nummerierung von 1 bis 18 hat einige Nachteile und lässt bei manchen Gruppen keinen direkten Zusammenhang zwischen chemischen Eigenschaften und Gruppennummer erkennen.

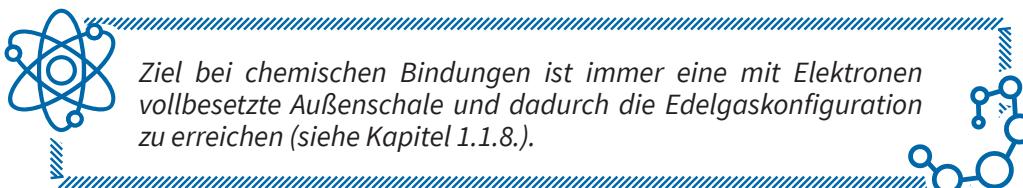
Eine ältere Konvention sah die Nummerierung mit römischen Ziffern vor. Demnach folgen auf die Gruppen IA und IIA die Gruppen IIIB, IVB usw. Die Gruppen 8, 9 und 10 werden zu einer Gruppe VIIIB zusammengefasst, dann folgen IB und IIB und schließlich IIIA, IVA etc. Bei dieser Norm sind die Hauptgruppen mit A und die Nebengruppen mit B bezeichnet (Abbildung 1.13.). In der Folge werden wir bei Elementen der Hauptgruppen immer nur die Hauptgruppennummer angeben.

Entsprechend ihren Elektronenkonfigurationen (siehe Kapitel 1.1.8.) kann man die Elemente in folgende Kategorien einteilen:

- Edelgase. Sie stehen am Ende jeder Periode in der Gruppe 18. Sie bilden farblose, einatomige Gase und sind aufgrund der vollständig gefüllten Schalen chemisch nicht oder nur unter drastischen Bedingungen reaktiv. Helium hat die Elektronenkonfiguration  $1s^2$ , bei allen anderen ist sie  $ns^2np^6$  (z.B.: Argon  $3s^23p^6$ ).
- Hauptgruppenelemente. Zu diesen Elementen gehören sowohl Metalle, Halbleiter als auch Nichtmetalle, und sie besitzen eine große Bandbreite an unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Ihre Verbindungen sind überwiegend farblos. Die Zahl der Elektronen in der Valenzschale ist gleich der Hauptgruppennummer und die chemischen Eigenschaften werden von den Valenzelektronen bestimmt.
- Übergangsmetalle. Sie werden auch Nebengruppenelemente oder Übergangselemente genannt. Bei diesen Elementen ist nach dem Aufbauprinzip das zuletzt hinzugekommene Elektron ein d-Elektron einer inneren Schale. Die chemischen Eigenschaften hängen von den Elektronen der beiden äußersten Schalen ab. Alle Nebengruppenelemente sind Metalle. Viele ihrer Verbindungen sind und farbig und besitzen unterschiedliche magnetische Eigenschaften.
- Lanthanoide (seltene Erden) und Actinoide. Sie gehören in die 6. bzw. 7. Periode und folgen den Elementen Lanthan bzw. Actinium. Das nach dem Aufbauprinzip zuletzt hinzugekommene Elektron besetzt ein f-Orbital. Die chemischen Eigenschaften hängen von den drei letzten Schalen ab. Ihre Verbindungen sind überwiegend farbig.

## 1.1.10. Die chemische Bindung

Durch die Bildung einer chemischen Bindung werden mindestens zwei Atome oder Ionen fest aneinandergebunden. Die treibende Kraft hinter diesem physikalisch-chemischen Phänomen ist die Tatsache, dass es für die meisten Teilchen energetisch günstiger ist eine Bindung mit einem geeigneten Partner einzugehen, anstatt ungebunden vorzuliegen.



Für das Wasserstoff-Atom ist die Zwei-Elektronenkonfiguration des Heliums die Edelgaskonfiguration. Für Atome anderer Elemente ist es das Oktett, d.h. die Acht-Elektronenkonfiguration der anderen Edelgase (Oktettregel). Es gibt aber auch Ausnahmesituationen in denen die Oktettregel nicht erfüllt ist. Spezialfälle sind im Fall der Ionen Teilchen die keine Edelgaskonfiguration besitzen und trotzdem stabil sind.

Elemente der 2. Periode (Lithium bis Fluor) gehen nie mehr als vier kovalente Bindungen ein. Das Elektronenoktett wird nie überschritten. Bei Elementen ab der dritten Periode verhält sich das anders. Ihre Atome können kovalente Bindungen mit mehr als vier Atomen eingehen. Man spricht dann von einer Oktett-Aufweitung oder einem hypervalenten Atom. Auch bei Molekülen gibt es Sondersituationen in denen Atome der Verbindung die Oktettregel nicht erfüllen (z.B.: NO und  $\text{NO}_2$ ).

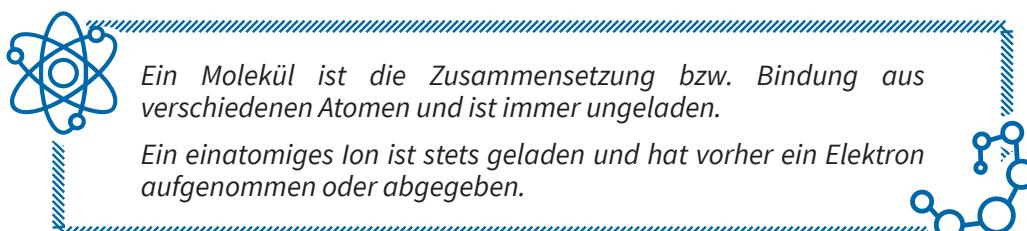
Es gibt verschiedene Typen von chemischen Bindungen. Die Einteilung erfolgt dabei auf Basis der zugrundeliegenden Wechselwirkungen der Bindungspartner.

### 1.1.11. Moleküle und Ionen

Ein Molekül besteht aus zwei oder mehr Atomen, die fest miteinander verknüpft sind. Sie verhalten sich bei chemischen und physikalischen Prozessen als Einheit. Die Zusammensetzung eines Moleküls wird mit seiner chemischen Formel angegeben. Dabei wird jedes im Reinstoff vorhandene Element mit dem entsprechenden Elementsymbol angegeben und die relative Anzahl der Atome durch die nachgestellten Tiefzahlen angegeben. Einige gasförmige Elemente kommen als zweiatomige Moleküle vor (z. B.:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ). Manche Elemente bilden größere Moleküle (z.B.: achtatomiger Schwefelring ( $\text{S}_8$ )). Die Moleküle von Verbindungen sind aus Atomen von mindestens zwei Elementen aufgebaut. Die Summenformel für ein Molekül gibt nur an, aus wie vielen Atomen der einzelnen Elemente das Molekül aufgebaut ist (z.B.: Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Wie diese Atome untereinander verbunden sind, kann man aus der Summenformel nicht ableiten. Hierzu ist die Strukturformel oder Konstitutionsformel nötig. Die relative Molekülmasse  $M_r$  ist gleich der Summe der relativen Atommassen aller Atome des Moleküls. Um beim Beispiel der Schwefelsäure zu bleiben, würde sich die Summe aller relativen Atommassen zu 98,077 g/mol ergeben (Formel 1.7.).

$$\begin{aligned} M(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 2 \cdot M(\text{H}) + M(\text{S}) + 4 \cdot M(\text{O}) \\ &= 2 \cdot 1,008 + 32,065 + 4 \cdot 15,999 = 98,077 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

**Formel 1.7.** Berechnung der relativen Molekülmasse von Schwefelsäure.

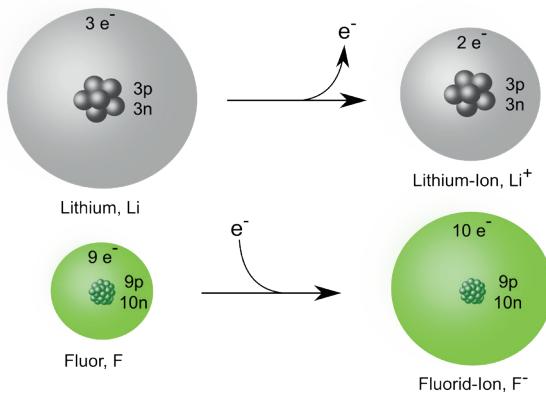


Ionen sind geladene Teilchen, die durch die Aufnahme oder Abgabe von Elektronen entstehen und somit eine elektrische Ladung tragen. Besonders Hauptgruppenelemente neigen dazu Elektronen aufzunehmen oder abzugeben und somit Ionen zu bilden, die mit Edelgas-Atomen isoelektronisch sind (d.h. sie besitzen die gleiche Elektronenanzahl). Man unterscheidet zwischen:

- Ein Kation ist positiv geladen. Kationen entstehen, wenn Atome oder Moleküle Elektronen abgeben.
- Ein Anion ist negativ geladen. Es entsteht, wenn Atome oder Moleküle Elektronen aufnehmen.

Gibt Natrium zum Beispiel ein Elektron ab, wird es zu einem einfach positiv geladenen Kation. Dieses  $\text{Na}^+$ -Kation ist somit isoelektrisch zu Neon, denn beide besitzen zehn Elektronen und die Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^6$ .

Einatomige Ionen bestehen aus einzelnen, geladenen Atomen. Metallische Elemente bilden in der Regel einatomige Kationen, zum Beispiel Lithium-Ionen  $\text{Li}^+$ , während Nichtmetalle einatomige Anionen bilden, zum Beispiel  $\text{F}^-$  (Abbildung 1.14.). Mehratomige Ionen, auch Molekülionen genannt, bestehen aus mehr als einem Atom, zum Beispiel:  $\text{NH}_4^+$  (Ammonium),  $\text{SO}_4^{2-}$  (Sulfat),  $\text{OH}^-$  (Hydroxid).



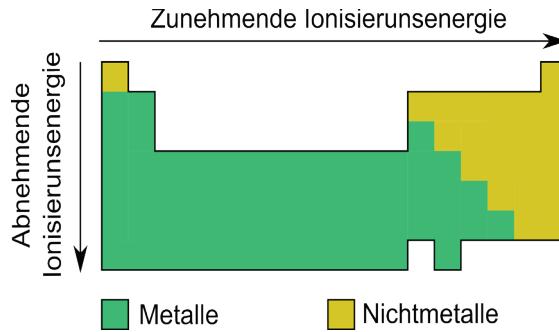
**Abbildung 1.14.** Die Bildung eines Lithiumions durch Elektronenabgabe (oben) und die Fluoridionenbildung durch Aufnahme eines Elektrons (unten).

### 1.1.12. Ionisierungsenergie

Die aufzuwendende Energie, um ein in der Gasphase befindliches Atom oder Molekül zu ionisieren. Es ist also die Energie, die benötigt wird um ein Elektron vom Atom oder Molekül zu trennen.



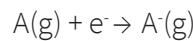
$\text{A(g)}$  symbolisiert ein Atom eines beliebigen Elements im Gaszustand und  $\text{A}^+(\text{g})$  das entsprechende Kation. Das Elektron muss gegen die Anziehungskraft des Atomkerns entfernt werden. Daher ist beim Ionisierungsprozess in jedem Fall eine Energiezufuhr nötig. Die Einheit der Ionisierungsenergie für ein einzelnes Elektron wird meist in Elektronenvolt pro Atom (eV/Atom) angegeben, für ein Mol Elektronen in Kilojoule pro Mol. Allgemein nimmt die Ionisierungsenergie innerhalb einer Periode von links nach rechts zu. Grund dafür ist die zunehmende Kernladungszahl und die daraus resultierende stärkere Anziehung der Elektronen an den Atomkern. In der Periode nimmt zwar auch die Elektronenanzahl zu, jedoch besetzen hinzugefügte Elektronen die gleiche Schale wie ihre Vorgänger, werden nicht stärker vom Kern abgeschirmt und besitzen den gleichen Kernabstand. Innerhalb einer Hauptgruppe des Periodensystems nimmt die Ionisierungsenergie mit zunehmender Ordnungszahl ab. Grund hierfür ist wiederum der größer werdende Abstand der Elektronen zum Kern. Wandert man innerhalb einer Gruppe nach unten, kommt mit jedem Schritt eine neue Außenschale hinzu, die von Elektronen besetzt werden kann. Der Kernabstand und die Abschirmung der Außenelektronen durch die inneren Elektronen werden also größer (siehe Abbildung 1.15.).



**Abbildung 1.15.** Generelle Tendenzen für die Ionisierungsenergie innerhalb des PSE.

### 1.1.13. Elektronenaffinität

Die Energie, die bei der Aufnahme eines Elektrons durch ein Atom im Gaszustand umgesetzt wird, ist die Elektronenaffinität.



Durch die Elektronenaufnahme entsteht dabei ein Anion und in vielen Fällen wird bei diesem Prozess Energie freigesetzt. Für die Aufnahme eines Elektrons in ein Fluoratom werden z.B. 328 kJ/mol frei (siehe Tabelle 1.5.).

A	H -73									He (+21)
Li -60	Be +240		B -27	C -122	N 0	O -141	F -328	Ne (+29)		
Na -53	Mg +230		Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar (+35)		
K -48	Ca +156		Ga -29	Ge -116	As -77	Se -195	Br -325	Kr (+39)		
Rb -47	Sr +168		In -29	Sn -121	Sb -101	Te -190	I -295	Xe (+41)		
Cs -45	Ba +52		Tl -29	Pb -35	Bi -91	Po -183	At -270	Rn (+41)		
B	O +704	S +322								

**Tabelle 1.5.** A Elektronenaffinität ausgewählter Elemente für die Aufnahme von einem Elektron.  
B Elektronenaffinität ausgewählter Elemente für die Aufnahme von zwei Elektronen.

### 1.1.14. Ionische Bindung

Ein Bindungstyp, der auf der elektrostatischen Anziehung geladener Teilchen beruht, ist die ionische Bindung. Ionische Verbindungen sind aus Kationen und Anionen aufgebaut und bilden im festen Zustand Kristalle, in denen die Ionen in einem festgelegten geordneten, geometrischen Muster angeordnet sind. Natriumchlorid (Kochsalz) ist zum Beispiel aus Natrium-Kationen  $Na^+$  und Chlorid-Anionen  $Cl^-$  aufgebaut, welche durch die elektrostatische Anziehung der unterschiedlichen Ladungen zusammengehalten werden.

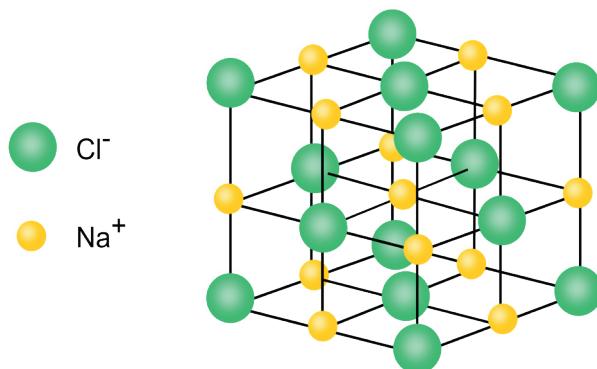


In einer ionischen Bindung (auch Ionenbindung) liegen die Bindungspartner als Ionen (also geladen) vor. Sie beruht auf der elektrostatischen Anziehung der Kationen und Anionen.



Da die nächsten Nachbarionen eines Ions in einem Ionenkristall immer entgegengesetzt geladen sind, überwiegen die Anziehungskräfte gegenüber den abstoßenden Kräften. Diese Anziehung hält den Kristall zusammen und ist die Basis der Ionenbindung. Allgemein muss in einer Ionenverbindung die gesamte positive Ladung der Kationen die gesamte negative Ladung der Anionen ausgleichen. Das heißt die Verbindung ist nach außen hin neutral geladen. Die Zahl der nächsten Nachbarionen um ein Ion nennt man die Koordinationszahl.

Nur die Elektronen der Außenschale sind bei Hauptgruppenelementen an chemischen Reaktionen beteiligt und die Zahl der Valenzelektronen entspricht der Hauptgruppennummer (siehe Kapitel 1.1.9.). Natrium gehört zur 1. Hauptgruppe und hat ein Valenzelektron. Chlor steht in der 7. Hauptgruppe und hat sieben Valenzelektronen. Bei der Reaktion eines Natrium-Atoms mit einem Chlor-Atom gibt das Natrium-Atom sein Valenzelektron ab, das Chlor-Atom nimmt es auf. Da das Natrium-Atom ein Elektron verloren hat und nur noch über zehn Elektronen verfügt, hat das Natrium-Ion die Ladung  $1+$ . Das Chlor-Atom hat im Gegenzug ein Elektron aufgenommen, besitzt nun 18 Elektronen und trägt die Ladung  $1-$ . Die resultierende Verbindung besteht aus  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  Ionen im Verhältnis 1:1. Im  $\text{NaCl}$ -Kristall ist jedes Natrium-Ion von sechs Chlorid-Ionen umgeben und jedes Chlorid-Ion ist von sechs Natrium-Ionen umgeben. Die Koordinationszahl im Natriumchlorid Kristall ist also 6 (siehe Abbildung 1.16.).



**Abbildung 1.16.** Ausschnitt aus der Struktur eines Natriumchlorid Kristalls. Jedes Natrium-Ion (orange) ist von sechs Chlorid-Ionen (grün) umgeben und umgekehrt. Die Koordinationszahl (KZ) ist somit 6.

### 1.1.15. Kovalente Bindung

Eine kovalente Einfachbindung besteht aus einem Paar von Elektronen, das zwei Atomen gemeinsam angehört. Wenn Atome von Nichtmetallen miteinander in Wechselwirkung treten, kommt es zu keiner Übertragung von Elektronen, weil alle beteiligten Atome zur Elektronenaufnahme tendieren. In einer Verbindung zwischen zwei Wasserstoffatomen hat jedes Wasserstoff-Atom ein einzelnes Elektron, das symmetrisch um den Atomkern auf ein 1s-Orbital verteilt ist. Wenn die zwei Atome zusammenkommen, überlappen sich ihre Atomorbitale derart, dass die Elektronenwolke im Bereich zwischen den Atomkernen dichter wird. Die erhöhte negative Ladungsdichte in diesem Bereich zieht die positiv geladenen Atomkerne an (siehe Abbildung 1.17.).



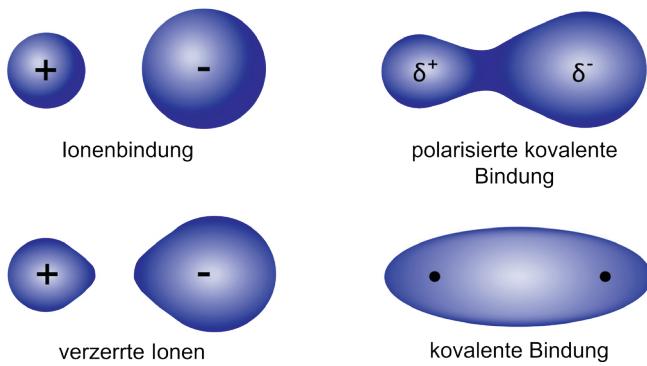
**Abbildung 1.17.** Darstellung der Elektronenverteilung in einem Wasserstoffmolekül.

Valenzelektronenpaare, die nicht an einer Bindung beteiligt sind und somit nur einem Atom zugeordnet werden, werden nichtbindende Elektronenpaare, freie Elektronenpaare oder einsame Elektronenpaare genannt. Die Zahl der kovalenten Bindungen, an denen ein Atom in einem Molekül beteiligt ist, ergibt sich oft aus der Zahl der Elektronen, die noch fehlen um eine Edelgaskonfiguration zu erreichen. Da bei den Nichtmetallen die Zahl der Valenzelektronen gleich der Hauptgruppennummer N ist, werden zum Erreichen des Elektronenoktets 8-N Elektronen benötigt. Durch je eine kovalente Bindung kommt ein Atom zu je einem weiteren Elektron, d. h. es werden 8-N kovalente Bindungen gebildet [(8-N)-Regel]. Wenn zwei Atome mehr als ein gemeinsames Elektronenpaar haben, spricht man von Mehrfachbindungen. Bei einer Doppelbindung sind zwei und bei einer Dreifachbindung sind drei gemeinsame Elektronenpaare vorhanden. Stickstoff zum Beispiel steht in der fünften Hauptgruppe (N = 5), durch Anwendung der (8-N)-Regel kommt ein Stickstoff-Atom durch drei kovalente Bindungen zum Elektronenoktett. Umgesetzt wird das im  $N_2$ -Molekül durch eine Dreifachbindung.

Bei der sogenannten Valenzstrichformel steht jeder Bindungsstrich zwischen zwei Atomsymbolen für ein gemeinsames Elektronenpaar. Beim Wasserstoffmolekül H–H steht der Bindungsstrich für das gemeinsame Elektronenpaar. Da jedes Wasserstoff-Atom an beiden Elektronen beteiligt ist ergibt sich eine Edelgas-Elektronenkonfiguration.

Valenzstrichformeln werden am häufigsten für die Beschreibung von Molekülstrukturen verwendet. Valenzelektronen, die nicht an Bindungen beteiligt sind, werden als Punkte oder ebenfalls als Striche neben die Atomsymbole geschrieben, wobei ein Strich immer für ein Elektronenpaar steht. Die Strichformeln werden auch Valence-Bond-(VB)-Formeln oder Lewis-Formeln genannt (nach Gilbert N. Lewis, der diese Theorie der kovalenten Bindung 1916 vorstellte). Um Lewis-Formeln im Einklang mit der Oktettregel richtig zu formulieren, muss die Gesamtzahl der Valenzelektronen so auf bindende und einsame Elektronenpaare aufgeteilt werden, dass jedes Atom von acht Elektronen (vier Paaren) und jedes Wasserstoff-Atom von zwei Elektronen umgeben ist.

In den meisten Verbindungen liegt weder eine reine Ionenbindung noch eine rein kovalente Bindung vor. Die reine Ionenbindung ist am besten in Verbindungen verwirklicht, die aus einem Metall mit niedriger Ionisierungsenergie (z. B. Cs) und einem Nichtmetall mit hoher Tendenz zur Elektronenaufnahme (z. B. F) aufgebaut sind. Eine rein kovalente Bindung tritt wiederum nur zwischen Atomen des gleichen Elements, wie im Wasserstoffmolekül  $H_2$  auf. Jedes H-Atom zieht die Elektronen gleichermaßen zu sich, was zu einer symmetrischen Verteilung der Bindungselektronen zwischen den Atomen führt. In den meisten Verbindungen liegt weder das eine noch das andere Extrem vor (siehe Abbildung 1.18.).



**Abbildung 1.18.** Übergang zwischen Ionen- und kovalenter Bindung.

Das positiv geladene Ion einer Ionenbindung wirkt anziehend auf die negative Ladungswolke des Anions und deformiert sie. Die Elektronen des Anions werden zum Kation hingezogen. Diese Deformation kann zu einem Übergreifen der Elektronenwolke führen, d.h. zur Bildung einer kovalenten Bindung (siehe Abbildung 1.17.). Das Ausmaß des kovalenten Charakters entspricht dem Ausmaß der Verzerrung des Anions und hängt sowohl vom Kation als auch vom Anion ab.

Wie leicht ein Anion verzerrt werden kann, hängt von seiner Größe und von seiner Ladung ab. Ein großes Anion ist leicht deformierbar, weil seine Außenelektronen weit vom Kern entfernt sind und somit nur eine schwache Anziehung erfahren (z.B.: Iodid  $\text{I}^-$ ). Je größer die negative Ladung, desto größer ist der Überschuss an Elektronen gegenüber den Protonen und umso stärker kann das Kation auf die Elektronenwolke einwirken. In einem deformierten Ion stimmt der Schwerpunkt der negativen Ladung der Elektronenwolke nicht mehr mit dem Schwerpunkt der positiven Ladung im Kern überein: das Ion ist polarisiert. Die Deformierbarkeit eines Ions nennt man deshalb auch Polarisierbarkeit. Die Fähigkeit eines Kations, die Elektronenwolke eines benachbarten Anions zu polarisieren, hängt ebenfalls von seiner Größe und von seiner Ladung ab. Je kleiner das Kation und je höher seine Ladung, desto wirksamer kann es die Elektronen eines Anions beeinflussen. Zum Beispiel neigt Lithium mehr zur Bildung von kovalenten Bindungen als Cäsium, da es einen kleineren Atomradius besitzt.

Die Kationen der ersten vier Metalle in der 4. Periode  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  sind bzw. wären isoelektronisch mit Argon, aber der kovalente Charakter ihrer Chloridverbindungen  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ScCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  nimmt mit zunehmender Ladung und abnehmender Größe der Kationen zu. Kaliumchlorid ( $\text{KCl}$ ) ist weitgehend ionisch und bildet Ionenkristalle während Titan (IV)-chlorid ( $\text{TiCl}_4$ ) eine Flüssigkeit ist, welche aus kovalent gebundenen Molekülen besteht.

Auch kovalente Bindungen besitzen einen Mischcharakter, sofern sie nicht aus Atomen desselben Elements bestehen. Chlor-Atome üben z.B. eine stärkere Anziehung auf Elektronen aus als Brom-Atome. Deswegen sind im  $\text{BrCl}$ -Molekül die Elektronen der Bindung mehr zum Cl-Atom verschoben. Durch die ungleiche Elektronenverteilung erhält das Chlor-Atom eine partiell negative Ladung. Da das Molekül insgesamt elektrisch neutral ist, kommt dem Brom-Atom eine partiell positive Ladung des gleichen Betrages zu (polar kovalente Bindung).



Eine Bindung, mit einer partiell positiven ( $\delta^+$ ) und einer partiell negativen Ladung ( $\delta^-$ ), nennt man eine polare kovalente Bindung.



Die partiellen Ladungen werden durch die Symbole  $\delta^+$  und  $\delta^-$  dargestellt. Je unterschiedlicher die elektronenanziehende Wirkung der kovalent gebundenen Atome ist, desto polarer ist die Bindung. Das heißt die partiellen Ladungen sind größer. Wenn die ungleiche Verteilung der gemeinsamen Elektronen zum Extrem gebracht wird, dann erhält das eine Atom die Bindungselektronen ganz für sich und es resultieren einzelne Ionen. Dies ist in Abbildung 1.17. graphisch veranschaulicht. Ein Objekt, auf dem sich zwei entgegengesetzte Ladungen des gleichen Betrags  $q$  in einem Abstand  $d$  befinden, ist ein Dipol. Formel 1.8. zeigt die Berechnung des Dipolmoments  $\mu$ . Moleküle die ein Dipolmoment besitzen, nennt man polare Moleküle (z.B. BrCl).

$$\mu = q \cdot d$$

**Formel 1.8.** Berechnung des Dipolmoments.

### 1.1.16. Elektronegativität

Die Elektronegativität beschreibt die Tendenz eines Atoms, die Elektronen in einem Molekül an sich zu ziehen. Zum Beispiel kann die Polarität der H-Cl-Bindung durch die unterschiedliche Elektronegativität von Wasserstoff und Chlor erklärt werden. Das Chlor-Atom ist elektronegativer als das Wasserstoff-Atom und die partiell negative Ladung  $\delta^-$  befindet sich am Chlor-Atom. Das Konzept der Elektronegativität ist sehr nützlich, aber physikalisch nicht exakt. Grund dafür ist, dass die Skalierung anhand des willkürlich bestimmten Wertes 4,0 für das elektronegativste Fluor-Atom erfolgte. Diese willkürliche Skala wurde eingeführt, da es unmöglich ist Absolutwerte für Elektronegativitäten zu bestimmen. Die relativen Werte sind allerdings von Bedeutung, um qualitative Aussagen beim Vergleich verschiedener Elemente zu machen. Allgemein nimmt die Elektronegativität von innerhalb einer Periode von links nach rechts und von unten nach oben in einer Gruppe zu. Lässt man die Gruppe der Edelgase außer Acht, ist das elektronegativste Element in der rechten oberen Ecke des Periodensystems (Fluor). Das elektropositivste ist in der linken unteren Ecke (Francium). Metall-Atome geben leicht Elektronen ab und haben kleine Elektronegativitäten. Je kleiner ihre Elektronegativität, umso größer ist ihre Reaktivität gegenüber Nichtmetall-Atomen. Nichtmetall-Atome tendieren zur Aufnahme von Elektronen und sind umso reaktiver, je höher ihre Elektronegativität ist (siehe Tabelle 1.6.).

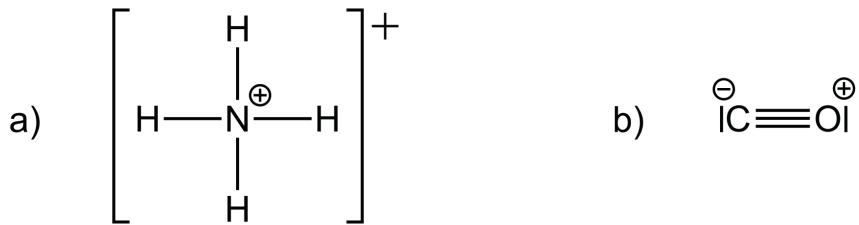
H 2.2								He -
Li 1.0	Be 1.6		B 2.0	C 2.6	N 3.0	O 3.4	F 4.0	Ne -
Na 0.9	Mg 1.3		Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2	Ar -
K 0.8	Ca 1.0		Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.6	Br 3.0	Kr -
Rb 0.8	Sr 0.9		In 1.8	Sn 2.0	Sb 2.1	Te 2.1	I 2.7	Xe -
Cs 0.8	Ba 0.9		Tl 2.0	Pb 2.3	Bi 2.0	Po 2.0	At 2.2	Rn -

**Tabelle 1.6.** Relative Elektronegativitäten der Hauptgruppenelemente nach Pauling.

Je größer die Differenz der Elektronegativitäten zweier Atome, desto polarer ist die Bindung zwischen ihnen. Die Elektronegativitätsdifferenz zwischen Nichtmetallen ist meist gering. Die Bindungen sind dann überwiegend kovalent und weitgehend unpolar. Bei größerer Differenz der Elektronegativitäten ist die Bindung polar mit der partiell negativen Ladung am Atom mit der größeren Elektronegativität. Aufgrund der Elektronegativitäten kann man für die Halogenwasserstoffe (Bindungen bestehend aus einem Halogen- und einem Wasserstoffatom) die größte Polarität erwarten. Die größte Bindungsenergie ist beim Fluorwasserstoff (HF) zu beobachten. Die Elektronegativität ist nicht zur Durchführung exakter Berechnungen geeignet, da sie auch von der Anzahl und den Eigenschaften der anderen an ein Atom gebundenen Atome abhängt. Die Polarität einer P–Cl-Bindung ist zum Beispiel im  $\text{PCl}_3$  und im  $\text{ClPF}_4$  nicht gleich. Die Elektronegativität des Phosphor-Atoms unterscheidet sich in beiden Verbindungen durch die unterschiedlichen Bindungspartner.

Bei bestimmten kovalenten Bindungen werden beide Elektronen des gemeinsamen Elektronenpaares von einem der Atome zur Verfügung gestellt. Bei der Reaktion eines  $\text{H}^+$  Ions (eines Protons) mit einem Ammoniak-Molekül wird das nichtbindende Elektronenpaar am Stickstoff-Atom benutzt, um eine neue kovalente Bindung zu bilden. Im entstehenden Ammonium-Ion sind alle vier Bindungen identisch. Die Zahl der Bindungen am Stickstoff-Atom entspricht allerdings nicht der erwarteten Zahl nach der (8-N)-Regel. Stickstoff steht in der 5. Hauptgruppe, also würden der Regel zufolge mit  $N = 5$  drei kovalente Bindungen erwartet werden. Diese Regel ist jedoch für das resultierende Ammonium-Ion ( $\text{NH}_4^+$ ) erfüllt, wenn man dem N-Atom eine Formalladung von 1+ zuweist, wodurch es nicht mehr fünf, sondern nur noch vier Valenzelektronen hat.

Die Formalladung wird berechnet, indem man die Bindungselektronenpaare zu gleichen Teilen zwischen den gebundenen Atomen aufteilt, d. h. für jede kovalente Bindung erhält eines der beteiligten Atome ein Elektron. Die Zahl der Elektronen, die jedes Atom nach der Aufteilung besitzt, wird mit der Zahl der Valenzelektronen verglichen, die es als neutrales Atom haben würde. Im  $\text{NH}_4^+$ -Ion wird jede der vier Bindungen aufgeteilt: je ein Elektron für ein H-Atom, je eines für das N-Atom. Das N-Atom hat dann vier Elektronen, d. h. eines weniger als in einem neutralen Stickstoff-Atom. Dadurch ist es einfach positiv geladen und ihm wird die Formalladung 1+ zugeteilt. Die Summe der Formalladungen aller Atome entspricht der Gesamtladung des Moleküls und deswegen muss das Ammonium-Ion ein einfach geladenes Kation sein.



**Abbildung 1.19.** Formalladungen für a) das Ammonium-Ion (Gesamtladung +1) und b) das Kohlenmonoxid-Molekül (Gesamtladung 0).

In der Formel wird die Formalladung an dem betreffenden Atom durch das Zeichen  $\oplus$  bzw.  $\ominus$  bezeichnet. Die Zeichen + und - stehen für die Ionenladung des gesamten Moleküls, unabhängig davon, neben welchem Atomsymbol sie stehen, die Ionenladung ist zusätzlich zu den Formalladungen anzugeben. Die Formalladung entspricht nicht der tatsächlichen Ladung oder Partialladung eines Atoms in einem Molekül, denn sie wird durch gleichmäßige Aufteilung der Bindungselektronen berechnet. Tatsächlich sind die Bindungselektronen aber nicht gleichmäßig zwischen den Atomen aufgeteilt, da es sich um eine polarisierte Bindung handelt. Im  $\text{NH}_4^+$ -Ion befinden sich die Elektronenpaare mehr auf der Seite des elektronegativeren Stickstoff-Atoms. Dadurch erhöht sich die negative Ladung an diesem Atom und die H-Atome erhalten positive Partialladungen. Die positive Gesamtladung des Ammonium-Ions resultiert somit tatsächlich aus der gleichmäßigen Aufteilung der positiven Ladung auf alle fünf Atome (siehe Abbildung 1.19.).

Atome, die aneinandergebunden sind, sollten keine Formalladungen des gleichen Vorzeichens haben. Durch die elektrostatische Abstoßung gleicher Ladungen würde die Bindung bis zum Auseinanderbrechen destabilisiert werden.

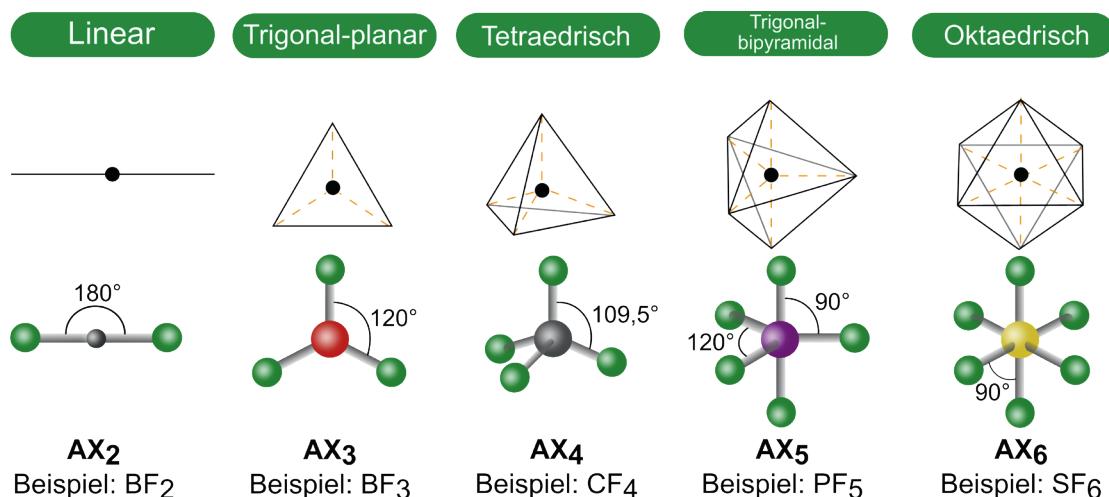
### 1.1.17. VSEPR Theorie, Hybridisierung, Hybridorbitale und Geometrien

Die Valenzelektronenpaar-Abstoßungs-Theorie (kurz VSEPR Theorie) ermöglicht es, die geometrische Anordnung der Atome in einem Molekül vorauszusagen. Man betrachtet dabei Moleküle, in denen ein Zentralatom mit mehreren Bindungspartnern verbunden ist. Wie in der Lewis-Theorie beachtet man bindende und nichtbindende (einsame) Elektronenpaare:

- Aus der elektrostatischen Abstoßung negativ geladener Elektronenpaare ergibt sich eine Anordnung, die die weitest mögliche Entfernung der Elektronenpaare der Valenzschale des Zentralatoms und der Bindungspartner ermöglicht. Die Molekülgestalt ist eine Konsequenz dieser gegenseitigen Elektronenpaar-Abstoßung.
- Alle Elektronenpaare der Valenzschale des Zentralatoms werden berücksichtigt, sowohl die an Bindungen beteiligten als auch die nichtbindenden Elektronenpaare.
- Auch die nichtbindenden Elektronenpaare tragen zur Molekülgestalt bei. Die Molekülgestalt selbst wird aber nur durch die Positionen der Atomkerne beschrieben. Die Molekülstruktur hängt aber in erster Linie von der Zahl der Elektronenpaare in der Valenzschale des Zentralatoms ab (siehe Tabelle 1.7.).

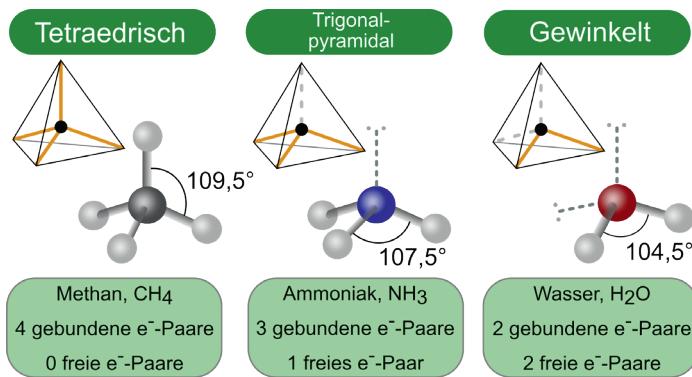
Anzahl der Elektronenpaare			Molekülstruktur	Beispiele
gesamt	bindend	nicht-bindend		
2	2	0	linear	$\text{HgCl}_2, \text{CuCl}_2^-$
3	3	0	trigonal-planar	$\text{BF}_3, \text{HgCl}_3^-$
3	2	1	gewinkelt	$\text{SnCl}_2$
4	4	0	tetraedrisch	$\text{CH}_4, \text{BF}_4^-$
4	3	1	trigonal-pyramidal	$\text{NH}_3, \text{PF}_3$
4	2	2	gewinkelt	$\text{H}_2\text{O}, \text{ICl}_2^+$
5	5	0	trigonal-bipyramidal	$\text{PF}_5, \text{SnCl}_5^-$
5	4	1	verzerrt trigonal-bipyramidal	$\text{SF}_4, \text{IF}_4^+$
5	3	2	T-förmig	$\text{ClF}_3, \text{BrF}_3$
5	2	3	linear	$\text{XeF}_2, \text{ICl}_2^-$
6	6	0	oktaedrisch	$\text{SF}_6, \text{PF}_6^-$
6	5	1	quadratisch-pyramidal	$\text{IF}_5, \text{SbF}_5^{2-}$
6	4	2	quadratisch-planar	$\text{XeF}_4, \text{BrF}_4^-$

**Tabelle 1.7.** Molekülstruktur in Abhängigkeit von der Anzahl der Valenzelektronen in der Valenzschale des Zentralatoms.



**Abbildung 1.20.** Ausgewählte Molekülstrukturen mit Namen, Elementarzelle, 3D-Bild, allgemeiner Summenformel und Beispiel.

Abgesehen von wenigen Ausnahmen werden die Voraussagen der VSEPR Theorie durch die experimentelle Bestimmung zahlreicher Molekülstrukturen bestätigt (siehe Abbildung 1.20.). Ausgehend vom Modell der Atomorbitale, kann man sich die Entstehung einer kovalenten Bindung folgendermaßen vorstellen: Zwei Atome A und X rücken aufeinander zu. Während dieses Prozesses überlappen ein Orbital von Atom A, das mit einem ungepaarten Elektron besetzt ist, und ein Orbital von Atom X, das auch mit einem ungepaarten Elektron besetzt ist. Die beiden Atomorbitale verschmelzen zu einem gemeinsamen Orbital, das von den beiden mitgebrachten Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt wird.



**Abbildung 1.21.** Die Molekülstrukturen von Methan ( $\text{CH}_4$ ), Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Mit Hilfe der theoretischen Konzepte, die bisher abgehandelt wurden, kann man die tetraedrische Struktur des Methan-Moleküls ( $\text{CH}_4$ ) nicht erklären. Grundsätzlich hat ein Kohlenstoff-Atom nur zwei ungepaarte 2p-Elektronen ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ). Daher besteht Grund zu der Annahme, dass Kohlenstoffatome nur zwei kovalente Bindungen ausbilden können. Am Beispiel des Methanmoleküls wird aber ersichtlich, dass Kohlenstoffatome tatsächlich in der Lage sind vier kovalente Bindungen einzugehen. Die Erklärung dafür liefern uns die sogenannten Hybridorbitale.

Hybridisierung ist nur dann möglich, wenn die zu kombinierenden Orbitale gut miteinander überlappen und wenn ihre Energien ähnlich sind. Die 2s- und 2p-Orbitale erfüllen diese Bedingungen. Die Entstehung der Bindungen im  $\text{CH}_4$ -Molekül kann durch Überlappung der 1s-Orbitale der vier Wasserstoff-Atome mit vier  $sp^3$ -Hybridorbitalen (bestehend aus dem 2s und den drei 2p Orbitalen) des Kohlenstoff-Atoms beschrieben werden.

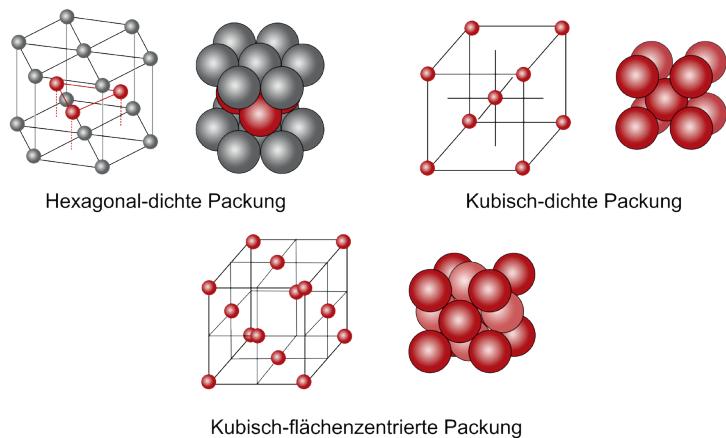
Mit Hilfe der beschriebenen Hybridorbitale können auch die Verhältnisse in Molekülen mit einsamen Elektronenpaaren näherungsweise beschrieben werden. Im  $\text{NH}_3$ -Molekül können zum Beispiel  $sp^3$ -Hybridorbitale für das Stickstoff-Atom angenommen werden. Eines der Hybridorbitale dient zur Aufnahme des einsamen Elektronenpaares des Stickstoffs, während die anderen drei mit den Orbitalen der Wasserstoff-Atome überlappen (siehe Abbildung 1.21.).

Hybridisierung ist kein physikalischer Vorgang, sondern eine rein mathematische Operation auf Basis von quantenmechanischen Berechnungen, wobei Bindungsverhältnisse in einem Molekül rechnerisch erfasst werden. Die Hybridisierung wird vorweg an einem Atom vorgenommen, obwohl sie erst mit der Knüpfung der Bindungen einen Sinn erhält.

### 1.1.18. Metallbindung, Metallgitter, Packungen

Metall-Atome haben relativ niedrige Ionisierungsenergien und Elektronegativitäten, d.h. sie geben ihre Außenelektronen relativ leicht ab. Laut der Elektronengasttheorie sind positive Ionen im Metallgitter zusammengepackt, während die abgegebenen Elektronen ein Elektronengas bilden und sich frei bewegen können. Diese Beweglichkeit des Elektronengases erklärt die gute elektrische Leitfähigkeit und hohe Wärmeleitfähigkeit von Metallen.

In einem Metallkristall ordnen sich die Atome meist nach drei verschiedenen einfachen geometrischen Anordnungen (Metallgitter) an: der kubisch-dichten, hexagonal-dichten oder kubisch-flächenzentrierten Packung (siehe Abbildung 1.22.).



**Abbildung 1.22.** Die drei Metallgittertypen von unten nach oben: Die hexagonal-dichte Packung, die kubisch-dichte Packung und die kubisch-flächenzentrierte Packung.

### 1.1.19. Das Mol

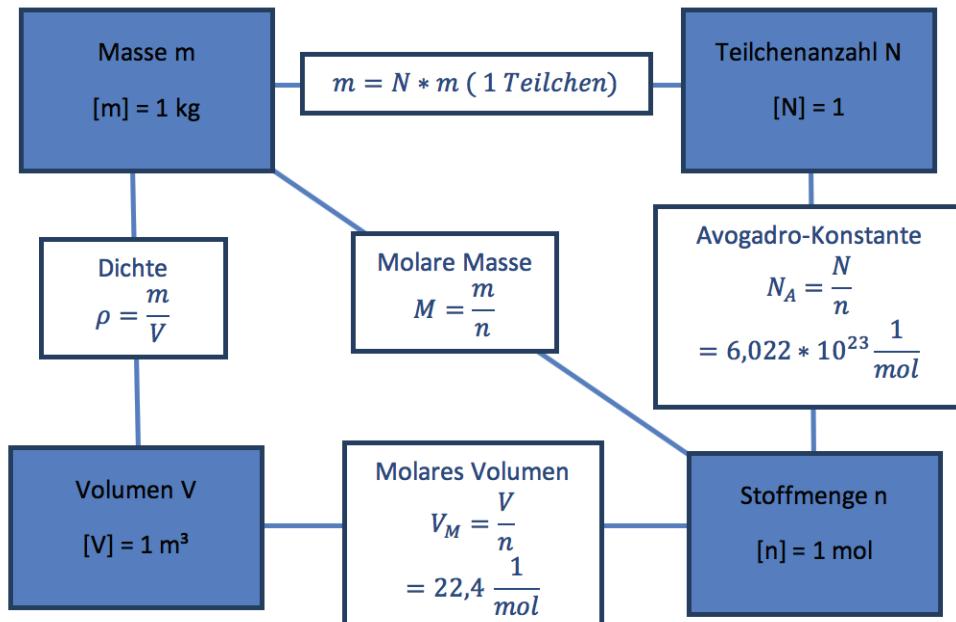
Das Mol ist die SI-Einheit der Stoffmenge (SI-Symbol: mol) und ein Mol einer Substanz besteht aus  $6,022 \cdot 10^{23}$  Teilchen, wobei die Zahl  $6,022 \cdot 10^{23}$  auch Avogadro-Zahl ( $N_A$ ) genannt wird. Das Mol ist auch als diejenige Stoffmenge definiert, die aus genau so vielen Teilchen besteht, wie Atome in 12 g des Kohlenstoffisotops  $^{12}\text{C}$  enthalten sind. Die Masse von einem Mol einer Verbindung in Gramm entspricht der relativen Molekülmasse  $M$ . Die molare Masse (oder Molmasse, Molekulargewicht) kann aus den relativen Atommassen aller Atome des Moleküls berechnet werden (siehe 1.1.11.). Zum Beispiel kann man aus den Atomgewichten von Sauerstoff (16,00) und Kohlenstoff (12,01) das Molekulargewicht von Kohlendioxid berechnen ( $M = 44,01 \text{ g/mol}$ ). Werden Mengenangaben in Mol gemacht, so muss spezifiziert werden, auf welche Teilchen man sich bezieht. Ein Mol H-Atome enthält  $6,022 \cdot 10^{23}$  Wasserstoff-Atome und hat eine Masse von 1,008 g. Ein Mol  $\text{H}_2$ -Moleküle enthält  $6,022 \cdot 10^{23}$   $\text{H}_2$ -Moleküle und hat eine Masse von 2,016 g.

Eine Stoffmengenangabe in Mol für einen Stoff mit der Formel X wird mit  $n(X)$  bezeichnet und diese kann aus der Stoffmenge  $n(X)$  und der Masse  $m(X)$ , geteilt durch die molare Masse  $M(X)$  berechnet werden (siehe Formel 1.9.).

$$n \text{ [mol]} = \frac{m \text{ [g]}}{M \text{ [g/mol]}}$$

**Formel 1.9.** Der mathematische Zusammenhang zwischen der Stoffmenge (n), der Masse (m) und der molaren Masse (M).

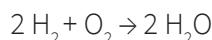
Der Zusammenhang zwischen Stoffmenge (n), Masse (m), Volumen, Teilchenanzahl und der molaren Masse (M) wird in Abbildung 1.23. gezeigt.



**Abbildung 1.23.** Der Zusammenhang zwischen Stoffmenge (n), Masse (m), Volumen (V), Teilchenanzahl (N) und der molaren Masse (M).

### 1.1.20. Reaktionsgleichungen

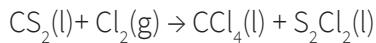
Der Ablauf einer chemischen Reaktion wird durch eine chemische Reaktionsgleichung wiedergegeben. Reaktionsgleichungen werden unter Verwendung der Elementsymbole und der chemischen Formeln (eine Übersicht der gängigsten Säuren, Basen und Salze siehe Tabelle 4.3.) der beteiligten Verbindungen formuliert. Die Substanzen, die miteinander in Reaktion treten, heißen Reaktanden oder Edukte, die entstehenden Substanzen heißen Produkte. Die Reaktanden stehen auf der linken Seite der Gleichung, die Produkte auf der rechten Seite. Sie werden durch den Reaktionspfeil getrennt.



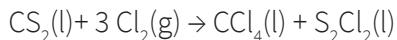
Die Gleichung sagt aus, dass zwei Moleküle Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und ein Molekül Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) zu zwei Molekülen Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) reagieren. Die Zahlen vor den chemischen Formeln werden stöchiometrische Koeffizienten genannt und geben an in welchen Zahlenverhältnissen die beteiligten Moleküle reagieren und entstehen.

Die Reaktionsgleichung beschreibt, welche Stoffmengen (in mol) umgesetzt werden. Die Zahl der Mole eines Elements muss auf beiden Seiten der Gleichung ident sein, um das Massenerhaltungsgesetz zu erfüllen. In der obigen Gleichung sind zum Beispiel 4 mol H-Atome auf der linken und auf der rechten Seite der Gleichung angegeben. Die Gleichung ist richtig angegeben, wenn die Molzahlen aller beteiligten Elemente rechts und links übereinstimmen. Zur Formulierung der korrekten Reaktionsgleichung für die Reaktion von Kohlenstoffdisulfid ( $\text{CS}_2$ ) und Chlor ( $\text{Cl}_2$ ), während der Tetrachlormethan ( $\text{CCl}_4$ ) und Dischwefeldichlorid ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) entstehen, geht man in zwei Schritten vor:

1. Zuerst werden die Formeln aller Reaktanden, ein Pfeil und die Formeln der Produkte notiert. (Ohne Kenntnis der chemischen Formeln aller Reaktanden und aller Produkte kann keine Gleichung aufgestellt werden!). Der Aggregatzustand der beteiligten Substanzen kann in Klammern angeführt werden ((g) für gasförmig, (l) für flüssig (liquidus), (s) für fest (solidus), (aq) für in Wasser (aqua) gelöst).

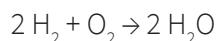


2. Im zweiten Schritt wird die Gleichung ausgeglichen. In diesem Beispiel stimmt die Zahl der Mole von Schwefel- und Kohlenstoff-Atomen auf beiden Seiten bereits überein (1 mol C- bzw. 2 mol S-Atome). Um die Molzahlen für die Chlor-Atome auszugleichen, müssen auf der linken Seite 3 mol  $\text{Cl}_2$  eingesetzt werden:



### 1.1.21. Begrenzende Reaktanden und Ausbeute

Oft entsprechen die zur Verfügung stehenden relativen Mengen der Reaktanden nicht den Mengen, die nach der Reaktionsgleichung erforderlich sind.



Entsprechend der Reaktionsgleichung ist für den Umsatz von 2 mol  $\text{H}_2$  zu 2 mol  $\text{H}_2\text{O}$  nur 1 mol  $\text{O}_2$  nötig. Hätte man theoretisch 2 mol  $\text{H}_2$  und 2 mol  $\text{O}_2$  zur Verfügung, würde davon trotzdem 1 Mol Sauerstoff übrigbleiben, weil kein  $\text{H}_2$  mehr vorhanden wäre, das mit dem übrigen  $\text{O}_2$  abreagieren könnte. Die Menge an vorhandenem  $\text{H}_2$  bestimmt also das Reaktionsende und Wasserstoff ist somit der begrenzende Reaktand.

Immer wenn die Mengen von zwei oder mehr Reaktanden vorgegeben sind, muss festgestellt werden, welcher von ihnen den Umsatz limitiert. Man dividiert die zur Verfügung stehende Stoffmenge jedes Reaktanden durch den entsprechenden stöchiometrischen Koeffizienten in der Reaktionsgleichung. Der kleinste Wert zeigt den begrenzenden Reaktanden an. Angewendet auf die Reaktion von 2 g Wasserstoff mit 12 g Sauerstoff geht man folgendermaßen vor (siehe Formel 1.10.).

$$n [\text{O}_2] = \frac{m [\text{g}]}{M [\text{g/mol}]} = \frac{12 [\text{g}]}{32 [\text{g/mol}]} = 0,375 \text{ mol} \rightarrow \text{limitiert die Reaktion}$$

$$n [\text{H}_2] = \frac{m [\text{g}]}{M [\text{g/mol}]} = \frac{2 [\text{g}]}{2 [\text{g/mol}]} = \frac{1 \text{ mol}}{2} = 0,5 \text{ mol}$$

**Formel 1.10.** Beispiel zur Berechnung des limitierenden Faktors.

In diesem Fall würden die 12 g Sauerstoff die Reaktion limitieren und egal wie viel Wasserstoff noch zugegeben werden würde, es könnten nur 0,75 mol oder 13,5 g Wasser (pro mol Sauerstoff entstehen zwei mol Wasser) entstehen.

In den meisten Fällen erhält man bei einer chemischen Reaktion eine geringere Produktmenge als theoretisch möglich wäre. Die Ursachen hierfür sind vielfältig: zum Beispiel ein häufiges Problem sind unerwünschte Nebenreaktionen, oder, dass Reaktanden nur teilweise abreagieren. Die theoretische Ausbeute entspricht der maximal erzielbaren Ausbeute und wird mit Hilfe der Reaktionsgleichung und den eingesetzten Stoffmengen ermittelt. Im Gegenzug dazu versteht man unter praktischer Ausbeute die tatsächlich erhaltene Produktmenge. Die prozentuale Ausbeute gibt das Verhältnis der tatsächlichen Ausbeute zur theoretischen Ausbeute in Prozent an.

### 1.1.22. Konzentrationen

Die meisten chemischen Reaktionen werden in Lösung durchgeführt. Daher spielen bei den stöchiometrischen Berechnungen die verwendeten Volumina der Lösungsmittel und die Konzentrationen der Reaktionslösungen eine wichtige Rolle.

Unter der Konzentration einer Lösung versteht man die Menge eines gelösten Stoffes pro Volumeinheit der Reaktionslösung. Konzentrationen können in verschiedenen Maßeinheiten angegeben werden. Von besonderer Bedeutung ist die Angabe als Stoffmengenkonzentration  $c$  (früher Molarität genannt). Die Stoffmengenkonzentration bezeichnet die gelöste Stoffmenge pro Volumeneinheit der Lösung. Sie wird in der Regel in Mol pro Liter (mol/L) angegeben. Man beachte, dass sich die Konzentrationsangabe auf einen Liter Lösung und nicht auf einen Liter Lösungsmittel bezieht. Zur Herstellung einer Lösung einer Substanz mit  $c = 2,0$  mol/L werden 2,0 mol einer Substanz mit etwas Lösungsmittel in Lösung gebracht, und schließlich auf genau 1 L aufgefüllt. In der älteren Literatur wurde eine Lösung mit  $c = 2,0$  mol/L auch 2-molar genannt, abgekürzt 2 m oder 2 M. Oft ist es erforderlich verdünnte Lösungen aus konzentrierteren Lösungen herzustellen. Die Stoffmengenkonzentrationen von einigen gebräuchlichen, konzentrierten Reagenzien sind in Tabelle 1.8. aufgeführt.

Reagenz	Formel	$M_r$ (g·mol <sup>-1</sup> )	w (in %)	$c$ (mol·L <sup>-1</sup> )
Essigsäure	$\text{H}_3\text{C-COOH}$	60,05	100	17,5
Salzsäure	HCl	36,46	37	12,0
Salpetersäure	$\text{HNO}_3$	63,01	70	15,8
Phosphorsäure	$\text{H}_3\text{PO}_4$	98,00	85	14,7
Schwefelsäure	$\text{H}_2\text{SO}_4$	98,07	96	18,0
Ammoniak	$\text{NH}_3$	17,03	28	14,8

**Tabelle 1.8.** Zusammensetzung von einigen konzentrierten Säuren/Basen.

Ist die Stoffmengenkonzentration einer Lösung bekannt, kann berechnet werden, in welchem Verhältnis Lösung und Wasser zu vermischen sind, um eine gewünschte Konzentration zu erreichen (siehe Formel 1.11.). Die Stoffmenge  $n$  eines gelösten Stoffes in einer Lösung der Konzentration  $c_1$  und dem Volumen  $V_1$  ist:

$$n = c_1 \cdot V_1$$

$$c_2 = \frac{n}{V_2} = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_2}$$

**Formel 1.11.** Berechnung von Verdünnungen.

Wird die Lösung verdünnt, so vergrößert sich ihr Volumen auf den neuen Wert  $V_2$ . Die darin gelöste Stoffmenge  $n$  bleibt jedoch unverändert. Um die benötigten Volumina von Lösungsmitteln bei chemischen Reaktionen zu eruieren, muss man ebenfalls die darin enthaltene Stoffmenge berechnen und in Beziehung zur chemischen Reaktionsgleichung setzen.

### 1.1.23. Gasgesetze und Gasgleichung

Nach dem Avogadro-Gesetz enthalten gleiche Volumina unterschiedlicher Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck die gleiche Anzahl von Molekülen. Bei Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind, entsprechen die relativen Volumina der Gase den stöchiometrischen Koeffizienten in der chemischen Gleichung (siehe 3.2.).

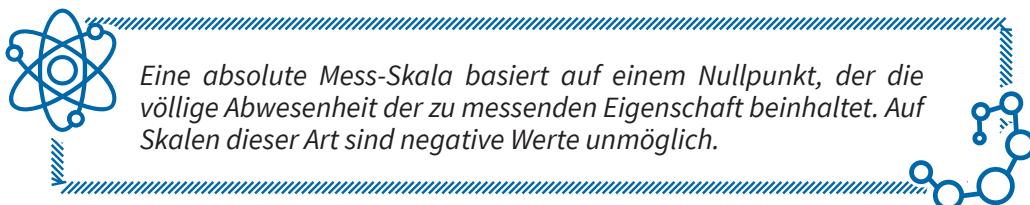
Druck (p), Volumen (V) und Temperatur (T) sind Zustandsgrößen. Der Druck wird in Pascal (1 Pa = 1 N/m<sup>2</sup>) oder in bar gemessen (1 bar = 10<sup>5</sup> Pa). Der mittlere Atmosphärendruck auf Höhe des Meeresspiegels wird Normdruck genannt und beträgt 101,3 kPa (= 1,013 bar = 760 Torr). Temperaturangaben werden in Kelvin gemacht. Das entspricht der Angabe in °C nach Addition von 273,15, d.h. 1 °C = 1 + 273,15 = 274,15 K. Unter Normbedingungen versteht man eine Temperatur von 273,15 K bei einem Druck von 101,3 kPa. Ein Mol eines idealen Gases hat bei diesen Bedingungen ein Volumen von 22,41 L. Dies kann mittels der Zustandsgleichung eines idealen Gases (Formel 1.12.) berechnet werden.

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

**Formel 1.12.** Die Zustandsgleichung eines idealen Gases oder allgemeine Gasgleichung.

Diese Gleichung wird auch allgemeine Gasgleichung genannt und stellt die Stoffmenge n und die Zustandsgrößen p, V und T eines idealen Gases miteinander in Beziehung. R ist die ideale Gaskonstante (R = 8,314 bar · L · mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). Mit Hilfe der Zustandsgleichung können stöchiometrische Berechnungen im Falle von Gasvolumina berechnet werden. Durch die Messung von p, V und T kann die Stoffmenge n eines Gases ermittelt werden.

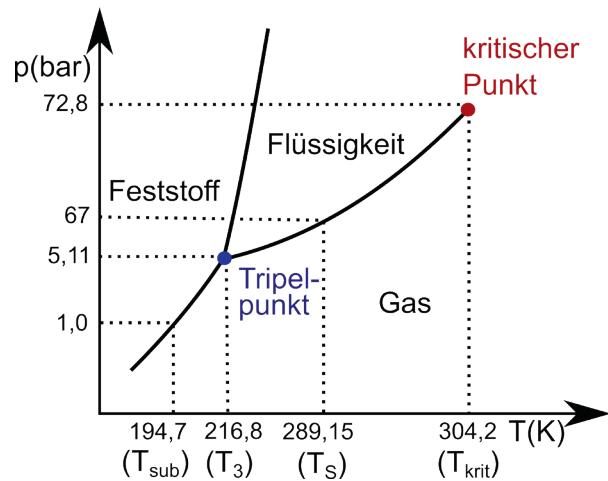
Das Boyle-Mariotte-Gesetz folgt aus dem idealen Gasgesetz, wenn die Stoffmenge n und die Temperatur T konstant gehalten werden (→ p\*V = konst.). Beide Gay-Lussac-Gesetze können ebenfalls aus der allgemeinen Gasgleichung abgeleitet werden, indem einmal die Stoffmenge und der Druck bzw. die Stoffmenge und das Volumen konstant gehalten werden (V/T = konst. bzw. p/T = konst.).



Temperaturangaben in Kelvin beziehen sich auf die absolute Temperaturskala. Eine Längenangabe in cm ist ein anderes Beispiel für eine absolute Messung, denn 0 cm bedeutet die Abwesenheit von Länge und ein negativer Wert ist unmöglich. Die Kelvin-Skala ist eine absolute Skala auf der 0 K den absoluten Nullpunkt für die Temperatur darstellen bei dem jede Bewegung der Teilchen aufhört. Negative Temperaturen sind genauso unmöglich wie negative Längen oder negative Volumina. Nach den Gay-Lussac-Gesetzen müsste ein Gas bei T = 0 K ein Volumen von Null haben. Tatsächlich lässt sich das nicht realisieren, weil sich ein Gas beim Abkühlen verflüssigt und schließlich fest wird (siehe Abbildung 1.24.).

Das Verhalten realer Gase weicht von dem eines idealen Gases ab, da die Gasmoleküle ein eigenes Volumen besitzen und Anziehungskräfte zwischen ihnen wirken. Die Abweichungen vom idealen Verhalten machen sich vor allem bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen bemerkbar.

Bei ausreichend hohem Druck und/oder niedriger Temperatur werden Gase flüssig, sofern die Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur liegt (siehe Abbildung 1.24.). Bei der Expansion eines Gases kühlt es sich ab (Joule-Thomson-Effekt).



**Abbildung 1.24.** Ein Phasendiagramm. Wandert man entlang der x-Achse aus dem Gasbereich nach links kommt man erst in den flüssigen Aggregatzustand und dann in den festen.

## 1.2. Chemische Gleichgewichte

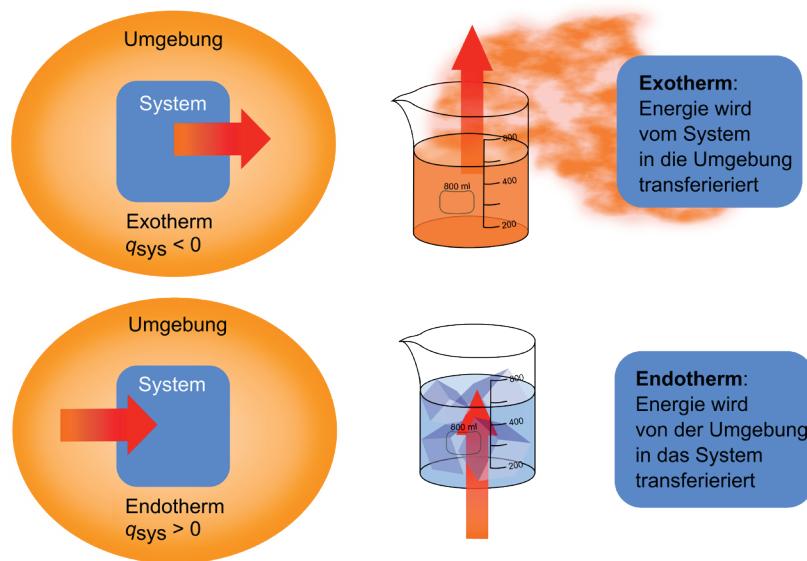
### 1.2.1. Energieumsatz chemischer Reaktionen

Bei chemischen Prozessen wird Energie aufgenommen oder abgegeben. Man unterscheidet dabei endotherme Reaktionen, bei denen Energie aufgenommen wird, und exotherme Reaktionen, bei denen Energie abgegeben wird. Eine Spezialdisziplin, die Thermochemie, befasst sich mit den Energiebeträgen, die bei chemischen Prozessen als Wärme umgesetzt werden. Eine wichtige Größe ist dabei die Wärmekapazität eines Körpers, welche die benötigte Wärmemenge beschreibt, um den Körper um 1 °C zu erwärmen. Der Wärmeumsatz einer chemischen Reaktion wird mit Hilfe eines Kalorimeters bestimmt. Dabei wird aus der Temperaturänderung des Kalorimeters und seines Inhalts sowie aus deren Wärmekapazität die umgesetzte Wärmemenge berechnet. In jedem Stoff steckt eine bestimmte innere Energie. Die Differenz der inneren Energien von Reaktanden und Produkten einer chemischen Reaktion ist die Reaktionsenergie (U). Wird die Reaktion bei konstantem Druck  $p$  durchgeführt (offenes Reaktionsgefäß) und tritt bei der Reaktion eine Volumenänderung  $V$  der Stoffe ein, dann wird gegen den Atmosphärendruck die Volumenarbeit  $pV$  geleistet. Dies ist zum Beispiel bei der Bildung oder dem Verbrauch eines Gases der Fall. Die Reaktionsenthalpie  $H$  (Formel 1.13.). gibt den als Wärme messbaren Anteil der Reaktionsenergie an (Abbildung 1.25.).

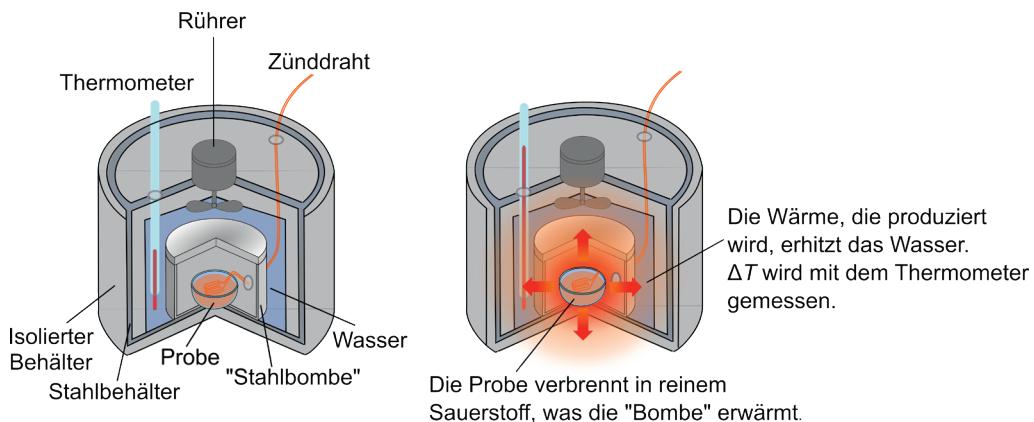
$$H = U + p \cdot V$$

**Formel 1.13.** Die mathematische Definition für die Reaktionsenthalpie  $H$ .

Wenn bei der Reaktion Wärme freigesetzt wird, spricht man von einer exothermen Reaktion ( $H < 0$ ). Bei einer endothermen Reaktion wird Wärme aufgenommen ( $H > 0$ ). Eine thermochemische Gleichung besteht aus einer Reaktionsgleichung und der Angabe des zugehörigen  $H$ -Werts. Dieser wird durch kalorimetrische Messungen bestimmt (Abbildung 1.26.). Mit Hilfe von Standard-Bildungsenthalpien  $\Delta H^0$  kann die Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion berechnet werden.



**Abbildung 1.25.** Exotherme und endotherme Reaktion bildlich dargestellt. Während einer exothermen Reaktion wird Energie in Form von Wärme frei, während einer endothermen Reaktion muss Energie in Form von Wärme zugeführt werden.

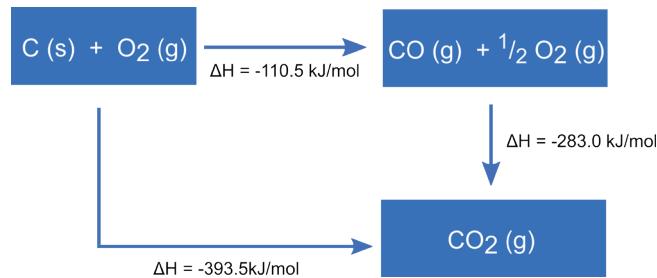


**Abbildung 1.26.** Energieabgabe in Form von Wärme während einer Reaktion in einem Kalorimeter.

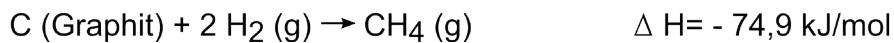
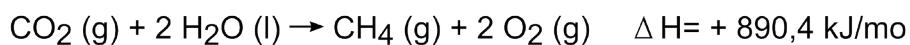
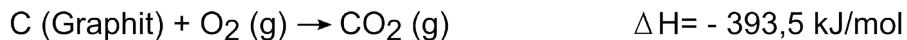
Der Satz von Hess besagt, dass der Wert von  $H$  unabhängig davon ist, ob eine Reaktion in einem oder mehreren Schritten abläuft. In anderen Worten ist sie unabhängig vom Reaktionsweg.

Zum Beispiel bei der Verbrennung von Graphit entsteht Kohlendioxid (siehe Abbildung 1.27.). Der Prozess kann in einem Schritt ablaufen. Dabei werden  $-393,5 \text{ kJ/mol}$  an Reaktionswärme freigesetzt. Alternativ kann die Umsetzung auch in zwei Schritten ablaufen. Auf diesem Weg werden in einem ersten Schritt unter der Bildung von Kohlenstoffmonoxid  $-110,5 \text{ kJ/mol}$  frei und im zweiten Reaktionsschritt bei der Freisetzung von Kohlenstoffdioxid  $-283,0 \text{ kJ/mol}$ . Die Gesamtreaktionsenthalpie beträgt wiederum  $-393,5 \text{ kJ/mol}$ .

Durch die Möglichkeit mit Reaktionsenthalpien additiv zu arbeiten, können die Werte für bestimmte Reaktionen aus den Werten anderer Reaktionen ermittelt werden. Methan ( $\text{CH}_4$ ) kann zum Beispiel nicht direkt aus Graphit und Wasserstoff hergestellt werden. Die Reaktionsenthalpie für diesen Vorgang kann man aber mit Formel 1.14. berechnen.



**Abbildung 1.27.** Der Satz von Hess gezeigt am Beispiel der Umwandlung von Kohlenstoff und Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid. Die Gesamtreaktionsenthalpie beträgt immer -393,5 kJ/mol und ist unabhängig vom Reaktionsweg.



**Formel 1.14.** Die Reaktionsenthalpie für die Umsetzung von Graphit (C) mit Wasserstoff ( $H_2$ ) kann aus den Reaktionsenthalpien der verschiedenen Teilreaktionen berechnet werden.

## 1.2.2. Das chemische Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz

Vermischt man Substanzen die reversibel reagieren (es findet neben der Hin- auch eine Rückreaktion statt), stellt sich ein dynamischer Gleichgewichtszustand ein. In diesem Zustand verläuft die Hinreaktion genauso schnell wie die Rückreaktion, und die Konzentrationen aller beteiligten Substanzen bleiben konstant. Die Konzentrationen stehen zueinander in einem Verhältnis, das durch das Massenwirkungsgesetz (MWG) beschrieben wird. Für eine allgemeine Reaktion ist das Massenwirkungsgesetz in Formel 1.15. angeführt.

$$K = \frac{[c(X)]^x \cdot [c(Z)]^z}{[c(A)]^a \cdot [c(E)]^e}$$

**Formel 1.15.** Das Massenwirkungsgesetz (MWG) für die allgemeine Reaktion aus Formel 1.15.



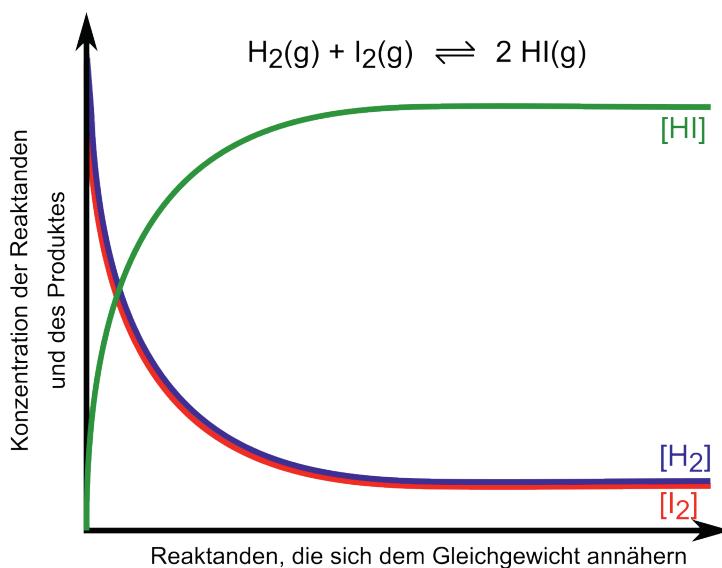
Die Gleichgewichtskonstante  $K$  ist temperaturabhängig, aber unabhängig von den anwesenden Stoffmengen, vom Druck oder von der An- oder Abwesenheit eines Katalysators.



# I

Wenn  $K$  einen großen Zahlenwert hat, so liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung (der Produktseite). In anderen Worten läuft überwiegend die Hinreaktion ab, die Rückreaktion dagegen nur in geringerem Maße. Wenn  $K$  klein ist, ist es umgekehrt, das Gleichgewicht liegt dann links, auf der Seite der Reaktanden.

Bei Gleichgewichten, an denen Gase beteiligt sind, können im Massenwirkungsgesetz Partialdrücke anstelle von Stoffmengenkonzentrationen eingesetzt werden (siehe Abbildung 1.28.). Zur Kennzeichnung der Gleichgewichtskonstanten verwendet man das Symbol  $K_c$ , wenn das Massenwirkungsgesetz mit Stoffmengenkonzentrationen, und  $K_p$ , wenn es mit Partialdrücken formuliert wird.



**Abbildung 1.28.** Für Gleichgewichtsreaktionen an denen Gase beteiligt sind, wird die Gleichgewichtskonstante in Partialdrücken ausgedrückt.

### 1.2.3. Reaktionskinetik

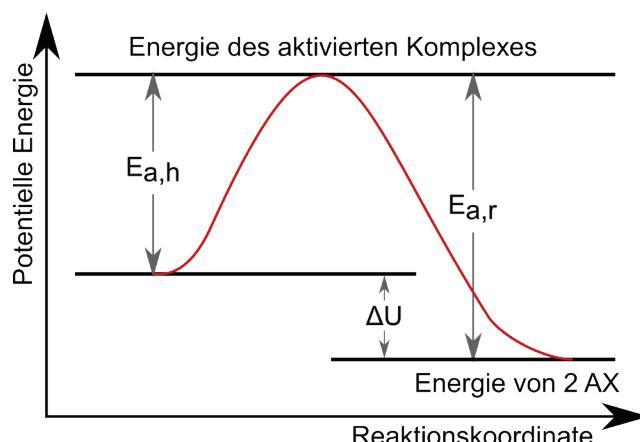
Die Reaktionskinetik ist die Disziplin der Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen. Wie schnell eine Reaktion abläuft, wird von mehreren Faktoren bestimmt (z.B.: Konzentration, Art der Reaktion, Temperatur). Über die Konzentrationsabnahme eines Reaktanden oder die Konzentrationszunahme eines Reaktionsproduktes pro Zeiteinheit kann die sogenannte Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Sie ist im Allgemeinen proportional zu Potenzen der Reaktandenkonzentrationen. Der mathematische Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der Reaktanden und der Reaktionsgeschwindigkeit wird Geschwindigkeitsgesetz genannt, wobei die Proportionalitätskonstante  $k$  die Geschwindigkeitskonstante genannt wird. Die Ordnung einer Reaktion ist die Summe der Exponenten der Konzentrationen im Geschwindigkeitsgesetz. Das Geschwindigkeitsgesetz kann ermittelt werden, wenn die Anfangsgeschwindigkeiten einer Reaktion für verschiedene Anfangskonzentrationen der Reaktanden gemessen werden.

Die Halbwertszeit einer Reaktion ist die benötigte Zeit, bis die Hälfte der Reaktanden verbraucht ist. Bei Reaktionen erster Ordnung ist die Halbwertszeit konzentrationsunabhängig. Bei anderen Reaktionsordnungen hängt sie von den Anfangskonzentrationen ab (siehe Tabelle 1.9.).

Ordnung	Geschwindigkeitsgesetz	Zeitabhängigkeit der Konzentration	Lineare Beziehung	Halbwertszeit
0.	$v = k$	$c(A) = -k \cdot t + c_0(A)$	$c(A)$ gegen $t$	$c_0(A)/(2k)$
1.	$v = k \cdot c(A)$	$\ln \frac{c_0(A)}{c(A)} = k \cdot t$	$\ln c(A)$ gegen $t$	$0,693/k$
2.	$v = k \cdot c^2(A)$	$\frac{1}{c(A)} = k \cdot t + \frac{1}{c_0(A)}$	$1/c(A)$ gegen $t$	$1/(k \cdot c_0(A))$

**Tabelle 1.9.** Charakteristische Beziehungen für einige Reaktionstypen.

Die Theorie des Übergangszustands nimmt die vorübergehende Bildung eines aktivierte Komplexes (oder Übergangszustandes) bei einem Reaktionsschritt an. In einem Energiediagramm werden die potentiellen Energien der Reaktanden, des aktivierte Komplexes und der Reaktionsprodukte dargestellt (siehe Abbildung 1.29.). Die Aktivierungsenergie ist die Differenz zwischen der Energie des aktivierte Komplexes und der Reaktanden. Sie ist also eine Energiebarriere auf dem Weg von den Reaktanden zu den Produkten. Je geringer die Aktivierungsenergie, desto schneller läuft die Reaktion ab.



**Abbildung 1.29.** Diagramm der potentiellen Energie für eine Reaktion  $A_2 + X_2 \rightleftharpoons [A_2X_2] \rightarrow 2AX$

Wird die Temperatur erhöht, steigt der Anteil der Moleküle, deren Energie größer als die Aktivierungsenergie ist. Infolgedessen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Die Arrhenius-Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante  $k$ , der Aktivierungsenergie  $E_a$  und der absoluten Temperatur  $T$  (siehe Formel 1.16.). Katalysatoren erhöhen ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit. Das tun sie, indem sie die Reaktion über einen alternativen Weg ablaufen lassen, bei dem die Aktivierungsenergie niedriger ist.

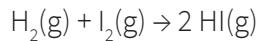
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

**Formel 1.16.** Die Arrhenius-Gleichung.

## 1.2.4. Das Prinzip des kleinsten Zwangs (Verschiebung des Gleichgewichts) und Katalyse

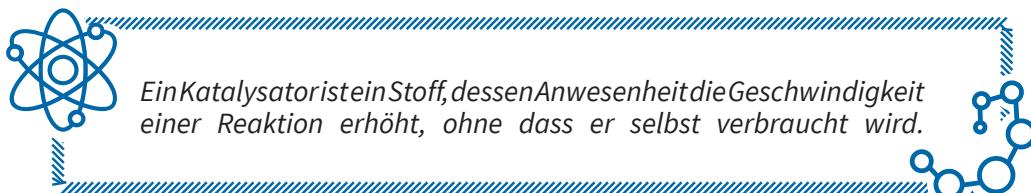
1884 formulierte Le Chatelier erstmals das Prinzip des kleinsten Zwanges und ermöglichte damit Vorhersagen darüber, wie sich ein Gleichgewicht verlagert, wenn ein äußerer Zwang auf das System ausgeübt wird.

Wird die Konzentration einer Substanz erhöht, so wird sich das Gleichgewicht so verlagern, dass die betreffende Substanz verbraucht wird und sich deren Konzentration wieder erniedrigt.



Wird das Gleichgewicht durch die durch Zugabe von Wasserstoff gestört, so gleicht das System das chemische Gleichgewicht aus, indem mehr Iodwasserstoff gebildet wird. Auf diesem Weg wird der zugegebene Wasserstoff verbraucht. Wenn sich das Gleichgewicht wiedereingestellt hat, wird die HI-Konzentration größer sein als zu Beginn. Man sagt, das Gleichgewicht hat sich nach rechts verlagert oder verschoben. Im Gegensatz verschiebt die Zugabe von Iodwasserstoff das Gleichgewicht nach links – also auf die Seite der Edukte. Dies wird unter dem Verbrauch von HI erreicht. Somit vergrößert sich die Konzentration von  $H_2$  und  $I_2$  bis zur Wiedereinstellung des Gleichgewichts.

Auch das Entfernen einer Substanz aus dem Gleichgewichtssystem verlagert das Gleichgewicht. Wird gebildetes HI entfernt, verlagert es sich nach rechts unter Bildung von weiterem Iodwasserstoff und Verbrauch von  $H_2$  und  $I_2$ . Durch die fortwährende Entfernung eines Produktes kann eine Gleichgewichtsreaktion zum vollständigen Ablauf in eine Richtung gebracht werden.



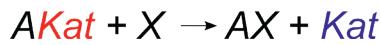
In der Reaktionsgleichung führt man einen Katalysator in Klammern über den Reaktionspfeil an. Die Basis für die Wirksamkeit eines Katalysators ist seine Fähigkeit in das Reaktionsgeschehen einzugreifen. Eine katalysierte Reaktion verläuft auf einem modifizierten Reaktionsweg, d.h. mit einem anderen Mechanismus als die nicht katalysierte Reaktion.

Nehmen wir an, eine nicht katalysierte Reaktion verläuft über die Reaktion von Molekülen A und X unter der Bildung von AX. Die katalysierte Reaktion kann über einen zweistufigen Mechanismus ablaufen, bei dem zunächst A eine Verbindung  $A_{\text{Kat}}$  mit dem Katalysator (Kat) eingeht und dann  $A_{\text{Kat}}$  mit X reagiert, wobei der Katalysator wieder in seine ursprüngliche Form umgewandelt wird (siehe Formel 1.17.). Er kann dann erneut mit A reagieren und wird selbst nicht verbraucht. Deshalb ist die Zugabe von einer kleinen Menge Katalysator ausreichend.

## Nicht katalysierte Reaktion:

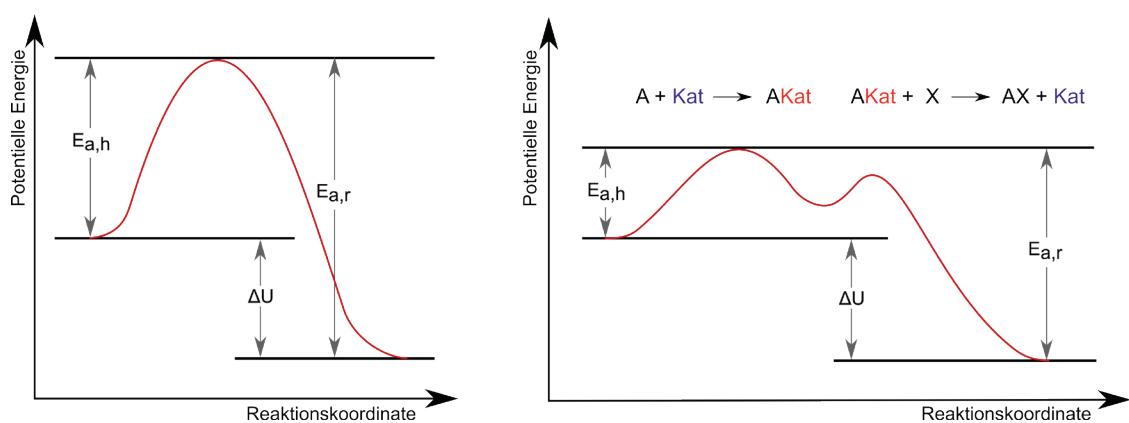


## Katalysierte Reaktion:



**Formel 1.17.** Die Reaktionswege für eine nicht katalysierte und eine katalysierte Reaktion.

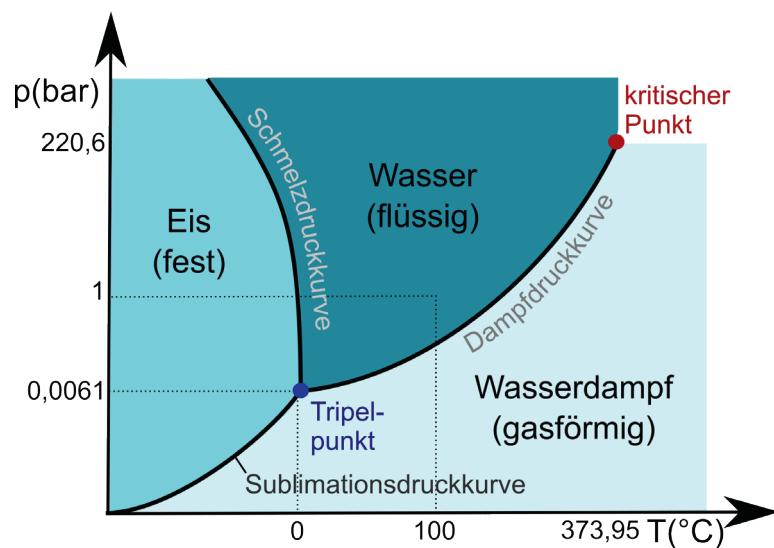
Der Katalysator ermöglicht einen neuen Weg für den Ablauf der Reaktion, bei dem insgesamt die Aktivierungsenergie niedriger und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit höher ist (Abbildung 1.30.). Die Anwesenheit eines Katalysators hat keinerlei Einfluss auf die Lage eines chemischen Gleichgewichts. Er begünstigt beide Reaktionsrichtungen gleichermaßen. Allerdings stellt sich das Gleichgewicht bei Anwesenheit eines Katalysators schneller ein.



**Abbildung 1.30.** Die Energiediagramme für eine nicht katalysierte (links) und eine katalysierte Reaktion (rechts).

### 1.2.5. Phasenübergänge

Das Phasendiagramm veranschaulicht Zustände und deren zugehörigen Phasen in Abhängigkeit von bestimmten Zustandsgrößen (z. B. Druck und Temperatur). Es gibt diverse Erscheinungsformen von Phasendiagrammen in Abhängigkeit von Anzahl der Stoffe, Phasen und weiterer Variablen. Man kann mittels experimenteller Daten für jede Substanz ein entsprechendes Phasendiagramm aufstellen.



**Abbildung 1.31.** Das Phasendiagramm von Wasser.



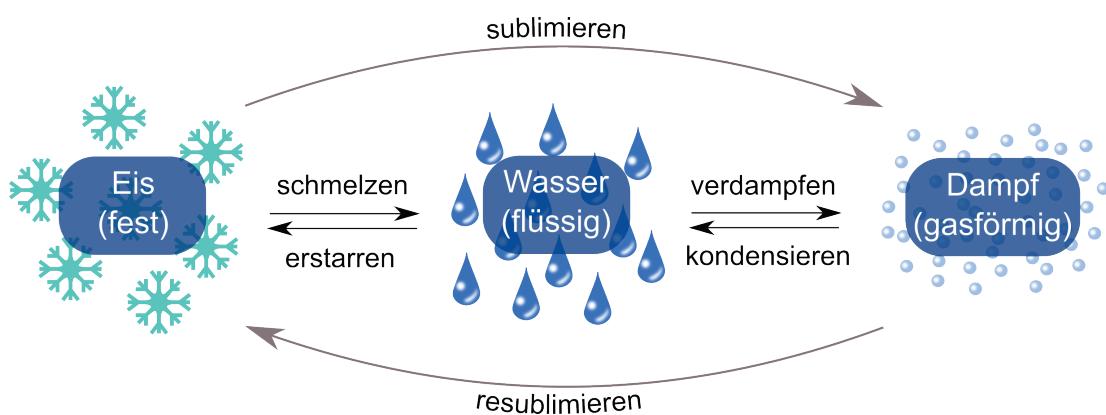
Liegt der Punkt der den Zustand des Systems definiert auf einer Fläche, die mit Feststoff, Flüssigkeit bzw. Dampf bezeichnet ist, existiert nur diese eine Phase. Zwei Phasen existieren bei Punkten auf einer Linie und nur am Tripelpunkt existieren alle drei Phasen.



Abbildung 1.31. zeigt das Diagramm für das Verhalten von Wasser in Abwesenheit anderer Stoffe (auch im Gasraum ist nur Wasserdampf enthalten). Die Dampfdruckkurve des flüssigen Wassers kennzeichnet die Grenze zwischen Wasser und Wasserdampf. Sie endet am kritischen Punkt K. Jeder Punkt auf dieser Kurve erfasst eine Temperatur und einen Druck, bei dem Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht miteinander existieren können. Die Dampfdruckkurve von Eis ist die Kurve zwischen Eis und Wasserdampf. Auch hier markiert jeder Punkt auf dieser Kurve eine Temperatur und einen Druck, bei dem Festkörper und Dampf miteinander im Gleichgewicht existieren. Die Schmelzpunktcurve zeigt die Grenze zwischen Eis und Wasser. Die drei Kurven schneiden sich im Punkt T, dem Tripelpunkt. Unter den Bedingungen dieses Punkts ( $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $0,611\text{ kPa} = 6,11\text{ mbar}$ ) können alle drei Aggregatzustände (Eis, Wasser und Dampf) miteinander im Gleichgewicht existieren.

Phasenumwandlungen, die durch Temperaturänderungen aber bei konstantem Druck initiiert wurden, kann man entlang einer horizontalen Geraden im Phasendiagramm ablesen. Phasenumwandlungen, die durch Druckänderung bei konstanter Temperatur gestartet wurden, kann man entlang einer vertikalen Geraden im Phasendiagramm verfolgen.

Die Übergänge zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen haben spezielle Namen und spezielle Übergangsbedingungen. Bei Reinstoffen sind diese Übergangsbedingungen Druck und Temperatur. Sie entsprechen Punkten auf den Phasengrenzlinien der Phasendiagramme. Hierbei ist für jeden Phasenübergang eine bestimmte Wärmemenge notwendig bzw. wird dabei freigesetzt. Die entsprechenden Begriffe für die verschiedenen Phasenübergänge werden am Beispiel von  $\text{H}_2\text{O}$  in Abbildung 1.32. dargestellt. Zur Sublimation bzw. zum Verdampfen kann es auch unterhalb der Sublimations- beziehungsweise des Siedepunktes kommen. Man spricht hier von einer Verdunstung.



**Abbildung 1.32.** Die drei Aggregatzustände von Wasser und die Bezeichnung der Prozesse, die zu einer Phasenumwandlung führen.

### 1.2.6. Lösungen (Dissoziation und Solvation)

Lösungen zählen zu den homogenen Gemischen, wobei die Komponente mit dem größten Mengenanteil auch als Lösungsmittel bezeichnet wird. Die Menge eines gelösten Stoffes in einer bestimmten Menge Lösungsmittel nennt man Konzentration (siehe Kapitel 1.1.22.). Als gesättigte Lösung wird eine Lösung bezeichnet, die das Maximum an auflösbarer Stoffmenge enthält (das heißt, dass keine zusätzliche Stoffmenge mehr gelöst werden kann).

Die Löslichkeit eines Stoffes in einem bestimmten Lösungsmittel wird weitgehend durch die Art und Stärke von drei verschiedenen Anziehungskräften bestimmt:

1. Die Anziehungskraft der Lösungsmittelmoleküle untereinander
2. Die Anziehungskraft zwischen Lösungsmittelmolekülen und gelösten Stoffteilchen
3. Die Anziehungskraft der gelösten Stoffteilchen untereinander

Entsprechend dem bekannten Satz „Ähnliches löst Ähnliches“, werden die größten Löslichkeiten dann beobachtet, wenn diese Kräfte ähnlich sind.



*Die Lösungsenthalpie, die beim Herstellen einer Lösung freigesetzt oder aufgenommen wird, ergibt sich aus zwei Energiebeträgen:*

1. *Die Energie, die zum Überwinden der Anziehungskräfte innerhalb der reinen Komponenten (Lösungsmittel und zu lösender Stoff) aufzuwenden ist.*
2. *Die Energie, die bei der Solvation freigesetzt wird.*



Handelt es sich beim Lösungsmittel um Wasser, wird der Lösungsprozess Hydratation genannt. Bei diesem Vorgang ziehen die gelösten Teilchen die Wasser-Moleküle an und umhüllen sich mit ihnen. Dabei wird Energie freigesetzt, die Hydrationsenthalpie genannt wird. Die Löslichkeit eines Stoffes ist temperaturabhängig und kann mit Hilfe des Prinzips des kleinsten Zwanges vorausgesagt werden. Wenn der Auflösungsprozess endotherm ist (d.h. Energie zum lösen des Stoffes nötig ist), nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu. Dies ist bei den meisten Lösungen von Feststoffen der Fall. Wenn der Lösungsprozess exotherm ist (d.h. beim Lösen des Stoffes Energie frei wird), nimmt sie mit steigender Temperatur ab. Das gleiche gilt beim Lösen von Gasen in einem Lösungsmittel. Im Gegensatz zum Lösen von Feststoffen nimmt die Löslichkeit von Gasen in einer Flüssigkeit proportional zum Partialdruck des Gases zu (Henry-Dalton-Gesetz).

Elektrolyte sind Stoffe, die in wässriger Lösung Ionen bilden. Diese geladenen Teilchen führen dazu, dass diese Lösungen den elektrischen Strom besser leiten als reines Wasser. Starke Elektrolyte bestehen in der Lösung praktisch vollständig aus Ionen. Schwache Elektrolyte bestehen in der Lösung aus Molekülen, die nur teilweise in Ionen dissoziieren. Weil die Lösung von einem Mol eines Elektrolyten mehr als ein Mol Teilchen (Moleküle und Ionen) enthält, ist ihre Gefrierpunktserniedrigung, ihre Siedepunktserhöhung und ihr osmotischer Druck größer als bei einem Nichtelektrolyten gleicher Konzentration.



*Dampfdruck, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung und osmotischer Druck hängen nicht von der Art des gelösten Stoffes, sondern nur von seinem Stoffmengenanteil in der Lösung ab.*



Wenn eine konzentrierte Lösung von einer weniger konzentrierten Lösung durch eine semipermeable Membran getrennt ist, baut sich ein osmotischer Druck auf. Die Membran lässt nur die Lösungsmittel-Moleküle passieren, nicht aber die Stoffteilchen. Die Lösungsmittel-Moleküle passieren die Trennwand dann so lange, bis die Konzentration auf beiden Seiten gleich ist.

Ein nichtflüchtiger gelöster Stoff kann durch einfache Destillation vom Lösungsmittel getrennt werden. Zur Trennung einer Lösung aus zwei flüchtigen Stoffen dient die fraktionierte Destillation, bei der die unterschiedliche Zusammensetzung von Lösung und Dampf ausgenutzt wird. Dazu werden einzelne Destillationsschritte in einer Kolonne mehrfach wiederholt. Azeotrope Gemische lassen sich nicht durch Destillation trennen, da der Siedepunkt der beteiligten Komponenten gleich ist.

Kolloide Lösungen enthalten große Moleküle oder andere Teilchen in der Größe von 10–100 nm, die durch angelagerte Ionen oder Moleküle daran gehindert werden, auszuflocken (z.B. Milch). Eine gallertartig erstarrte kolloide Lösung nennt man Gel.

### 1.2.7. Löslichkeitsprodukte

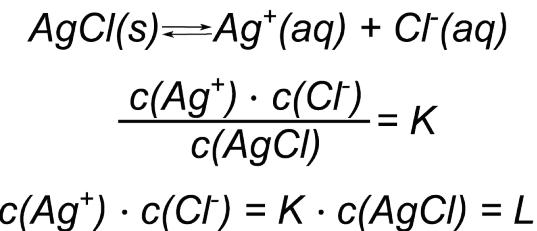
Zwischen einer schwerlöslichen Verbindung und deren gesättigten wässrigen Lösung stellt sich ein Gleichgewicht ein, wenn keine Stoffmoleküle mehr im Lösungsmittel löslich sind. Das heißt die Geschwindigkeit der Auflösung und die Geschwindigkeit des Ausfallens sind gleich groß. Dieser Gleichgewichtszustand wird durch die entsprechende Gleichgewichtskonstante  $L$  ausgedrückt. Der Zahlenwert von  $L$  gibt eine quantitative Aussage über die Löslichkeit einer Verbindung in einem Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur.



*In einer gesättigten Lösung ist die Geschwindigkeit der Auflösung und des Ausfallens gleich groß.*



Ein klassisches Beispiel ist das schwerlösliche Silberchlorid. Auf die Lösereaktion von festem Silberchlorid zu Silber- und Chloridionen kann das Massenwirkungsgesetz angewendet werden und somit die Gleichgewichtskonstante K für diesen Prozess ermittelt werden (siehe Formel 1.18.).



**Formel 1.18.** Die Lösungsreaktion von festem Silberchlorid zu gelösten Silber- und Chloridionen (oben). Nach Anwendung des Massenwirkungsgesetzes kann die Gleichgewichtskonstante K für diesen Prozess ermittelt werden.

Da die Konzentration an reinem Feststoff  $c(\text{AgCl})$  konstant ist, kann sie in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden. Die Konstante L wird als Löslichkeitsprodukt bezeichnet. Die Ionenkonzentrationen  $c(\text{Ag}^+)$  und  $c(\text{Cl}^-)$  sind die Konzentrationen in der gesättigten Lösung bei gegebener Temperatur. Eine Tabelle von Löslichkeitsprodukten bei 25 °C ist in Tabelle 4.4. aufgeführt. Der Wert des Löslichkeitsprodukts L einer Verbindung kann aus seiner Löslichkeit bestimmt werden und die Löslichkeit kann wiederum aus L berechnet werden.

Bei Salzen mit mehr als zwei Ionen pro Formeleinheit müssen die Konzentrationen potenziert werden. Die Reaktionsgleichung für das Auflösen eines schwerlöslichen Salzes  $\text{A}_a\text{X}_x$  ergibt sich unter Verwendung der Koeffizienten der Reaktionsgleichung.



Daraus ergibt sich die allgemeine Formel des Löslichkeitsprodukts (siehe Formel 1.19.).

$$L = c^a(\text{A}^{x+}) \cdot c^x(\text{X}^{a-})$$

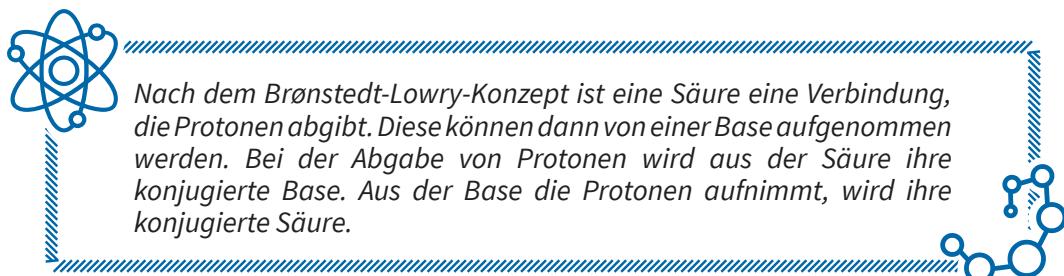
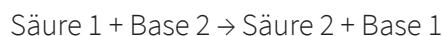
**Formel 1.19.** Die allgemeine Formel des Löslichkeitsproduktes L.

## 1.3. Chemische Reaktionen in wässriger Lösung

### 1.3.1. Säuren und Basen

Nach der Arrhenius-Theorie bildet eine Säure  $\text{H}^+$  (aq)-Kationen und eine Base  $\text{OH}^-$  (aq)-Anionen in wässriger Lösung. Als Neutralisation bezeichnet man die Reaktion zwischen einer Säure und einer Base, bei der Wasser entsteht.

Die Säure-Base- Reaktion spielt sich zwischen zwei konjugierten Säure-Base-Paaren ab. Das heißt, dass bei der Reaktion aus Säure 1 durch Abgabe von Protonen Base 1 entsteht und aus Base 2 entsteht Säure 2 (durch die Aufnahme der abgegebenen Protonen von Säure 1).



Es gibt viele Moleküle und Ionen, die sowohl als Säuren als auch als Basen auftreten können. Wasser verhält sich gegenüber Essigsäure als Base, während es in der Reaktion mit Ammoniak als Säure fungiert. Substanzen, die sowohl als Säuren als auch als Basen auftreten können, nennt man amphotero (siehe Tabelle 1.10).

Amphotero Spezies	Säure-Base-Paar	
	Säure	Base
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$
	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{NH}_3$	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_2^-$
	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$
$\text{HSO}_4^-$	$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_4^-$
$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$
	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$

**Tabelle 1.10.** Tabelle einiger amphoteroer Spezies.

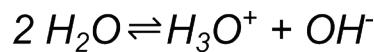
Nach dem Lewis-Konzept ist die Basis von Säure-Basen-Reaktionen die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen Basen- und Säure-Teilchen. Eine Base (eine nukleophile Substanz) ist ein Elektronenpaardonator. Das heißt, dass sie ein Elektronenpaar zur Bildung der kovalenten Bindung zur Verfügung stellen kann. Die Säure (eine elektrophile Substanz) wirkt als Elektronenpaarakzeptor. Man unterscheidet abhängig von Atomradius und Ladung harte und weiche Lewis-Säuren und -Basen. Harte Lewis-Säuren und Basen haben einen kleinen Atomradius und eine hohe Ladungsdichte (siehe Tabelle 1.11). Weiche Lewis-Säuren und Basen sind Teilchen mit großem Atomradius und geringerer Ladungsdichte. Harte Lewis-Säuren (zum Beispiel  $H^+$  oder kleine Metall-Ionen) verbinden sich bevorzugt mit harten Lewis-Basen (z. B.,  $OH^-$ ;  $SO_4^{2-}$ ), weiche Säuren (z. B.  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ) mit weichen Basen (z. B.  $I^-$ ).

	Säuren	Basen
hart	$H^+$ $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ $Be^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ $Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Fe^{3+}$ $BF_3$ , $BCl_3$ , $AlCl_3$	$F^-$ $H_2O$ , $OH^-$ , $O^{2-}$ $NH_3$ $NO_3^-$ , $CO_3^{2-}$ $SO_4^{2-}$ , $PO_4^{3-}$
mittel	$Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Sn^{2+}$	$Cl^-$ , $Br^-$ $N_3^-$ , $SCN^-$
weich	$Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ $Pd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ $Cd^{2+}$ , $Hg^{2+}$	$H^-$ , $I^-$ , $S^{2-}$ $CO$ , $CN^-$ , $SCN^-$ $PR_3$

**Tabelle 1.11.** Eine Auswahl von Lewis-Säuren und Basen.

### 1.3.2. Säure-Basen Gleichgewicht

Wasser dissoziiert in geringem Maß zu  $H^+(aq)$ - und  $OH^-(aq)$ -Ionen.



Wendet man das Massenwirkungsgesetz auf diese Reaktion an, erhält man das Ionenprodukt von Wasser (siehe Formel 1.20.).

$$K_w = c(H^+) \cdot c(OH^-) = 1,0 \cdot 10^{-14} \frac{mol^2}{L^2} \text{ (bei } 25^\circ C\text{)}$$

**Formel 1.20.** Die Definition für das Ionenprodukt von Wasser bei  $25^\circ C$ .

Die Konzentration des Wassers  $c(H_2O)$  ist dabei in die Gleichgewichtskonstante  $K_w$  einbezogen, da sie als konstant betrachtet wird. Um nicht immer mit Potenzzahlen arbeiten zu müssen, ist es zweckmäßig, logarithmische Größen einzuführen. Der pH-Wert und der pOH-Wert sind definiert als negativer dekadischer Logarithmus von  $c(H^+)$  bzw.  $c(OH^-)$ . Die Summe von pH-Wert und pOH-Wert ergibt das Ionenprodukt des Wassers (siehe Formel 1.21.).

$$pH = -\log c(H^+)$$

$$pOH = -\log c(OH^-)$$

$$pH + pOH = pK_w = -\log K_w = 14$$

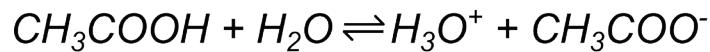
**Formel 1.21.** Die Definitionen für den pH-Wert, den pOH-Wert und das Ionenprodukt des Wassers.

Eine Lösung mit  $pH = 7$  ist definitionsgemäß neutral, mit einem  $pH < 7$  ist sie sauer und mit einem  $pH > 7$  ist sie basisch (siehe Tabelle 1.12.).

pH	$c(H^+)/(mol \cdot L^{-1})$	$c(OH^-)/(mol \cdot L^{-1})$		
14	$10^{-14}$	$10^0$	↑ zunehmend basisch	
13	$10^{-13}$	$10^{-1}$		
12	$10^{-12}$	$10^{-2}$		
11	$10^{-11}$	$10^{-3}$		
10	$10^{-10}$	$10^{-4}$		
9	$10^{-9}$	$10^{-5}$		
8	$10^{-8}$	$10^{-6}$		
7	$10^{-7}$	$10^{-7}$		
6	$10^{-6}$	$10^{-8}$		
5	$10^{-5}$	$10^{-9}$		
4	$10^{-4}$	$10^{-10}$		
3	$10^{-3}$	$10^{-11}$		
2	$10^{-2}$	$10^{-12}$		
1	$10^{-1}$	$10^{-13}$		
0	$10^0$	$10^{-14}$		
neutral				
↓ zunehmend sauer				

**Tabelle 1.12.** Die pH-Skala für Lösungen mit Konzentrationen bis 1 mol/L.

Starke Elektrolyte sind in wässriger Lösung vollständig dissoziiert. Eine Lösung von HCl in Wasser mit einer Salzsäurekonzentration  $c(HCl) = 0,01 \text{ mol/L}$  enthält zum Beispiel  $H^+$ -Ionen mit der Konzentration  $c(H^+) = 0,01 \text{ mol/L}$  und  $Cl^-$ -Ionen in einer Konzentration von  $c(Cl^-) = 0,01 \text{ mol/L}$ . Sie enthält allerdings keine intakten HCl Moleküle. Starke Säuren und Basen sind vollständig dissoziiert und es ergibt sich daraus  $c(HCl) = c(H^+)$ . Schwache Elektrolyte sind in wässriger Lösung dagegen unvollständig dissoziiert und gelöste Moleküle stehen im Gleichgewicht mit den entsprechenden Ionen. Das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziation von Essigsäure in wässriger Lösung ist in Formel 1.22. dargestellt (mit  $c(H_2O) = \text{konst.}$  und  $c(H^+) = c(H_3O^+)$ ).



$$K = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH) \cdot c(H_2O)}$$

$$K \cdot c(H_2O) = \frac{c(H^+) \cdot c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)} = K_s$$

**Formel 1.22.** Das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziation von Essigsäure in wässriger Lösung.

In verdünnten Lösungen kann die Konzentration des Wassers als konstant angesehen werden und in die Konstante einbezogen werden. Die Konstante für die Dissoziation von Säuren wird Säuredissoziationskonstante  $K_s$  (kurz: Dissoziationskonstante) genannt. Der Einfachheit halber kann statt  $c(H_3O^+)$  was chemisch korrekter wäre auch die Bezeichnung  $c(H^+)$  verwendet werden. Diese Vereinfachung führt beim Massenwirkungsgesetz des Wassers dazu, dass kein Term für die Wasserkonzentration mehr darin vorkommt. Bei Säuredissoziationsgleichgewichten stehen konventionsgemäß die  $H^+$  (oder  $H_3O^+$ ) Ionen auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung und somit im Zähler des Massenwirkungsgesetzes. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes lassen sich die Konzentrationen der beteiligten Teilchenspezies berechnen. Wenn  $c_0$  Mol Essigsäure pro Liter in Wasser gelöst sind und davon  $x$  Mol pro Liter dissoziieren, enthält die Lösung neben den bei der Dissoziation entstehenden Ionen  $H^+$  und  $CH_3COO^-$  auch noch undissozierte Essigsäure (entsprechend der Reaktionsgleichung im Verhältnis 1:1; siehe Formel 1.23.).

$$c(H^+) = c(CH_3COO^-) = x \text{ mol/L}$$

$$c(CH_3COOH) = c_0 - x \text{ mol/L}$$

**Formel 1.23.** Das 1:1 Verhältnis zwischen den  $H^+$  Ionen, den  $CH_3COO^-$  Ionen und der undissozierten Essigsäure.

Diese Größen werden anschließend in das Massenwirkungsgesetz eingesetzt (siehe Formel 1.24.).

$$K_s = \frac{c(H^+) \cdot c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)} = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

**Formel 1.24.** Die Dissoziationskonstante für das Lösen von  $x$  Mol Essigsäure in Wasser.

Man kann aufgrund des geringen Dissoziationsgrades in Formel 1.24. statt  $c_0 - x$  näherungsweise die Ausgangskonzentration  $c_0$  einsetzen. Der pH-Wert für diese Lösung ist in Formel 1.25. aufgeführt.

# I

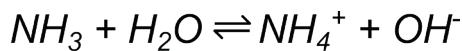
$$x = c(H^+) \approx \sqrt{K_S \cdot c_0}$$

$$pH \approx \frac{1}{2}(pK_S - \log c_0)$$

$$pK_S = -\log K_S$$

**Formel 1.25.** Die Berechnung des pH-Werts für eine wässrige Lösung mit schwach dissoziierter Essigsäure.

In wässrigen Lösungen von schwachen Basen, stellt sich ein Gleichgewicht ein an dem OH<sup>-</sup>-Ionen beteiligt sind. Die zugehörige Gleichgewichtskonstante K<sub>B</sub> wird die Basenkonstante genannt. Analog zur Essigsäure kann für die schwachen Base Ammoniak die Konstante K<sub>B</sub> definiert und der pH-Wert berechnet werden. Dazu wird erst wieder das Massenwirkungsgesetz angewandt (siehe Formel 1.26.).



$$K = \frac{c(NH_4^+) \cdot c(OH^-)}{c(NH_3) \cdot c(H_2O)}$$

**Formel 1.26.** Das Massenwirkungsgesetz für eine Lösung von Ammoniak in Wasser.

Auch hier kann die Wasserkonzentration als konstant angenommen werden (c(H<sub>2</sub>O)=konst.) und in die Konstante K<sub>B</sub> einbezogen werden (siehe Formel 1.27.). Auch hier kann wieder ein negativer logarithmischer Wert definiert werden (siehe Formel 1.28.).

$$K_B = K \cdot c(H_2O) = \frac{c(NH_4^+) \cdot c(OH^-)}{c(NH_3)}$$

$$pK_B = -\log K_B$$

**Formel 1.27.** Die vereinfachte Basenkonstante K<sub>B</sub> unter der Annahme, dass c(H<sub>2</sub>O) konstant ist.

Werden also x Mol Ammoniak pro Liter Wasser gelöst, deprotonieren auch hiervon nur x Mol Wassermoleküle. Die Gleichgewichtskonstante für diesen Prozess ist in Formel 1.29. angeführt.

$$K_B = \frac{x^2}{c_0 - x}$$

**Formel 1.28.** Die Basenkonstante für das Lösen von x Mol Ammoniak in Wasser.

Die zugehörigen mathematischen Operationen zur Ermittlung des pOH-Werts werden analog zur Dissoziation von schwachen Säuren ausgeführt (siehe Abbildung 1.29.).

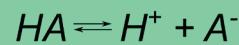
$$x = c(OH^-) \approx \sqrt{K_B \cdot c_0}$$

$$pOH \approx \frac{1}{2} (pK_B - \log c_0)$$

**Formel 1.29.** Die Berechnungen zur Ermittlung des pOH-Werts analog zu den Rechnungen für das Auflösen einer schwachen Säure in Wasser.

Zwischen der Basenkonstanten  $K_B$  einer Base und der Säuredissoziationskonstanten  $K_s$  ihrer konjugierten Säure besteht ein einfacher Zusammenhang. Wenn HA eine beliebige Säure und  $A^-$  ihre konjugierte Base ist, gelten die Zusammenhänge aus Abbildung 1.33.

### Säuredissoziation



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

### Basenreaktion



$$\frac{c(HA) \cdot c(OH^-)}{c(A^-)} = K_B$$

$$K_s \cdot K_B = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} \cdot \frac{c(HA) \cdot c(OH^-)}{c(A^-)} = K_w = 10^{-14} \frac{mol^2}{L^2}$$

$$pK_s + pK_B = pK_w = 14$$

**Abbildung 1.33.** Die Zusammenhänge zwischen  $K_s$  und  $K_B$  eines konjugierten Säure-Base-Paars.

Die Konstanten  $K_s$  und  $K_B$  sind ein Maß für die Säure- bzw. Basenstärke. Da das Produkt von  $K_s$  und  $K_B$  gleich dem Ionenprodukt von Wasser  $K_w$  ist gilt folgendes: je größer  $K_s$  für eine Säure ist, desto kleiner muss  $K_B$  für die konjugierte Base sein. In anderen Worten heißt das, dass eine schwache Säure eine stärkere konjugierte Base besitzt und umgekehrt.

In Tabelle 1.13 sind einige gängige schwache Säuren und Basen aufgeführt. Für schwache Säuren ist der  $pK_s > 3,5$ , für starke Säuren ist der  $pK_s < -0,35$ . Dazwischen liegen die mittelstarken Säuren. Wegen des Zusammenhangs zwischen  $pK_s$ - und  $pK_B$ -Wert werden häufig nur  $pK_s$ - und keine  $pK_B$ -Werte tabelliert. Der  $pK_s$ -Wert einer schwachen oder mittelstarken Säure kann aus dem gemessenen pH-Wert einer Lösung bekannter Konzentrationen berechnet werden.

Säuren		$K_s$	$pK_s$
Chlorige Säure	$\text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	2,0
Flusssäure	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ \text{F}^-$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	3,2
Salpetrige Säure	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,4
Ameisensäure	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,7
Cyansäure	$\text{HO} \text{CN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCN}^-$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	3,9
Benzoesäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	4,2
Stickstoffwasserstoffsäure	$\text{HN}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{N}_3^-$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	4,7
Essigsäure	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,7
Hypochlorige Säure	$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCl}^-$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	7,5
Hypobromige Säure	$\text{HOBr} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OBr}^-$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	8,7
Blausäure	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,4
Basen		$K_b$	$pK_b$
Dimethylamin	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	3,4
Methylamin	$\text{H}_3\text{CNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{CNH}_3^+ + \text{OH}^-$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,3
Trimethylamin	$(\text{H}_3\text{C})_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{H}_3\text{C})_3\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,2
Ammoniak	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,7
Hydrazin	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{OH}^-$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	6,0
Pyridin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+ + \text{OH}^-$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,8
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,3

**Tabelle 1.13.** Einige Säuredissoziationskonstanten und Basenkonstanten bei 25 °C.

Mehrprotonige Säuren enthalten mehr als ein dissoziierbares Wasserstoff-Atom pro Molekül. Beispiele sind Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Oxalsäure ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) oder Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Bei mehrprotonigen Säuren werden die Protonen schrittweise abgegeben und jeder Schritt hat seine eigene Dissoziationskonstante die  $K_{s1}$ ,  $K_{s2}$  usw. Generell wird das erste Proton am schnellsten abgespalten, das Zweite am zweitschnellsten usw. (siehe Tabelle 1.14.).

$$K_{s1} > K_{s2} > K_{s3} > \dots$$

Man kennt keine mehrprotonige Säure, bei der in wässriger Lösung alle Protonen vollständig dissoziert sind. Selbst bei der sehr starken Schwefelsäure ist der zweite Dissoziationschritt nicht vollständig.

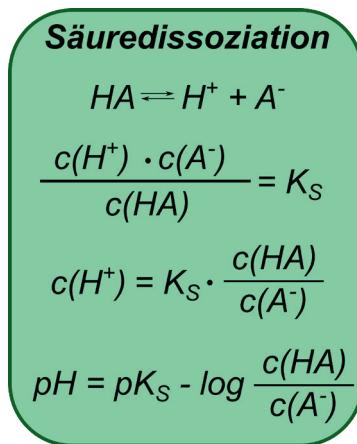
Säuren		$K_s$
Schwefelwasserstoff	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$K_{S1} = 1,1 \cdot 10^{-7}$
	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$K_{S2} = 1,0 \cdot 10^{-14}$
Schwefelige Säure	$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	$K_{S1} = 1,3 \cdot 10^{-2}$
	$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$	$K_{S2} = 5,6 \cdot 10^{-8}$
Schwefelsäure	$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$	vollständig dissoz.
	$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	$K_{S2} = 1,3 \cdot 10^{-2}$
Phosphorige Säure (zweiprotonig)	$H_3PO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_3^-$	$K_{S1} = 1,6 \cdot 10^{-2}$
	$H_2PO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_3^{2-}$	$K_{S2} = 7,0 \cdot 10^{-7}$
Phosphorsäure	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$K_{S1} = 7,5 \cdot 10^{-3}$
	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$K_{S2} = 6,2 \cdot 10^{-8}$
	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$K_{S3} = 1,0 \cdot 10^{-12}$
Arsensäure	$H_3AsO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4^-$	$K_{S1} = 2,5 \cdot 10^{-4}$
	$H_2AsO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_4^{2-}$	$K_{S2} = 5,6 \cdot 10^{-8}$
	$HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + AsO_4^{3-}$	$K_{S3} = 3,0 \cdot 10^{-13}$
Kohlensäure	$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$K_{S1} = 4,2 \cdot 10^{-7}$
	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$K_{S2} = 4,8 \cdot 10^{-11}$
Oxalsäure	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-$	$K_{S1} = 5,9 \cdot 10^{-2}$
	$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-}$	$K_{S2} = 6,4 \cdot 10^{-5}$

**Tabelle 1.14.** Dissoziationskonstanten für einige mehrprotonige Säuren in wässriger Lösung.

### 1.3.3. Pufferlösungen

Pufferlösungen spielen eine wichtige Rolle bei vielen technischen Prozessen (unter anderem beim Galvanisieren, Gerben von Leder, bei der Herstellung von photographischem Material oder von Farbstoffen). Auch das Wachstum von Bakterien hängt sehr stark vom pH-Wert des Kulturmediums ab. Es ist zwar leicht durch geeignete Wahl der Konzentration einer Säure oder Base eine Lösung mit dem gewünschten pH-Wert herzustellen, aber schwierig, diesen pH-Wert konstant zu halten. An der Luft können Lösungen Kohlendioxid aufnehmen, was in Folge den pH-Wert senkt. Andererseits können Lösungen die in einem Glasgefäß aufbewahrt werden basische Verunreinigungen aus dem Glas auslaugen. Durch den Einsatz von Pufferlösungen kann der pH-Wert weitgehend konstant gehalten werden, auch wenn Säuren oder Basen in begrenzter Menge zugesetzt werden. Auch menschliches Blut wird durch ein Puffersystem aus Hydrogencarbonat, Phosphat und Proteinen auf einem pH-Wert von 7,4 gehalten. Eine Pufferlösung enthält eine relativ hohe Konzentration einer schwachen Säure und ihrer konjugierten Base.

Betrachten wir eine Pufferlösung, die aus einer Säure  $HA$  und ihrer konjugierten Base  $A^-$  hergestellt wird, dann gelten folgende Zusammenhänge (Formel 1.30.).

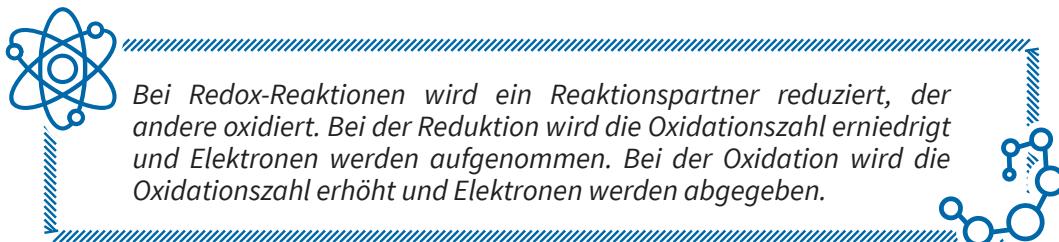


**Formel 1.30.** Zusammenhänge für eine Säure HA und ihre konjugierte Base A<sup>-</sup>, die eine Pufferlösung bilden.

Formel 1.30.: wird die Henderson-Hasselbalch'sche Puffergleichung genannt. Damit die Pufferlösung wirksam ist, sollte das eingesetzte Stoffmengenverhältnis c(HA)/c(A<sup>-</sup>) im Bereich zwischen 1/10 und 10/1 liegen. Auf diese Art kann eine Pufferlösung hergestellt werden, deren pH-Wert maximal eine Einheit vom pK<sub>s</sub>-Wert der schwachen Säure HA abweicht. Für eine Lösung, die eine schwache Säure und ihre konjugierte Base im Stoffmengenverhältnis 1:1 enthält, gilt immer pH = pK<sub>s</sub> (einfach ableitbar aus der Henderson-Hasselbalch'schen Puffergleichung). Benötigt man eine Pufferlösung, deren pH-Wert vom pK<sub>s</sub>-Wert der schwachen Säure etwas abweicht, so kann man die schwache Säure und ihre konjugierte Base in einem anderen Stoffmengenverhältnis als 1:1 einsetzen.

### 1.3.4. Reduktion, Oxidation

Ein wichtiger Reaktionstyp, der insbesondere auch in wässriger Lösung stattfindet, ist die Reduktions-Oxidations-Reaktion (Redox-Reaktion).



Beim Formulieren von Redox-Reaktionen kommt es darauf an, die Anzahl der abgegebenen und die Anzahl der aufgenommenen Elektronen abzustimmen, d. h. die Gesamterniedrigung und die Gesamterhöhung der Oxidationszahlen muss gleich groß sein.

Oxidationszahlen sind Ladungen oder fiktive Ladungen, die den Atomen einer Verbindung nach bestimmten Regeln zugewiesen werden. Die Oxidationszahl eines einatomigen Ions ist identisch mit seiner Ionenladung. Um Verwechslungen in Fällen zu vermeiden, in denen die Oxidationszahl nicht einer tatsächlichen Ionenladung entspricht, werden häufig römische Zahlen für die Oxidationszahlen verwendet. Zum Beispiel hat im NaCl das Na<sup>+</sup>-Ion die Oxidationszahl +I und das Cl<sup>-</sup> Ion die Oxidationszahl -I. Die Oxidationszahlen von kovalent gebundenen Atomen in einem Molekül erhält man, indem man die Elektronen von jeder Bindung jeweils dem elektronegativeren der beiden miteinander gebundenen Atome zuweist. Im H-Cl Molekül werden die beiden Elektronen der Bindung dem Chlor-Atom zugewiesen, da es

das elektronegativere Atom ist. Man betrachtet das HCl-Molekül, als würde es aus einem  $\text{H}^+$  und einem  $\text{Cl}^-$  Ion bestehen. Die entsprechenden fiktiven Ionenladungen sind die Oxidationszahlen. Im Fall von H-Cl hat H die Oxidationszahl +1, Cl hat die Oxidationszahl -1.

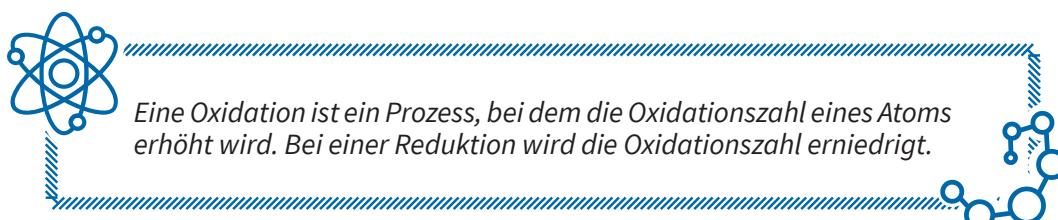
Im Falle einer unpolaren Bindung zwischen zwei Atomen der gleichen Elektronegativität, insbesondere zwischen Atomen des gleichen Elements, werden die Bindungselektronen zu gleichen Teilen zwischen den Atomen aufgeteilt. Im Molekül Cl-Cl wird jedem Chlor-Atom eines der beiden Bindungselektronen zugewiesen. Beide Atome erhalten somit die Oxidationszahl Null. In vielen Fällen kann man Oxidationszahlen mit Hilfe der folgenden Regeln ermitteln:

- Elemente haben die Oxidationszahl Null.
- Die Oxidationszahl eines einatomigen Ions ist identisch mit seiner Ionenladung.
- Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome eines mehratomigen Ions oder Moleküls ist gleich der Gesamtladung.
- Fluor, das elektronegativste Element, hat in allen Verbindungen die Oxidationszahl -1.
- Sauerstoff, das zweitelektronegativste Element, hat meistens die Oxidationszahl -II. Ausnahmen gibt es, wenn O-Atome kovalent miteinander verbunden sind. z.B. im Peroxid-Ion  $[\text{-O-O-}]^{2-}$  hat jedes Sauerstoffatom die Oxidationszahl -I.
- Wasserstoff hat in Verbindungen mit Nichtmetallen die Oxidationszahl +1, in Metallhydriden (z. B.  $\text{LiH}$ ,  $\text{MgH}_2$ ) die Oxidationszahl -1.

Oxidationszahlen sind keine Formalladungen (siehe Kapitel 1.1.11.). Da bei der Zuweisung von Formalladungen in einem Molekül die Bindungselektronen zu gleichen Teilen zwischen den beteiligten Atomen aufgeteilt werden, unabhängig von der Bindungspolarität. Bei der Ermittlung von Oxidationszahlen werden dagegen alle Bindungselektronen dem elektronegativeren Atom zugewiesen. Beide Konzepte sind reine Konvention. Formalladungen dienen dem Verständnis der Strukturen und bestimmter Eigenschaften von Molekülen. Oxidationszahlen sind zur systematischen Klassifizierung von Verbindungen nützlich, zur Interpretation bestimmter Eigenschaften (z. B. magnetischer Eigenschaften) und hilfreich beim Formulieren von Reduktions-Oxidations-Reaktionsgleichungen.

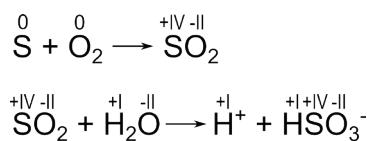
### 1.3.5. Redoxreaktionen

Der Begriff Oxidation wurde ursprünglich für Reaktionen verwendet, bei denen sich Sauerstoff mit anderen Substanzen verbindet. Unter Reduktion verstand man die Entfernung von gebundenem Sauerstoff aus einer Verbindung. Die heutige Definition ist allgemeiner und hat Bezug zu den Oxidationszahlen



Weder eine Oxidation noch eine Reduktion können für sich alleine auftreten. Wegen dieser stets vorhandenen Kopplung von Oxidation und Reduktion sprechen wir von Reduktions-Oxidations-Reaktionen oder kurz Redox-Reaktionen.

Bei der Reaktion von Schwefel mit Sauerstoff entsteht Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ). Dabei nimmt die Oxidationszahl des Schwefel-Atoms von Null nach +IV zu, der Schwefel wird also oxidiert. Die Oxidationszahl der Sauerstoff-Atome erniedrigt sich von Null auf -II, Sauerstoff wird reduziert. Bei der Reaktion von Schwefeldioxid mit Wasser findet weder eine Oxidation noch eine Reduktion statt. Alle Oxidationszahlen behalten ihren Wert. Es handelt sich somit um eine Säure-Basen Reaktion.



Bei Redoxreaktionen muss in Summe die Oxidationszahl-Erhöhung genauso groß sein, wie die Oxidationszahl-Erniedrigung. Im Beispiel der Reaktion von Schwefel mit Sauerstoff zum Schwefeldioxid nimmt die Oxidationszahl des Schwefel-Atoms um vier zu. Bei jedem Sauerstoff-Atom wird sie um zwei erniedrigt. Bei zwei Sauerstoff-Atomen in der Reaktionsgleichung macht das eine Gesamterniedrigung von vier. Erhöhung und Erniedrigung der Oxidationszahlen gleichen sich somit aus.

Die Substanz, die dem Reaktionspartner die Elektronen entzieht und damit dessen Oxidation bewirkt, wird als Oxidationsmittel bezeichnet. Es wird aber selbst reduziert. Umgekehrt wirkt eine Substanz, die selbst oxidiert wird, als Reduktionsmittel. Im Beispiel der Reaktion von Schwefel mit Sauerstoff ist Schwefel das Reduktionsmittel und Sauerstoff das Oxidationsmittel.

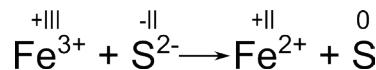
Beim Formulieren von Redox-Reaktionen kommt es darauf an, die Zahl der vom Reduktionsmittel abgegebenen und die Zahl der vom Oxidationsmittel aufgenommenen Elektronen auszugleichen, damit die gesamte Oxidationszahl-Zunahme der gesamten Oxidationszahl-Abnahme entspricht. Zusätzlich muss die Anzahl und Art der Atome sowie die Summe der Ionenladungen auf beiden Seiten der Gleichung gleich groß sein.

Um Redox-Reaktionen zu formulieren müssen folgende Schritte durchgeführt werden:

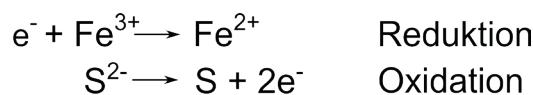
- Als erstes werden alle Reaktanden und Produkte, die an der Reduktion und Oxidation beteiligt sind, angegeben. Für sie werden die betreffenden Oxidationszahlen ermittelt.
- Das Zahlenverhältnis, in dem Reduktionsmittel und Oxidationsmittel miteinander reagieren, wird bestimmt, indem die Oxidationszahl-Zunahme und die Oxidationszahl-Abnahme ausgeglichen werden.
- Die Summe der Ionenladungen und die Anzahl anderer Atome auf beiden Seiten der Gleichung wird ausgeglichen. Um die Ionenladungen in wässriger Lösung auszugleichen, dienen  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen.

### Beispiel 1: Redoxreaktion von Fe (III) und Sulfid

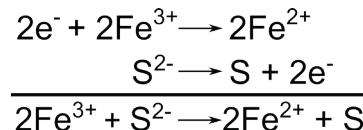
In den folgenden Beispielen wird der physikalische Zustand der beteiligten Stoffe nicht angegeben und anstelle von  $\text{H}_3\text{O}^+$  oder  $\text{H}^+$  (aq) wird  $\text{H}^+$  geschrieben.



Diese Reaktionsgleichung ist falsch, obwohl die Anzahl der Fe- und S-Teilchen auf beiden Seiten der Gleichung übereinstimmt. Sie ist falsch, weil die Zunahme und die Abnahme der Oxidationszahlen nicht berücksichtigt wurden, d. h. die Anzahl der abgegebenen und der aufgenommenen Elektronen stimmt nicht überein. Dies ist erkennbar, wenn man die Summen der Ionenladungen auf beiden Seiten zusammenzählt: links ergibt sich 1+, rechts jedoch 2+.

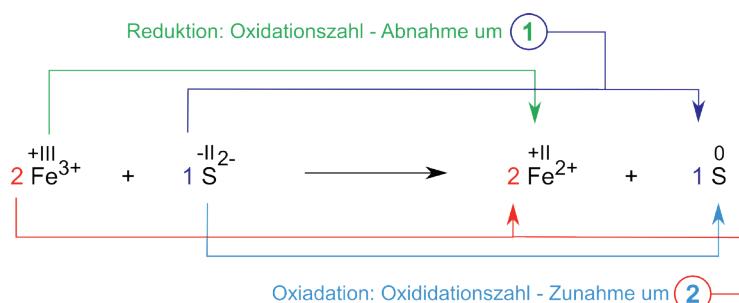


Zum Ausgleich kommen wir, wenn die erste Teilgleichung doppelt genommen wird.



Das Ausgleichen der Oxidationszahl-Änderungen kann immer mit Hilfe von Teilgleichungen dieser Art bewerkstelligt werden. Die Zahl der aufgenommenen Elektronen entspricht der gesamten Oxidationszahl-Abnahme. Die der abgegebenen Elektronen entspricht der gesamten Oxidationszahl-Zunahme.

Die Redox-Gleichung kann auch schneller und ohne die Verwendung von Teilgleichungen formuliert werden. Man ermittelt, um wie viele Einheiten die Oxidationszahl des Reduktionsmittels zunimmt und schreibt die entsprechende Zahl vor die Formel des Oxidationsmittels; dann bestimmt man, um wie viele Einheiten sich die Oxidationszahl des Oxidationsmittels erniedrigt und schreibt die entsprechende Zahl vor die Formel des Reduktionsmittels.

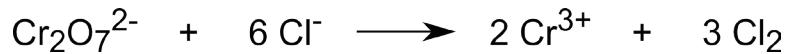


Bei diesem Beispiel ist ein Ausgleichen der Ionenladungen nicht mehr notwendig, da auf beiden Seiten die Gesamtladung 4+ übereinstimmt.

1

## Beispiel 2: Die Redoxreaktion von Dichromat und Chlorid

Im nächsten Beispiel muss im letzten Schritt noch mit  $H^+$  ausgeglichen werden um eine korrekte Redox-Reaktion zu erhalten. Bei der Reaktion von Dichromat mit Chlorid zu  $Cr^{3+}$  und Chlor erhält man die folgende Gleichung nach dem Ausgleichen der übertragenen Elektronen.

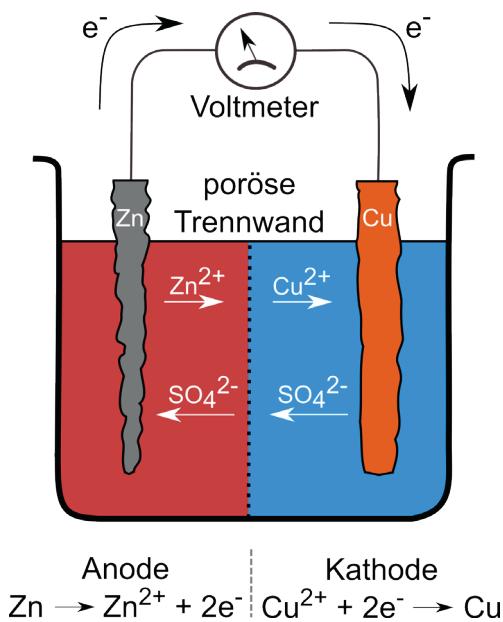


Diese Gleichung ist noch nicht vollständig. Auf der linken Seite summieren sich die Ionenladungen auf -8, auf der rechten Seite auf +6. Gleichzeitig stimmt auch die Anzahl der Atome auf beiden Seiten nicht überein. Bei dieser Gleichung muss man beachten, dass sie in wässriger Lösung stattfindet, und dass man deshalb mit den Spezies  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$  ausgleichen muss. Zum Ausgleich werden auf der linken Seite 14 positive Ladungsträger, d. h. 14  $\text{H}^+$ -Ionen hinzugefügt. Die 14 Wasserstoff-Atome tauchen dann auf der rechten Seite in Form von 7  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen auf.



### 1.3.6. Elektrochemie

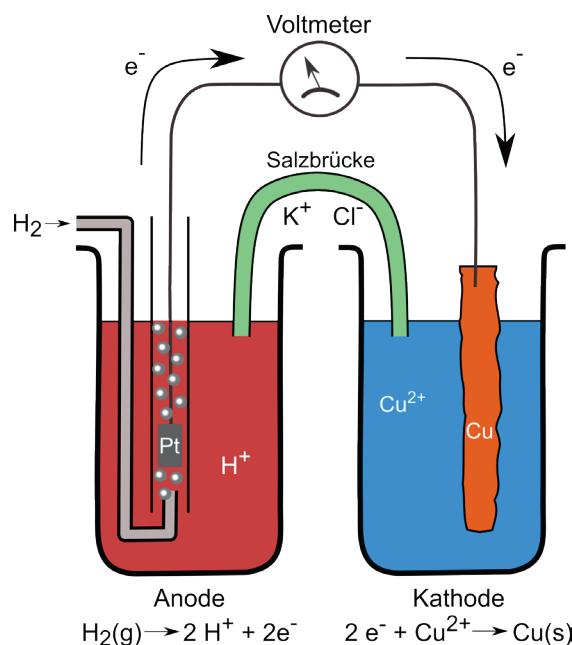
Da an allen Arten von chemischen Bindungen Elektronen beteiligt sind, sind quasi alle chemischen Reaktionen elektrischer Natur. Unter Elektrochemie versteht man jedoch in erster Linie die Lehre von Reaktionen bei denen Ladungstrennungen stattfinden. Die Reaktion von Zink-Metall mit Kupfer(II)-Ionen in wässriger Lösung ist ein Beispiel für eine spontane Reaktion, bei der Elektronen übertragen werden. Man kann sich die Reaktion nicht nur in zwei Halbreaktionen zerlegt denken, sondern man kann die Halbreaktionen tatsächlich räumlich getrennt an den Elektroden einer galvanischen Zelle ablaufen lassen (Abbildung 1.34.).



**Abbildung 1.34.** Bild einer galvanischen Zelle bestehend aus einem Elektrolyten, einer Zink- und einer Kupfer-Elektrode.

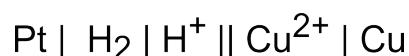
Wenn die beiden Elektroden über einen Draht elektrisch leitend miteinander verbunden werden, fließen Elektronen von der Zink-Elektrode zur Kupfer-Elektrode. An der Zink-Elektrode wird Zink-Metall zu Zink-Ionen oxidiert. Bei diesem Prozess entstehen Elektronen, die die galvanische Zelle durch die Elektrode verlassen. Sie wird deshalb auch Minuspol oder Anode genannt (an der Anode findet immer die Oxidation statt). Die Elektronen fließen durch den Draht zur Kupfer-Elektrode, wo sie die Reduktion von Kupfer(II)-Ionen zu Kupfer-Metall bewirken. Dadurch scheidet sich Kupfer an dieser Elektrode ab. Sie wird Pluspol oder Kathode genannt (an der Kathode findet immer die Reduktion statt). Wenn die Anzahl der pro Zeiteinheit in Lösung gehenden und die aus der Lösung an das Metall zurückkehrenden Ionen übereinstimmt, hat sich an der Elektrode ein Gleichgewicht eingestellt. In diesem Zustand besteht zwischen Metallstab und Lösung ein definiertes Potential. Die Gleichgewichtslage (und damit das Potential) hängt von der Konzentration der Ionen in der Lösung und von der Temperatur ab.

Als Referenzelektrode für die Elektrodenpotentiale dient die Norm-Wasserstoff-Elektrode. Sie besteht aus Wasserstoffgas, das bei einem Druck von 101,3 kPa eine Platin-Elektrode umspült, die in eine Säure-Lösung mit  $\text{pH} = 0$  eingetaucht ist.



**Abbildung 1.35.** Galvanische Zelle mit einer Norm-Wasserstoff-Elektrode und einer Kupferelektrode.

In Abbildung 1.35. ist eine Norm-Wasserstoff-Elektrode über eine Salzbrücke mit einer Standard-Kupfer-Elektrode verbunden. Eine Salzbrücke ist ein Rohr, das mit einer konzentrierten Salzlösung gefüllt ist (meist KCl). Sie ermöglicht die Stromleitung zwischen den Halbzellen, aber verhindert ein Vermischen der Lösungen der Halbzellen (Vermischung von Ionen erfolgt allenfalls an den Eintauchstellen der Salzbrücke). Die Zelle in Abbildung 1.35. kann wie folgt symbolisiert werden:



Der Doppelstrich steht für die Salzbrücke. Die Wasserstoff-Elektrode ist die Anode, die Kupfer-Elektrode ist die Kathode. Die Potentialdifferenz der beiden Elektroden (die reversible Zellspannung) beträgt 0,34 V.



Für die Norm-Wasserstoff-Elektrode hat man willkürlich das Elektrodenpotential  $E^0 = 0,00$  Volt festgelegt. Die reversible Zellspannung einer Standard-Elektrode gegen die Norm-Wasserstoff-Elektrode nennt man Normalpotential.



Es wird mit dem Symbol  $E^0$  bezeichnet. Das Normalpotential der  $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ -Elektrode ist  $E^0 = +0,34$  V. Das Vorzeichen zeigt an, dass die Kupfer-Elektrode der Pluspol (Kathode) ist. Die Wasserstoff-Elektrode ist in diesem Fall die Anode. Ein positives Vorzeichen bezieht sich somit auf eine Elektrode, bei der im Vergleich zur Norm-Wasserstoff-Elektrode eine Reduktion ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ ) freiwillig abläuft. Reihst man die Elektrodenpotentiale nach zunehmendem positivem Potential erhält man die elektrochemische Spannungsreihe. Die reversible Zellspannung einer beliebigen galvanischen Zelle, die aus zwei Standard-Elektroden besteht, ergibt sich aus der Differenz der entsprechenden Normalpotentiale. Um das richtige Vorzeichen zu erhalten, gilt  $E = E^0$  (Kathode)  $- E^0$  (Anode).

Für das Daniell-Element beträgt die reversible Zellspannung  $E^0$  ( $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ )  $- E^0$  ( $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ )  $= 0,34 - (-0,76)$  V  $= 1,10$  V. Während die Zelle elektrischen Strom abgibt, läuft an der Kathode die Reduktion von  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}$  ab (Reduktion; siehe Tabelle 1.15.). An der Anode läuft die Reaktion  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$  in umgekehrter Richtung, von rechts nach links, ab (Oxidation).

Das Vorzeichen für das Normalpotential bezieht sich immer auf den Reduktionsprozess, somit auf die in Tabelle 1.15. angegebenen Vorgänge für den Reaktionsablauf von links nach rechts. Man spricht deshalb auch von Reduktionspotentialen.

Mit Hilfe von Normalpotentialen kann man auch außerhalb von elektrochemischen Zellen Aussagen über den Ablauf von Redoxreaktionen machen.



Ein Oxidationsmittel nimmt Elektronen auf und wird selbst reduziert. Je positiver das zugehörige Normalpotential ist, desto stärker oxidierend ist seine Oxidationswirkung.

Ein Reduktionsmittel gibt Elektronen ab und wird selbst oxidiert. Je negativer das entsprechende Normalpotential ist, desto stärker reduzierend wirkt es.

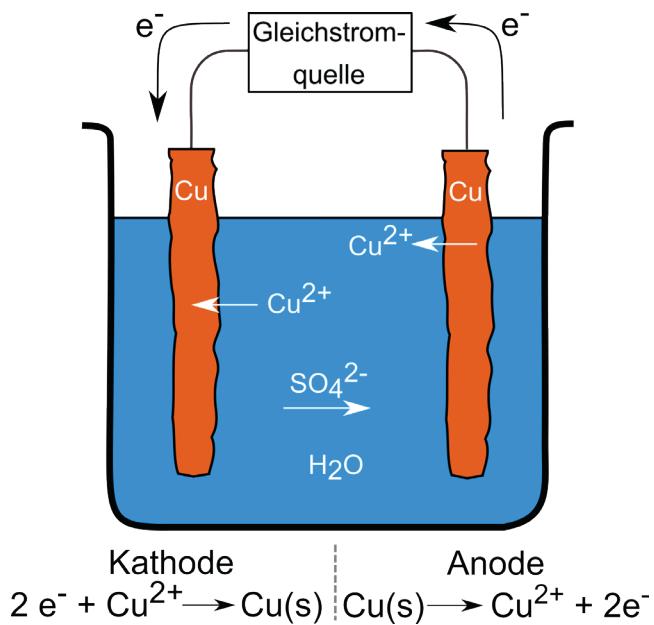


Die stärksten Reduktionsmittel in die elektrochemische Spannungsreihe (Normalpotentiale bei 25 °C).. sind die Metalle Lithium, Kalium, Barium, Calcium und Natrium. Ob eine Redoxreaktion zwischen gegebenen Substanzen ablaufen wird, kann mit Hilfe der Normalpotentiale abgeschätzt werden. Ausschließlich bei einem positiven Wert für die elektromotorische Kraft der Gesamtreaktion, kommt es zur Reaktion. Die  $\text{H}^+$  Ionen einer Säure mit  $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  können nur Metalle oxidiert, deren Normalpotential negativ ist (unedle Metalle). Edle Metalle mit  $E^0 > 0$  werden von Säuren nicht angegriffen (z.B.: Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber und Platin).

Halbreaktion	$E^\circ$ (V)
$e^- + Li^+ \rightleftharpoons Li$	-3,045
$e^- + K^+ \rightleftharpoons K$	-2,925
$2e^- + Ba^{2+} \rightleftharpoons Ba$	-2,906
$2e^- + Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca$	-2,866
$e^- + Na^+ \rightleftharpoons Na$	-2,714
$2e^- + Mg^{2+} \rightleftharpoons Mg$	-2,363
$3e^- + Al^{3+} \rightleftharpoons Al$	-1,662
$2e^- + 2H_2O \rightleftharpoons H_2 + OH^-$	-0,828
$2e^- + Zn^{2+} \rightleftharpoons Zn$	-0,7628
$3e^- + Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr$	-0,744
$2e^- + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe$	-0,4402
$2e^- + Cd^{2+} \rightleftharpoons Cd$	-0,4029
$2e^- + Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni$	-0,250
$2e^- + Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn$	-0,136
$2e^- + Pb^{2+} \rightleftharpoons Pb$	-0,126
$2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2$	0,000
$2e^- + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu$	+0,337
$e^- + Cu^+ \rightleftharpoons Cu$	-0,521
$2e^- + 2I^- \rightleftharpoons I_2$	+0,536
$e^- + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771
$e^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag$	+0,799
$2e^- + 2Br^- \rightleftharpoons Br_2$	+1,065
$4e^- + 4H^+ + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,229
$6e^- + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,330
$2e^- + 2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2$	+1,360
$5e^- + 8H^+ + MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,510
$2e^- + 2F^- \rightleftharpoons F_2$	+2,870

**Tabelle 1.15.** Die elektrochemische Spannungsreihe (Normalpotentiale bei 25 °C).

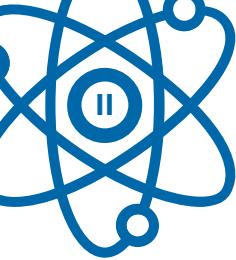
Bei der Elektrolyse nutzt man die genannten Vorgänge, um bestimmte chemische Umwandlungen zu erzielen. Die umgesetzten Stoffmengen hängen von der Ladungsmenge ab, die durch die Elektrolysezelle fließt. Zum Beispiel werden auf diese Weise bei der Elektrolyse von geschmolzenem Natriumchlorid metallisches Natrium und Chlorgas technisch hergestellt. Auf die gleiche Art werden andere reaktionsfähige Metalle wie Kalium und Calcium hergestellt. Diese Metalle kann man nicht durch Elektrolyse von Salzen in wässriger Lösung erhalten, weil Wasser an den Elektrodenprozessen beteiligt ist.



**Abbildung 1.36.** Die Elektrolyse einer wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Lösung zwischen Kupferelektroden.

In Abbildung 1.36. ist die Elektrolyse einer wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Lösung zwischen Kupferelektroden dargestellt. Das Kupfer der Anode wird oxidiert und geht in Form von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen in Lösung. Im Ganzen geht somit Kupfer der Anode in Lösung, während an der Kathode metallisches Kupfer abgeschieden wird. Dieser Vorgang wird bei der elektrochemischen Raffination von Rohkupfer angewandt. Das Rohkupfer (Cu-Gehalt ca. 95%) dient als Anode. Die in Lösung gegangenen  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen werden durch die Lösung zur Kathode transportiert, wo sich reines Kupfer abscheidet. Silber wird auf die gleiche Art gereinigt. Zur elektrolytischen Abscheidung von Silberüberzügen auf anderen Metallen („galvanisches Versilbern“) dienen Silber-Anoden. Die Kathode ist in diesem Fall der zu versilbernde Gegenstand.





## 2. Organische Chemie

Die Organische Chemie ist die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Einzig Kohlensäure, Carbonate, Carbide und die Oxide des Kohlenstoffs ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) werden der Anorganischen Chemie zugerechnet. Neben organischen Verbindungen, die in der Natur von Lebewesen im Rahmen ihrer Lebensprozesse hergestellt werden, werden der Organischen Chemie auch alle Kohlenstoffverbindungen zugerechnet, die auf synthetischem Wege hergestellt werden.

### 2.1. Grundlagen

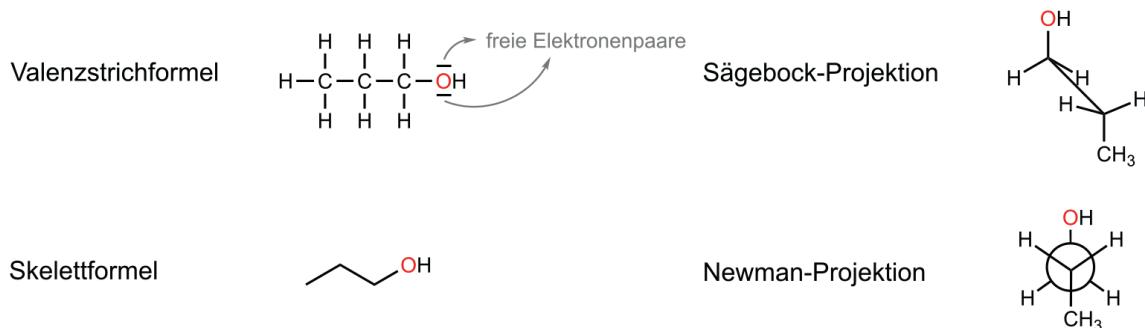
Generell sind beim Aufbau von organischen Verbindungen nur wenige Elemente beteiligt. Dies sind neben Kohlenstoff vor allem Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, sowie die Halogene, Schwefel und Phosphor. Im Prinzip können aber auch alle anderen Elemente, mit Ausnahme der Edelgase in organischen Verbindungen vorkommen. Trotz der kleinen Zahl der beteiligten Elemente ist die Zahl der möglichen organischen Verbindungen deutlich größer, als die der anorganischen Verbindungen. Dies liegt vor allem an der Vielzahl möglicher Strukturen, die sich aus den chemischen und geometrischen Eigenschaften der vierbindigen Kohlenstoffatome ergeben.

#### 2.1.1. Strukturen

Die unterschiedlichen Strukturen werden in verschiedenen Formelschreibweisen und Strukturdarstellungen verdeutlicht. Je detaillierter die Darstellung ist, umso exakter wird die entsprechende Verbindung beschrieben. So gibt eine Summenformel zwar die Zusammensetzung der organischen Verbindung an, erlaubt aber keine Hinweise auf deren Struktur oder auf funktionelle Gruppen. Die Summenformel  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  kann somit zu 1-Propanol, 2-Propanol oder Ethylmethylether gehören. Eine vereinfachte Strukturformel ist diesbezüglich hingegen bereits eindeutig, wobei zum Beispiel  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$  zweifellos 1-Propanol darstellt. Dieser wird in Strukturformeln (Valenzstrichformeln, Lewis-Formeln) unter Angabe aller Bindungen und freier Elektronenpaare noch genauer dargestellt.

Da Valenzstrichformeln bei der Darstellung größerer Moleküle unübersichtlich werden, nutzt man häufig Skelettformeln, bei denen nur die Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen, bzw. von Kohlenstoffatomen zu Heteroatomen dargestellt werden. Die Wasserstoffatome werden in diesem Fall nicht dargestellt, es sei denn, sie sind Teil einer funktionellen Gruppe, zum Beispiel  $—\text{OH}$  für eine Hydroxygruppe.

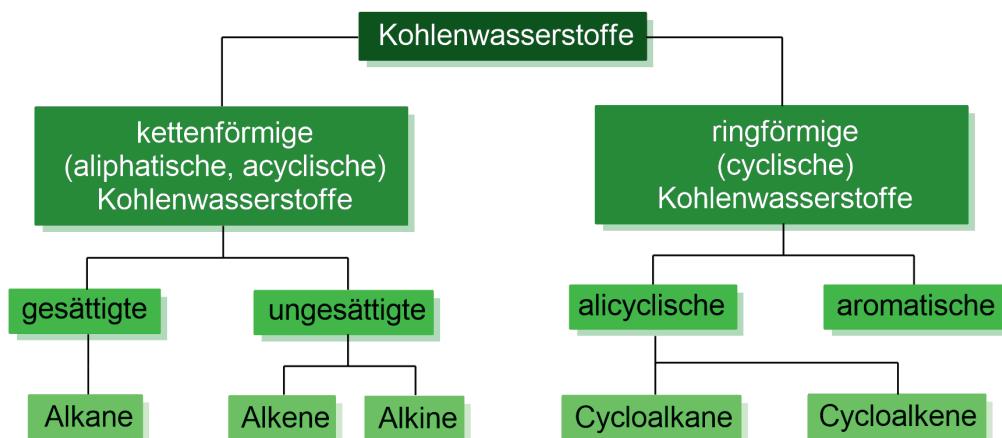
Für dreidimensionale Darstellungen der Moleküle gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Zum einen bietet sich die Sägebockschreibweise an, die eine seitliche Ansicht auf eine C–C-Bindung verdeutlicht. Bei der Newman-Projektion schaut man auf das Kohlenstoffatom  $\text{C}_1$  und entlang der Bindung zum  $\text{C}_2$ , das hinter dieser, angedeutet durch einen Kreis, verdeckt ist. Diese unterschiedlichen Formeldarstellungen sind in der Abbildung 2.1. dargestellt.



**Abbildung 2.1.** Unterschiedliche Formeldarstellungen des 1-Propanols.

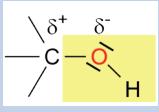
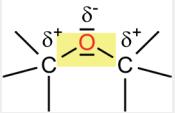
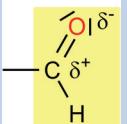
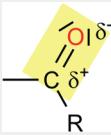
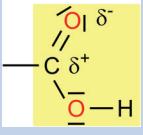
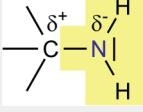
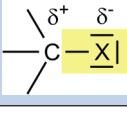
### 2.1.2. Einteilungen organischer Verbindungen

Organische Verbindungen können nach verschiedenen Kriterien eingeteilt werden. Verbindungen, die nur aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, werden Kohlenwasserstoffe genannt. Diese kann man in kettenförmige, acyclische Kohlenwasserstoffe sowie in ringförmige, cyclische Kohlenwasserstoffe unterteilen. Die acyclischen Kohlenwasserstoffe können weiter in gesättigte (Alkane) und ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Alkene, Alkine) unterteilt werden. Die cyclischen Kohlenwasserstoffe werden in alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe unterteilt (Abbildung 2.2.). Das Wort alicyclisch setzt sich dabei aus den Worten aliphatisch und cyclisch zusammen.



**Abbildung 2.2.** Einteilung der Kohlenwasserstoffe in einige wichtige Gruppen.

Organische Verbindungen mit funktionellen Gruppen können neben den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff weitere Elemente beinhalten. Diese sind maßgeblich für die physikalischen Eigenschaften und die Reaktivität der Verbindungen bei chemischen Reaktionen verantwortlich. Eine Auflistung häufig in organischen Verbindungen auftretender Funktionalitäten kann der Tabelle 2.1. entnommen werden.

Stoffklasse	Funktionelle Gruppe	Strukturelement *
Alkohole, Phenole	Hydroxygruppe	
Ether	Ethergruppe	
Aldehyde	Aldehydgruppe	
Ketone	Ketogruppe / Carbonylgruppe	
Carbonsäuren (und Carbonsäurlderivate)	Carboxygruppe	
Amine	Aminogruppe	
Halogenalkane	Halogen (X= F, Cl, Br, I)	

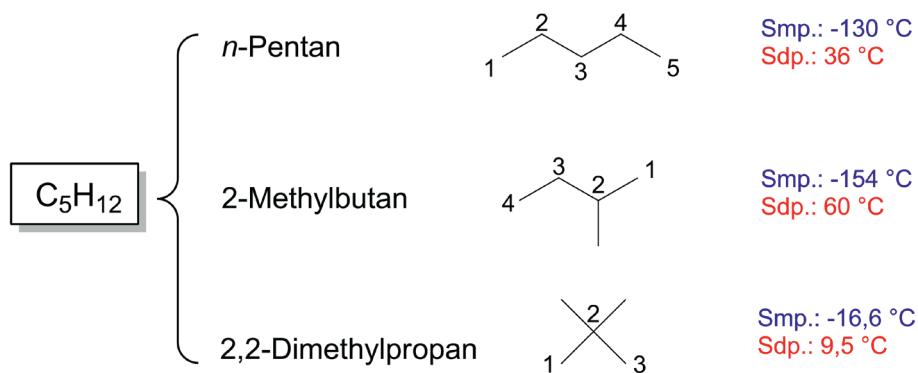
\* In den Strukturelementen sind Polarisierungen und Partialladungen gezeigt.

**Tabelle 2.1.** Häufig auftretende funktionelle Gruppen in organischen Verbindungen.

### 2.1.3. Isomerie

Isomere sind, wie schon in Kapitel 2.1.1. dargestellt, Verbindungen mit gleicher Summenformel, jedoch unterschiedlicher molekularer Struktur und räumlicher Anordnung der Atome. Dabei treten mehrere Formen der Isomerie auf, von denen die Wichtigsten im Folgenden dargestellt werden.

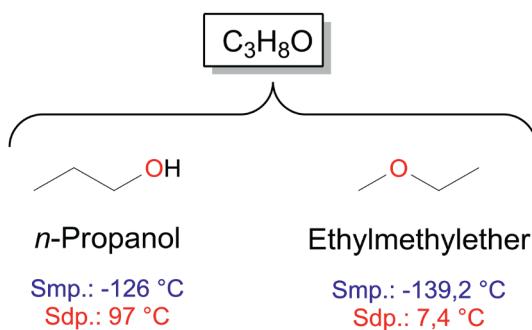
Bei der Konstitutions- oder Strukturisomerie beruhen die Unterschiede auf unterschiedlichen Verknüpfungen der Atome bzw. Molekülteile. Für die Summenformel  $C_5H_{12}$  lassen sich zum Beispiel drei Stellungsisomere angeben. Zum einen gibt es das *n*-Pentan, in dem die fünf Kohlenstoffatome in einer linearen Kette angeordnet sind. Weiterhin gibt es auch das 2-Methylbutan, bei dem eine Kettenverzweigung vorliegt. Ebenso existiert als weiteres Stellungsisomer das 2,2-Dimethylpropan (Abbildung 2.3.). Diese drei Verbindungen unterscheiden sich, trotz gleicher Summenformel in ihren physikalischen Eigenschaften, wie zum Beispiel im Schmelzpunkt (Smp.) und Siedepunkt (Sdp.). Die Zahl möglicher Isomere steigt mit der Anzahl der Kohlenstoffatome deutlich an.



**Abbildung 2.3.** Konfigurationsisomere von Molekülen mit der Summenformel  $C_5H_{12}$ .

Bei der Nummerierung der Kohlenstoffatome innerhalb der Ketten und der Benennung der Verbindungen wird jeweils die längste Kohlenstoffkette durchgezählt und dient als Stammname für das Molekül. Die sich dabei ergebenden Seitenketten werden nach ihrer Länge benannt und mit der Nummer der Verzweigungsstelle indiziert. Dabei wird die Zählrichtung innerhalb der längsten Kohlenstoffkette so gewählt, dass den Substituenten möglichst niedrige Zahlen zugewiesen werden. Es gibt folglich ein 2-Methylbutan, aber kein 3-Methylbutan.

Bei der Funktionsisomerie haben Moleküle mit gleicher Summenformel unterschiedliche funktionelle Gruppen. Somit unterscheiden sich bei dieser Isomerie auch die jeweiligen Verbindungen in ihren physikalischen und insbesondere in ihren chemischen Eigenschaften. Ein Beispiel sind die zu einander isomeren Verbindungen *n*-Propanol ( $C_3H_8O$ ) und Ethylmethylether ( $C_3H_8O$ ) (Abbildung 2.4.). Von diesen beiden Verbindungen kann *n*-Propanol zum Beispiel in einer Esterbildung (Kapitel 2.10.2.) für die Synthese eines Propylesters genutzt werden, während der Einsatz eines Ethylmethylethers bei dieser Reaktion nicht zur Bildung dieses Produkts führt.



**Abbildung 2.4.** Funktionsisomere von zwei Molekülen mit der Summenformel  $C_3H_8O$ .

Eine weitere Konstitutionsisomerie ist die Tautomerie, hier dargestellt am Beispiel der Keto-Enol-Tautomerie. Hierbei wandert ein Proton, das am  $\alpha$ -Kohlenstoff neben einem Keton gebunden ist, zum Sauerstoff der Ketogruppe. Gleichzeitig kommt es zu einer Verschiebung der Bindungselektronen, wie in Abbildung 2.5. dargestellt. Die Verteilung zwischen Keto- und Enol-Form ist von der Struktur des gesamten Moleküls abhängig. So liegt Aceton nur zu ca. 0,02 % in der Enol-Form vor. Pentan-2,4-dion liegt hingegen in Abhängigkeit vom gewählten Lösungsmittel in bis zu 80 % in der Enol-Form vor, da die Hydroxygruppe durch das räumlich nahgelegene Keton stabilisiert wird (Abbildung 2.6.).

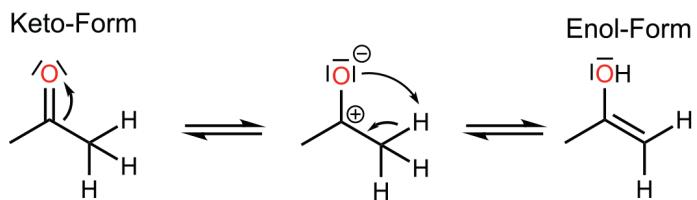


Abbildung 2.5. Keto-Enol-Tautomerie am Beispiel des Acetons.

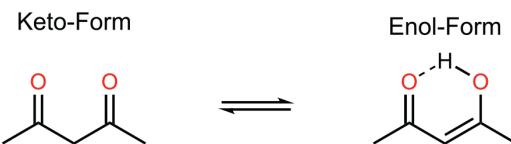


Abbildung 2.6. Keto-Enol-Tautomerie des Pentan-2,4-dions.

Bei der Valenzisomerie liegen Isomere vor, die sich durch ein Umgruppieren von Einfachbindungen und Doppelbindungen, sowie dem Schließen von Ringen innerhalb eines Moleküls ergeben. Ein Beispiel sind die zueinander isomeren Verbindungen Hex-1-en und Cyclohexan, die beide die Summenformel  $C_6H_{12}$  aufweisen (Abbildung 2.7.).

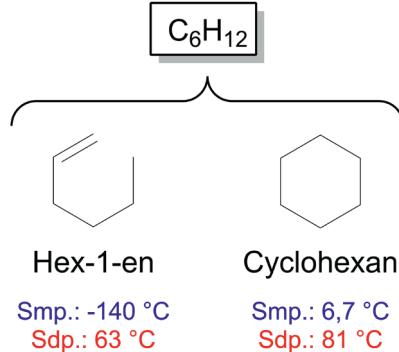


Abbildung 2.7. Valenzisomere Hex-1-en und Cyclohexan.

Bei Stereoisomeren liegen Moleküle vor, die die gleiche Konstitution, jedoch eine voneinander abweichende räumliche Anordnung der einzelnen Atome oder Molekülteile aufweisen. Diese Isomerie kann an unterschiedlich hybridisierten Kohlenstoffatomen auftreten.

Die *Z/E*-Isomerie tritt an C=C-Doppelbindungen auf, die im Gegenteil zu C-C-Einfachbindungen keine freie Drehbarkeit um die Doppelbindung aufweisen. Somit liegen die vier Substituenten in einer Ebene. Wenn an beiden Kohlenstoffatomen der Doppelbindung je zwei verschiedene Substituenten gebunden sind, sind je ein *Z*-Isomer und ein *E*-Isomer möglich. Die beiden jeweils größeren Substituenten können je auf einer Seite oder auf zwei Seiten der Doppelbindung liegen, wobei dann *Z*-Isomer bzw. *E*-Isomer vorliegen, wie in Abbildung 2.8. für But-2-en gezeigt. *Z* steht dabei für „zusammen“ und *E* für „entgegen“.

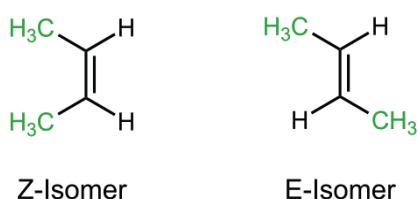


Abbildung 2.8. *Z/E*-Isomerie von But-2-en.

Sind an einem  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatom vier unterschiedliche Substituenten gebunden, so ist dies ein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom, das auch asymmetrisches Kohlenstoffatom genannt wird. Es handelt sich dabei um ein Asymmetriezentrum. Bei dieser Anordnung von vier Substituenten können zwei Konfigurationsisomere entstehen, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten und nicht miteinander zur räumlichen Deckung gebracht werden können (Abbildung 2.9.). Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom sind chirale Verbindungen und die beiden nicht miteinander zur Deckung zu bringenden Spiegelbildisomere werden Enantiomere genannt.

Diese beiden Enantiomere werden mit einem Deskriptor (*R* oder *S*) voneinander unterschieden, wobei dieser anhand der absoluten Konfiguration nach den Bestimmungsregeln von Cahn, Ingold und Prelog ermittelt wird. Dafür werden die vier direkt an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebundenen Atome (1. Sphäre) der vier Substituenten jeweils mit Prioritätsnummern versehen. Diese werden in der Reihenfolge der Ordnungszahlen der Atome im Periodensystem (Abbildung 1.13.) vergeben, wobei das Atom mit der größten Ordnungszahl die Ziffer 1 erhält. Haben zwei (oder mehr) Atome die gleiche Ordnungszahl, zum Beispiel zwei Kohlenstoffatome, werden zur Bestimmung die weiteren daran gebundenen Atome (2. Sphäre) herangezogen und miteinander verglichen. Da hierbei eine Gruppe von mehreren Atomen mit einer Gruppe mehrerer anderer Atome verglichen wird, sind die Vergleichsregeln etwas umfangreicher. Die Atome in den beiden Gruppen werden jeweils nach ihren Ordnungszahlen sortiert und dann miteinander abgeglichen. Dabei gibt das erste unterschiedliche Atom den Ausschlag, wobei das mit der höheren Ordnungszahl die höhere Priorität bekommt. Sind die Gruppen auch in dieser Sphäre identisch, wird der Abgleich in der nächsten Sphäre wiederholt, bis eine Unterscheidung gefunden wird.

So ergeben sich bei den jeweiligen Vergleichen zwischen zwei Gruppen beispielhaft folgende Prioritäten:

-Br	>	-Cl
-OH	>	$-\text{CH}_3$
$-\text{CH}_3$	>	-H
$-\text{O}-\text{CH}_3$	>	-OH
$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	>	$-\text{CH}_3$
$-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	>	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Für die Bestimmung des Deskriptors wird der Tetraeder um das asymmetrische Kohlenstoffatom so gedreht, dass der Substituent mit der niedrigsten Priorität 4 hinter der Bildebene steht. Die drei weiteren Substituenten zählt man kreisförmig um das asymmetrische Kohlenstoffatom von der Priorität 1 zur Priorität 3. Ist diese Kreisbewegung im Uhrzeigersinn, liegt eine (*R*)-Konfiguration vor, ist sie gegen den Uhrzeigersinn, liegt eine (*S*)-Konfiguration vor. (*R*) steht für rectus, lat. (gerade) und (*S*) für sinister, lat. (links).

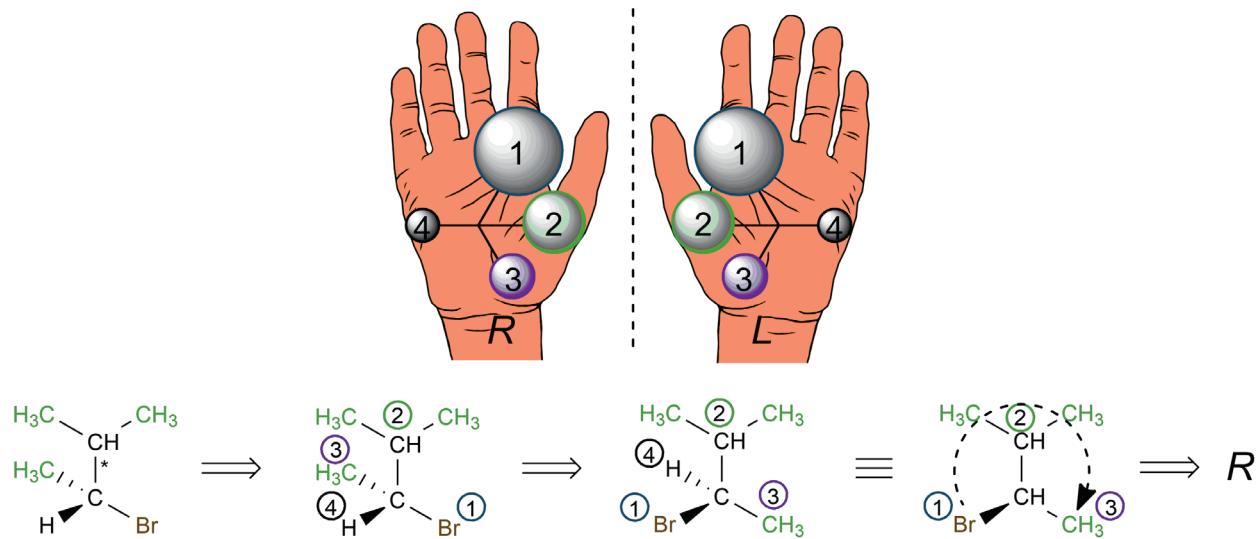


Abbildung 2.9.

Chiralität ist ein am Griechischen angelehntes Kunstwort, das „Händigkeit“ bedeutet. Diese beruht darauf, dass sich die rechte und linke Hand nicht zur Deckung bringen lassen und sich somit wie Bild und Spiegelbild verhalten. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration werden die Prioritäten der Substituenten nach den Ordnungszahlen vergeben [Br (1); Isopropyl (2); Methyl (3); Wasserstoff (4)]. Dann wird das Molekül so gedreht, dass der Substituent mit der kleinsten Priorität (Wasserstoff) nach hinten steht und ein gedachter Kreis vom Substituenten der Priorität 1 über Priorität 2 zur Priorität 3 gezogen wird. Dieser geht im vorliegenden Fall im Uhrzeigersinn und somit liegt ein (*R*)-2-Brom-3-methylbutan vor.

Verbindungen, die mehr als ein asymmetrisches Kohlenstoffatom beinhalten, bilden neben Enantiomeren auch Diastereomere. Im Falle von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen in einem Molekül ergeben sich dabei vier mögliche stereoisomere Formen. Sind in zwei dieser stereoisomeren Formen jeweils beide asymmetrischen Kohlenstoffatome zueinander unterschiedlich, sind die beiden Moleküle zueinander Enantiomere. Ist jedoch ein Asymmetriezentrum gleich und ein Asymmetriezentrum unterschiedlich, sind die beiden Moleküle zueinander Diastereomere. Dies ist am Beispiel des 2,3-Dihydroxypentan in der Abbildung 2.10. verdeutlicht.

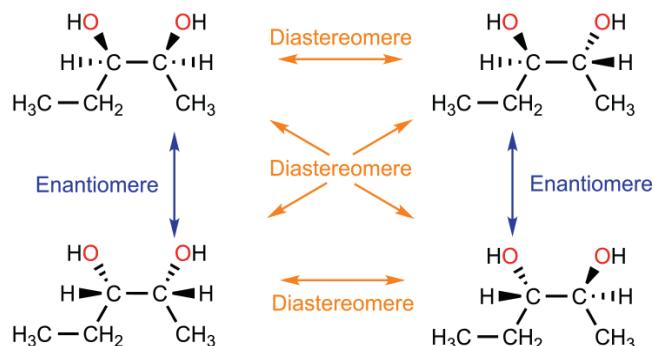


Abbildung 2.10. Enantiomere und Diastereomere des 2,3-Dihydroxypentans.

Strukturen organischer Moleküle werden in verschiedenen Formelschreibweisen und bildlichen Darstellungen verdeutlicht, die unterschiedlich detailliert sind.

## 2.2. Aliphatische Kohlenwasserstoffe

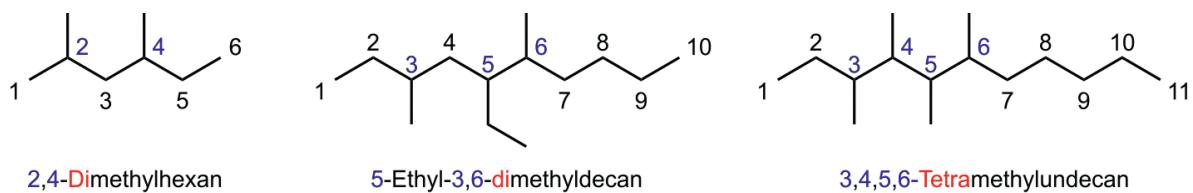
### 2.2.1. Alkane

Alkane (gesättigte Kohlenwasserstoffe) sind Moleküle, die ausschließlich aus C- und H-Atomen bestehen sowie nur C-H und C-C Einfachbindungen enthalten. Alle Kohlenstoffatome sind somit  $sp^3$ -hybridisiert. Alkane besitzen die allgemeine Formel  $C_nH_{2n+2}$ . Die Namengebung erfolgt aus einem Wortstamm, der ein Zahlwort verdeutlicht sowie der Endung „-an“. In Tabelle 2.2. ist die homologe Reihe der unverzweigten Alkane dargestellt.

Summenformel	Vereinfachte Strukturformel	Systematischer Name	Schmelzpunkt (°C)	Siedepunkt (°C)
$CH_4$	$CH_4$	Methan	-182	-162
$C_2H_6$	$CH_3-CH_3$	Ethan	-183	-89
$C_3H_8$	$CH_3-CH_2-CH_3$	Propan	-188	-42
$C_4H_{10}$	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	Butan	-138	-0,5
$C_5H_{12}$	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	Pentan	-130	+36
$C_6H_{14}$	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	Hexan	-95	+69
$C_7H_{16}$	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	Heptan	-91	+98
$C_8H_{18}$	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	Oktan	-57	+126
$C_9H_{20}$	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$	Nonan	-54	+151
$C_{10}H_{22}$	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	Decan	-30	+174
$C_{20}H_{42}$	$CH_3-(CH_2)_{18}-CH_3$	Eicosan	+37	+343
$C_{30}H_{62}$	$CH_3-(CH_2)_{28}-CH_3$	Triacontan	+65	+452
$C_{40}H_{82}$	$CH_3-(CH_2)_{38}-CH_3$	Tetracontan	+82	+522

**Tabelle 2.2.** Auflistung einiger unverzweigter Alkane.

Verzweigte Alkane werden nach der in Kapitel 2.1.3. bereits vorgestellten Weise benannt. Die längste durchgehende Kohlenstoffkette wird dabei für die Bestimmung des Stammnamens herangezogen. Die Nummerierung dieser Kette wird so gewählt, dass sich für die Seitenketten eine möglichst niedrige Stellenangabe ergibt. Allfällig vorhandene Seitenketten werden mit den Namen ihrer Gruppen in alphabetischer Reihenfolge vor dem Stammnamen genannt, wobei der Verzweigungsort jeweils mit einer arabischen Ziffer bezeichnet wird. Tritt eine Seitenkette mehrfach auf, wird diese durch die Präfixe „di“, „tri“, „tetra“ usw. indiziert. Einige Beispiele sind in Abbildung 2.11. gegeben.



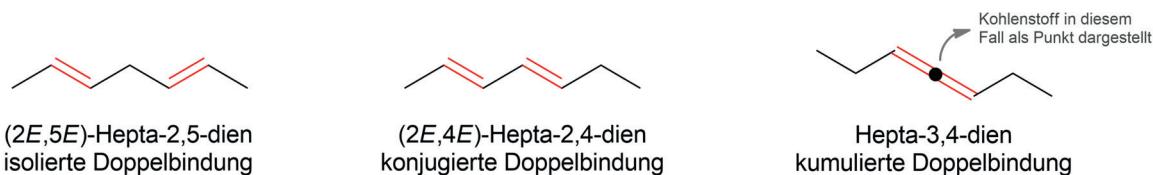
**Abbildung 2.11.** Benennung verzweigter Alkane.

Alkane sind reaktionsträge Substanzen und werden daher im allgemeinen Sprachgebrauch auch Paraffine genannt (*parum affinis* (lat.) wenig reaktionsfähig). Sie sind die Hauptbestandteile von Erdöl und Erdgas. Methan ( $CH_4$ ) ist Hauptbestandteil des Erdgases und wird als Heizgas verwendet. Weiterhin ist es Ausgangsmaterial für mehrere petrochemische Prozesse. Propan wird als sogenanntes „Flüssiggas“

in Stahlflaschen transportiert, in denen es bei 25 °C unter Druck im flüssigen Aggregatzustand vorliegt. Es dient ebenfalls als Heizgas. Bei Standardbedingungen (25 °C, 1,0 bar) flüssige Alkane (Tabelle 2.2.) sind in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen in Benzin, Diesel und Heizöl enthalten. Feste Alkane werden zum Beispiel für die Herstellung von Kerzen verwendet.

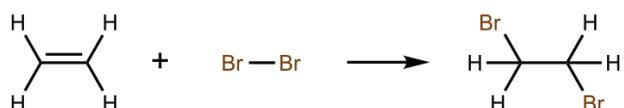
## 2.2.2. Alkene

Alkene (ungesättigte Kohlenwasserstoffe) sind Moleküle, die wie Alkanen aus C- und H-Atomen bestehen, jedoch neben Einfachbindungen auch eine Doppelbindung enthalten. Die Kohlenstoffatome, die die Doppelbindung ausbilden sind  $sp^2$ -hybridisiert. Die p-Orbitale der  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome überlappen dabei und bilden eine  $\pi$ -Bindung aus, wie in Abbildung 2.14. gezeigt. Alkene besitzen die allgemeine Formel  $C_nH_{2n}$ . Die Namengebung erfolgt, wie bei Alkanen, aus einem Wortstamm, der ein Zahlwort verdeutlicht sowie der Endung „-en“. Alkadiene sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die zwei Doppelbindungen enthalten. Entsprechend ihrer Lage werden sie als „isoliert“, „konjugiert“ und „kumuliert“ bezeichnet (Abbildung 2.12.). Entsprechende Benennungen werden für Kohlenwasserstoffe mit mehr als zwei Doppelbindungen angewendet. So besitzen Alkatriene drei Doppelbindungen und Alkatetraene vier.



**Abbildung 2.12.** Isolierte Doppelbindungen liegen so vor, dass es zu keiner Überlappung der p-Orbitale zwischen den beiden Doppelbindungen kommt. Bei konjugierten Doppelbindungen überlappen die p-Orbitale der Doppelbindungen miteinander. Kumulierte Doppelbindungen liegen direkt nebeneinander und gehen beide von einem  $sp$ -hybridisierten Kohlenstoffatom aus.

Alkene sind im Vergleich zu Alkanen deutlich reaktiver. Bei einer typischen Reaktion kommt es zu einer Anlagerung eines zweiatomigen Moleküls an die beiden Kohlenstoffe der Doppelbindung. Dabei gehen diese von der  $sp^2$ -Hybridisierung in die  $sp^3$ -Hybridisierung über und bilden mit den beiden neu entstehenden Valenzen jeweils eine Bindung zu den beiden Atomen des zweiatomigen Moleküls aus, dessen Bindung somit gespalten wird. Dies nennt man eine Additionsreaktion, da dabei aus zwei Ausgangsstoffen ein Produkt entsteht. Eine typische Reaktion ist die Addition von elementarem Brom ( $Br_2$ ) an eine C=C-Doppelbindung, die in Abbildung 2.13. dargestellt ist. Diese Reaktion wird als eine Nachweisreaktion für Alkene angewendet. Die Doppelbindung reagiert dabei mit dem in Bromwasser vorhandenem Brom, das sich daher in Gegenwart von Alkenen entfärbt.



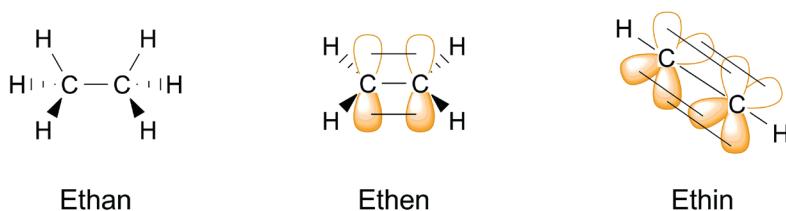
**Abbildung 2.13.** Nachweis von Doppelbindungen durch die Addition von Brom ( $Br_2$ ).

Alkene sind im Erdöl nur in geringer Menge vorhanden und werden daher auf anderen Wegen gewonnen. Neben der Herstellung durch Eliminierungsreaktionen, die im Prinzip eine Umkehrung der Additionsreaktionen darstellen, ist eine weitere technische Möglichkeit die pyrolytische Dehydrierung von Alkanen. Bei dieser Reaktion werden kurzkettige Alkane bei Temperaturen von ca. 450 °C unter Einsatz eines Katalysators in Alkene und Wasserstoff gespalten.

Verwendet werden Alkene zum einen in Additionsreaktionen mit kleinen Molekülen, wobei unterschiedliche organische Verbindungen mit funktionellen Gruppen entstehen. Ein Beispiel ist die Umsetzung von Propen mit  $\text{H}_2\text{O}$  zu Propanol, das als Lösungsmittel eingesetzt werden kann. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Herstellung von Polymeren durch Polymerisation von Alkenen.

### 2.2.3. Alkine

Alkine enthalten eine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung, wobei die beiden Kohlenstoffatome sp-hybridisiert sind. Sie besitzen die allgemeine Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . Die Namensgebung erfolgt, ähnlich wie bei den Alkanen aus einem Wortstamm sowie der Endung „-in“. Aufgrund der rel. hohen Elektronendichte reagieren die Alkine vornehmlich in Additionsreaktion, wobei ihre Reaktionsfähigkeit die der entsprechenden Alkene übersteigt. Durch die hohe Elektronendichte und durch den höheren s-Anteil der sp-Hybridorbitale, verglichen mit  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung und  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung, ist die C-C-Bindungslänge kürzer und Alkine sind energiereicher als in Alkene und Alkane. Ebenso variiert der H-C-C Bindungswinkel durch die unterschiedliche Molekülgeometrie, die durch die Hybridisierung hervorgerufen wird (Abbildung 2.14.; Tabelle 2.3.).

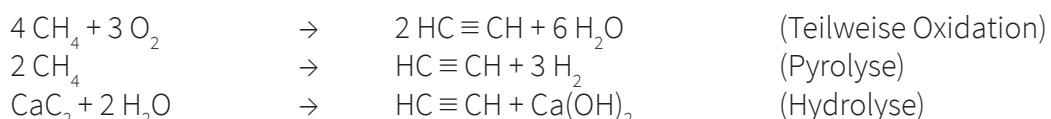


**Abbildung 2.14.** Ethan, Ethen und Ethin als typische Vertreter der Alkane, Alkene und Alkine mit einer Darstellung der überlappenden p-Orbitale.

	Ethan	Ethen	Ethin
Hybridisierung der Kohlenstoffe	$\text{sp}^3$	$\text{sp}^2$	sp
Bindungsenergie [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]	348	614	839
C-C Bindungslänge [pm]	154	134	120
H-C-C Bindungswinkel [°]	109	121	180

**Tabelle 2.3.** Charakteristische Parameter von Ethan, Ethen und Ethin.

Der wichtigste Vertreter der Alkine ist das Ethin, dessen Trivialname Acetylen ist. Hergestellt wird dies aus Methan, entweder durch eine teilweise Oxidation oder durch eine Pyrolyse bei hohen Temperaturen. Ebenso ist die Herstellung aus Calciumcarbid durch Zugabe von Wasser möglich.



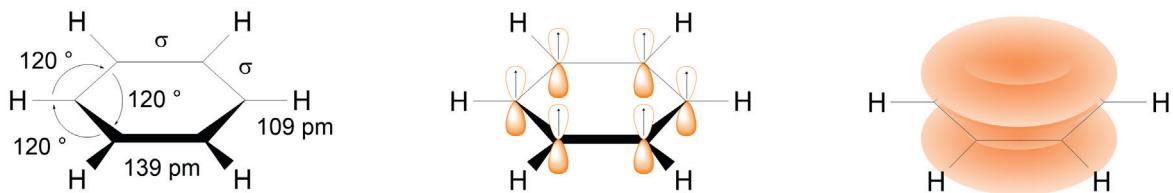
Ethin wird, aufgrund seiner sehr hohen Verbrennungstemperatur von bis zu 3000 °C, als Schweißgas eingesetzt. Weiterhin dient es als Ausgangsstoff für die Herstellung von Monomeren für die Kunststoffherstellung.



## 2.3. Aromatische Kohlenwasserstoffe und Verbindungen

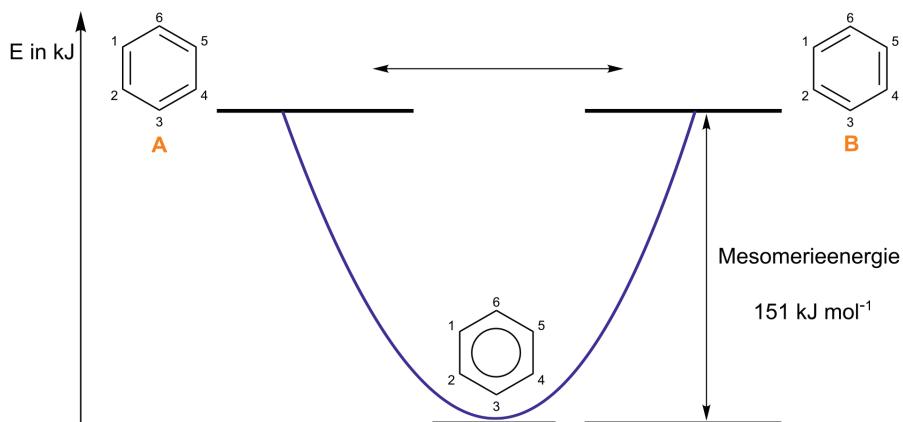
### 2.3.1. Der aromatische Zustand

Unter den cyclischen Kohlenwasserstoffen findet man eine Vielzahl Verbindungen, die sich in ihren chemischen Eigenschaften deutlich von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen unterscheiden. Hierbei handelt es sich um die aromatischen Verbindungen. Diese sind cyclische Verbindungen, wobei alle Atome, die den Ring bilden,  $sp^2$ -hybridisiert sind und somit in einer Ebene liegen. Die jeweils verbleibenden p-Orbitale sind je mit einem Elektron besetzt und stehen senkrecht zur Ebene des Rings. Sie überlappen somit oberhalb und unterhalb Ringebene und bilden damit ein delokalisiertes System, das  $\pi$ -Elektronensystem genannt wird (Abbildung 2.15.).



**Abbildung 2.15.** Benzene als Skelettformel mit Wasserstoffatomen, sowie Bindungslängen und Bindungswinkeln; als Darstellung mit p-Orbitalen und mit Verdeutlichung der Orbitalüberlappung und der daraus resultierenden Mesomerie (s. Abbildung 2.16.).

Beträgt die Anzahl der Elektronen in den p-Orbitalen des  $\pi$ -Elektronensystems  $4n+2$  (wobei  $n=1, 2, 3$  etc.), ist dieses gegenüber den formal möglichen Doppelbindungen, die man auch als hypothetische Grenzstrukturen formulieren kann, energetisch günstiger gelegen. Die dabei resultierende Energieabsenkung wird als Mesomerieenergie bezeichnet. Im Falle eines aus sechs Kohlenstoffatomen aufgebauten Rings beträgt der Energiegewinn  $151 \text{ kJ mol}^{-1}$  vom hypothetischen Cyclohexa-1,3,5-trien zum konjugierten Molekül, das den Namen Benzen trägt (Abbildung 2.16.). Benzen ist der systematische Name der Verbindung, die in der deutschen Sprache allgemein als Benzol bezeichnet wird.

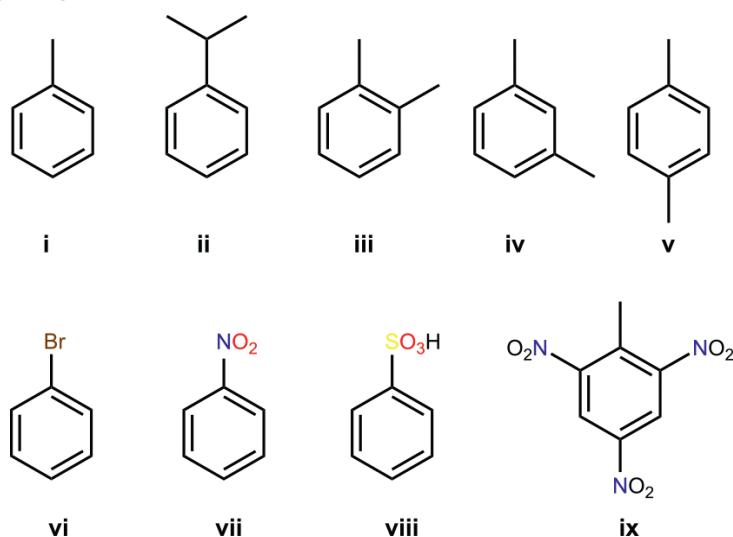


**Abbildung 2.16.** Energiebetrachtung der Mesomerieenergie mit hypothetischen mesomeren Grenzstrukturen (A und B) und der Delokalisierung dargestellt als Mesomeriestabilisierung. Die reale Struktur des Benzen-Moleküs stellt eine Überlagerung der beiden Grenzstrukturen dar. Keine der beiden mesomeren Grenzformeln (A und B) kann die wirkliche Struktur alleine wiedergeben.

### 2.3.2. Benzen und substituierte Benzene

Benzen ist eine leicht viskose, farblose Flüssigkeit, die mit unpolaren und wenig polaren organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischbar ist. In Wasser hingegen ist Benzen fast nicht löslich. Es ist giftig und kanzerogen. Benzen brennt mit stark rußender Flamme. Gewonnen wird Benzen aus Erdöl durch Extraktion und darauf folgende Destillation. Weiterhin entsteht Benzen bei der Verkokung von Steinkohle. Genutzt wird Benzen als Edukt in einer Vielzahl unterschiedlicher organisch chemischer Synthesen zur Herstellung von Grundchemikalien (Bsp. siehe Kapitel 2.3.3.) aus denen dann weiter z.B. Farbstoffe, Polymere oder Pharmazeutika hergestellt werden können.

Neben Benzen gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher substituierter Benzene. Wichtige Vertreter sind dabei die Alkylbenzene, bei denen das Benzen einen oder mehrere Alkylreste tragen. Hierbei sei insbesondere auf das Toluen hingewiesen, bei dem der Benzenring eine Methylgruppe trägt. Weitere typische Vertreter sind das Isopropylbenzen sowie die drei möglichen 1,2-Dimethylbenzene (Xylene). Andere Vertreter substituierter Benzene sind zum Beispiel halogenierte Benzene, nitrierte Benzene oder sulfonierte Benzene. Auch gibt es Benzene mit mehreren unterschiedlichen Substituenten. Hierbei sei das Trinitrotoluen (TNT) genannt, das ein wichtiger kommerziell genutzter Sprengstoff ist. Verschiedene substituierte Benzene sind in der Abbildung 2.17. gezeigt.



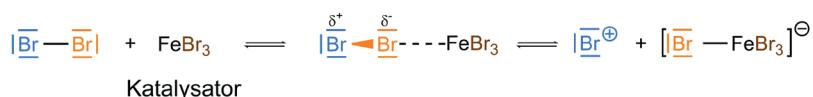
**Abbildung 2.17.** Toluen (i), Isopropylbenzen (Cumen) (ii), 1,2-Dimethylbenzen (*ortho*-Xylen) (iii), 1,3-Dimethylbenzen (*meta*-Xylen) (iv), 1,4-Dimethylbenzen (*para*-Xylen) (v), Brombenzen (vi), Nitrobenzen (vii), Benzen-sulfonsäure (viii) und 2,4,6-Trinitrotoluen (TNT) (ix).

### 2.3.3. Elektrophile Substitution am Aromaten ( $S_E\text{Ar}$ )

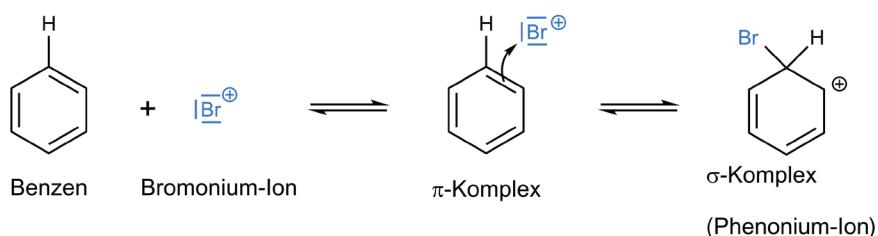
Die wichtigste und am häufigsten eingesetzte Reaktion zur Herstellung substituierter Benzene ist die elektrophile Substitution am Aromaten ( $S_E\text{Ar}$ ). Hierbei wird ein elektronenarmes Teilchen, häufig ein Kation (Elektrophil) erzeugt, das das elektronenreiche  $\pi$ -Elektronensystem der überlappenden p-Orbitale im Benzen angreift. Dieses ist beispielhaft in der Abbildung 2.18. für die Bromierung von Benzen zu Brombenzen gezeigt. Bei dieser Reaktion wird ein positives Bromonium-Ion durch eine heterolytische Bindungsspaltung von  $\text{Br}_2$  mit Hilfe der Lewissäure  $\text{FeBr}_3$  erzeugt, wobei ein  $\text{FeBr}_4^-$  entsteht. Das Bromonium-Ion greift an das

$\pi$ -Elektronensystem des Benzens an, wobei eine labiles Intermediat entsteht, in dem das Bromonium-Ion noch keine kovalente Bindung zu einem Kohlenstoffatom des aromatischen Rings ausgebildet hat. Dieser Komplex heißt  $\pi$ -Komplex. In der Folge bildet das Bromonium-Ion eine kovalente Bindung mit einem der sechs Kohlenstoffatome aus, das dabei seine Hybridisierung von  $sp^2$  auf  $sp^3$  ändert. Die Elektronen für die neue Bindung kommen dafür aus dem aromatischen  $\pi$ -Elektronensystem, das dabei aufgebrochen wird. Die resultierende positive Ladung im Ring ist danach auf die fünf verbleibenden  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome verteilt, was durch mehrere mesomere Grenzstrukturen mit lokalisierter positiver Ladung verdeutlicht werden kann. Dieser Komplex heißt  $\sigma$ -Komplex. Der abschließende Schritt ist eine Re-aromatisierung, wobei die beiden Elektronen der C-H-Bindung das  $\pi$ -Elektronensystem des Rings wieder vervollständigen, die Hybridisierung sich wieder von  $sp^3$  auf  $sp^2$  ändert und das Proton freigesetzt wird. Dieses bildet mit dem zu Beginn vom  $FeBr_3$  aufgenommenen  $Br^-$  formal  $HBr$ . Die Lewissäure  $FeBr_3$  wird dabei zurückerhalten und braucht daher nur in katalytischer Menge zu der Reaktion zugesetzt werden.

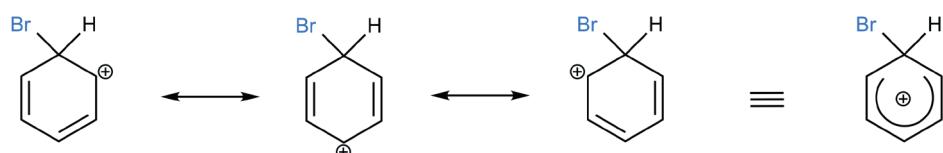
### Bildung des Elektrophils



### Entstehung des $\sigma$ -Komplexes



### Mesomere Grenzformeln



### Stabilisierung des $\sigma$ -Komplexes / Re-aromatisierung

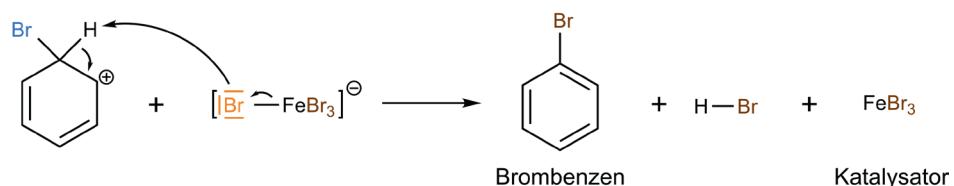


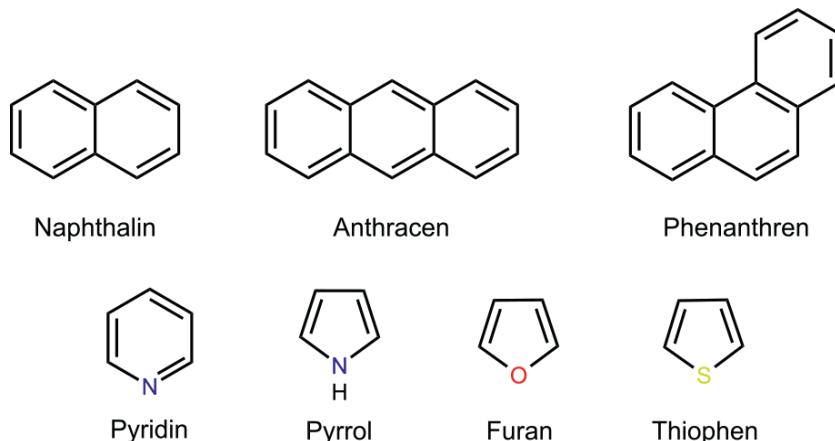
Abbildung 2.18. Mechanismus der katalytischen Bromierung von Benzen.

### 2.3.4. Kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe und Heteroaromatene

Neben Benzen und substituierten Benzenen gibt es weitere aromatische Verbindungen, von denen hier die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie die Heteroaromatene erwähnt werden sollen. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) bestehen aus anneliierten Benzenringen, die sich dabei jeweils mindestens eine Bindung teilen. Einfachster Vertreter ist das Naphthalin ( $C_{10}H_8$ ). Dieses besitzt ein  $\pi$ -Elektronensystem, das aus 10 p-Orbitalen aufgebaut ist, somit  $4n+2$  ( $n=2$ ) Elektronen

beinhaltet und folglich aromatisch ist. Weitere Vertreter sind das Anthracen und das Phenanthren, die beide mit der Summenformel  $C_{14}H_{10}$  ein aus 14 p-Orbitalen aufgebautes  $\pi$ -Elektronensystem besitzen (Abbildung 2.19.). Insbesondere Naphthalin ist ein Ausgangsstoff für die Herstellung einer Vielzahl von Pharmazeutika, Pflanzenschutzmitteln und Farbstoffen. Weitere PAKs sind zum Beispiel im Steinkohlenteer oder im Tabakrauch enthalten und entstehen bei der nicht vollständigen Verbrennung organischer Verbindungen. Einige dieser Verbindungen sind kanzerogen.

Bei Heteroaromaten befinden sich neben  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen auch Heteroatome (zum Beispiel Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel) im aromatischen System. Diese liegen auch  $sp^2$ -hybridisiert vor und steuern je nach Verbindung ein oder zwei Elektronen durch ihre einfach oder zweifach besetzten p-Orbitale im aromatischen  $\pi$ -Elektronensystem bei. Beispiele sind Pyridin (ein Elektron) und Pyrrol (zwei Elektronen) sowie die weiteren in Abbildung 2.19. dargestellten Heteroaromaten.



**Abbildung 2.19.** Ausgewählte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Heteroaromatoren.

Aromatische Verbindungen sind planare, cyclische, durchkonjugierte Verbindungen, die ein  $\pi$ -Elektronensystem mit  $4n+2$  Elektronen beinhalten. Durch eine elektrophile Substitution am Aromaten können substituierte aromatische Verbindungen hergestellt werden.

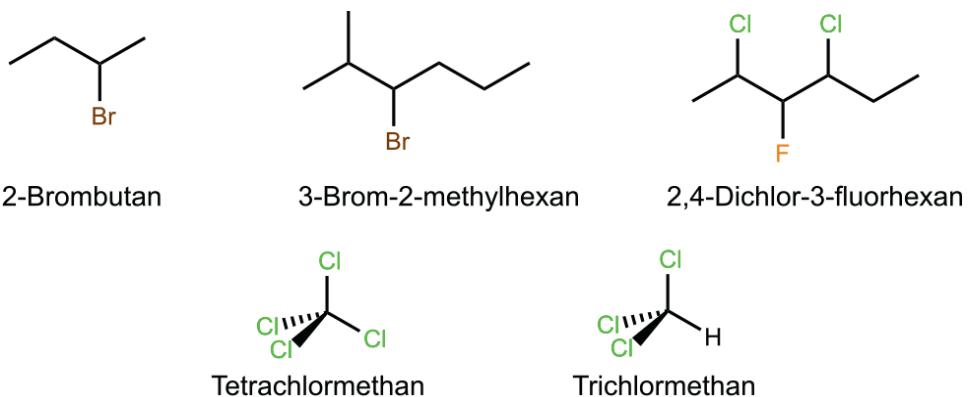
## 2.4. Funktionelle Gruppen in organischen Verbindungen

Funktionellen Gruppen in organische Verbindungen tragen maßgeblich zu deren chemischen und physikalischen Eigenschaften bei. Eine Auflistung ausgewählter wichtiger funktioneller Gruppen findet sich in der Tabelle 2.1. im Kapitel 2.1.2. Diese stellen jeweils eine Stoffklasse dar. So bilden die Verbindungen, die jeweils eine Hydroxygruppe beinhalten, die Stoffklasse der Alkohole und Verbindungen, die jeweils eine Aminogruppe beinhalten, die Stoffklasse der Amine. Einige ausgewählte wichtige Stoffklassen werden in den Kapiteln 2.5. bis 2.10. etwas ausführlicher dargestellt. Darüber hinaus gibt es Verbindungen, die mehr als eine funktionelle Gruppe beinhalten. So handelt es sich bei Verbindungen mit zwei funktionellen Gruppen um bifunktionelle Moleküle. Ein Beispiel sind Hydroxycarbonsäuren, die neben einer Hydroxygruppe auch eine Carboxygruppe beinhalten.

## 2.5. Halogenalkane

Im Vergleich zu Alkanen sind in Halogenalkanen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch ein oder mehrere Halogenatome ersetzt. Die Nomenklatur leitet sich dabei grundsätzlich von der korrespondierenden Alkane ab, wobei die Halogenatome als Substituenten angesehen werden. In einem Halogenalkan, das mehrere Halogenatome beinhaltet, wird die Anzahl durch die Präfixe „di“, „tri“, „tetra“ usw. indiziert. Bei mehreren (unterschiedlichen) Halogenatomen in einem Halogenalkan bzw. in verzweigten Alkanen werden die Substituenten in alphabetischer Reihenfolge geordnet (Abbildung 2.20.).

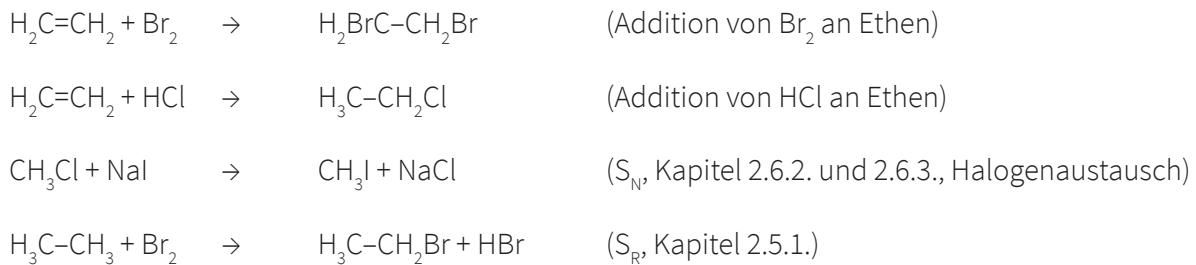
Im Vergleich zu entsprechenden Alkanen besitzen Halogenalkane höhere Schmelz- und Siedepunkte. Dies ergibt sich aus den vergleichsweise größeren molaren Massen sowie durch die Ausbildung von Dipolmomenten innerhalb des Moleküls. Letztere entstehen durch polarisierte Kohlenstoff-Halogenbindungen, die zu ungleichmäßiger Verteilung der Elektronen und somit zu teilweisen Ladungen an den beteiligten Atomen führen. Das Dipolmoment des gesamten Moleküls hängt jedoch auch von der Molekülgeometrie ab. So führt zum Beispiel im Tetrachlorkohlenstoff ( $CCl_4$ ) die tetraedrische Anordnung der Chlorsubstituenten um das zentrale Kohlenstoffatom dazu, dass das gesamte Molekül nach außen kein Dipolmoment aufweist.



**Abbildung 2.20.** Ausgewählte Halogenalkane.

Die Anwendungsgebiete der Halogenalkane sowie auch der aromatischen Halogenkohlenwasserstoffe ist seit Mitte der 1990er Jahre stetig zurückgegangen. Dies ist vor allem auf die umweltschädlichen und gesundheitsschädlichen Eigenschaften dieser Verbindungen zurückzuführen. So ist beispielsweise die Verwendung der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), die zuvor als Treibgase in Spraydosen und als Kühlmittel eingesetzt wurden, heute weltweit verboten. Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) werden jedoch weiterhin in der chemischen Industrie bei der Herstellung von Aminen, Alkoholen und Polymeren eingesetzt. Fluorkohlenwasserstoffe (FKW) werden bis heute noch als Kühlmittel oder in Feuerlöschern eingesetzt. Aromatische Chlorkohlenwasserstoffe werden als Schädlingsbekämpfungsmittel oder als Unkrautvernichtungsmittel eingesetzt, obwohl sie für Menschen ein gesundheitsschädliches Potential aufweisen.

Die Herstellung von Halogenalkanen kann auf unterschiedlichen Wegen durchgeführt werden. So werden hierbei Additionsreaktionen genutzt, wobei Halogene oder Halogenwasserstoffe an die Doppelbindung in Alkenen addiert werden. Weitere Möglichkeiten sind nukleophile Substitutionsreaktionen ( $S_N$ , Kapitel 2.6.2. und 2.6.3.) wozu auch der Halogen austausch gehört, sowie die radikalische Substitution an Alkanen ( $S_R$ , Kapitel 2.5.1.).



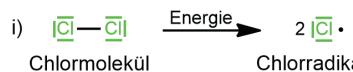
*Halogenalkane sind Alkane, bei denen mindestens ein Wasserstoffatom durch ein Halogenatom (Iod, Brom, Chlor, Fluor) ersetzt ist.*



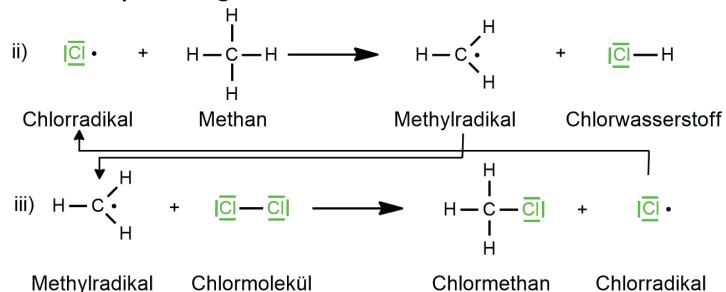
### 2.5.1. Radikalische Substitution ( $S_R$ )

Die radikalische Substitution ( $S_R$ ) ist eine Kettenfortpflanzungsreaktion, die aus mehreren Teilschritten besteht. Sie soll im Folgenden an der Chlorierung von Methan dargestellt werden (Abbildung 2.21.). Hierbei wird in der Startreaktion (i) ein  $\text{Cl}_2$  Molekül homolytisch in zwei Chlorradikale gespalten. Dies gelingt durch die Zuführung einer hohen Aktivierungsenergie ( $E_A$ ), zum Beispiel in Form von Licht. Ohne Zuführung dieser Aktivierungsenergie würde die Reaktion nicht ablaufen. Die Kettenfortpflanzungsreaktion, bei der die eigentliche Substitution geschieht, findet in zwei Teilschritten statt. Im ersten Schritt (ii) reagiert ein Chlorradikal mit einem Molekül Methan, wobei eine H–C-Bindung gespalten wird und sich Chlorwasserstoff (HCl) sowie ein Methylradikal bilden. Im zweiten Schritt der Kettenfortpflanzung (iii) reagiert das gebildete Methylradikal mit einem Chlormolekül ( $\text{Cl}_2$ ) unter einer homolytischen Spaltung der Cl–Cl-Bindung und der Bildung einer Cl–C-Bindung. Dabei entstehen Chlormethan ( $\text{Cl}-\text{CH}_3$ ) und ein Chlorradikal. Letzteres wird wieder in den Schritt (ii) eingeführt und setzt die Kettenreaktion fort. Mögliche Kettenabbruchreaktionen sind die Reaktion von zwei Chlorradikalen zu  $\text{Cl}_2$  (iv), die Rekombination eines Methylradikals und eines Chlorradikals zu Chlormethan (v) oder die Dimerisierung von zwei Methylradikalen zu Ethan (vi). Die letzte Reaktion ist dabei nicht erwünscht, da das Nebenprodukt Ethan gebildet wird. Die Startreaktion muss während der gesamten Reaktionszeit wiederholt werden, da die Kettenfortpflanzung durch Kettenabbruchreaktionen immer wieder unterbrochen wird.

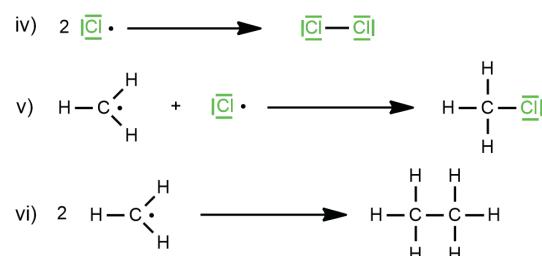
## Startreaktion



## Kettenfortpflanzungsreaktion



## Kettenabbruchreaktion

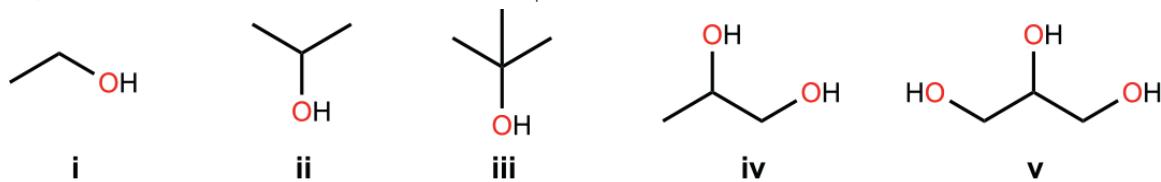


**Abbildung 2.21.** Mechanismus der radikalischen Substitution ( $S_R$ ) am Beispiel der Chlorierung von Methan.

## 2.6. Alkohole und Phenole

### 2.6.1. Alkohole

Alkohole sind Verbindungen, die mindestens an einem  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatom eine Hydroxygruppe tragen. Die gesättigten acyclischen Alkohole mit der allgemeinen Summenformel  $C_nH_{2n+1}OH$  sind die Alkanole. Bei der Benennung dieser aliphatischen Alkohole wird die Endung „-ol“ an den Stammnamen anhängt. Somit trägt zum Beispiel die Verbindung  $C_2H_5OH$  den Namen Ethanol. Sind mehrere Hydroxygruppen in einem Molekül, so handelt es sich zwei-, drei-, vier-, usw. -wertige Alkohole, die durch die griechischen Präfixe „-di-“, „-tri-“, „-tetra-“ etc. vor der Endung „-ol“ benannt werden. Die Positionen der Hydroxygruppen werden vor dem Stammnamen angegeben. Einige Alkohole sind in Abbildung 2.22. dargestellt und benannt. Nach der Stellung der jeweiligen Hydroxygruppe innerhalb des Molekülgerüstes an einer Methylengruppe ( $R-CH_2-OH$ ), Methingruppe ( $R_2CH-OH$ ) oder an einem quaternären Kohlenstoffatom ( $R_3C-OH$ ) unterscheidet man weiterhin zwischen primären, sekundären und tertiären Alkoholen.

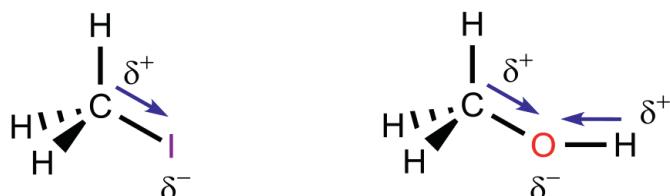


**Abbildung 2.22.** Ethanol (i) ist ein primärer Alkohol, 2-Propanol (Isopropanol) (ii) ist ein sekundärer Alkohol und 2-Methylpropan-2-ol (*tert*-Butanol) (iii) ist ein tertiärer Alkohol. Weiterhin: 1,2-Propandiol (iv) und 1,2,3-Propantriol (Glycerin) (v).

Die wichtigsten Alkohole sind Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) und Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Methanol ist trotz seiner Giftigkeit das am meisten hergestellte organische Zwischenprodukt in Synthesen, die in einem technischen Maßstab ablaufen. Ethanol wird in Mitteleuropa zu einem großen Teil durch alkoholische Gärung von Kohlenhydraten hergestellt. Der wiederum größte Teil des derart gewonnenen Ethanols wird für die Herstellung alkoholischer Getränke benutzt. Von den mehrwertigen Alkoholen haben 1,2-Ethandiol und 1,2,3-Propantriol die größte Bedeutung. 1,2-Ethandiol wird als Frostschutzmittel eingesetzt und 1,2,3-Propantriol ist ein Bestandteil der Fette (Kapitel 2.11.2.). Weitere wichtige Verwendungen von Alkoholen liegen in deren Oxidation zu Aldehyden (Kapitel 2.9.1.), Ketonen (Kapitel 2.9.2.) oder Carbonsäuren (Kapitel 2.10.1.) sowie zur Herstellung von Carbonsäureestern (Kapitel 2.10.3.). Darüber hinaus werden sie als Lösungsmittel eingesetzt und für die Herstellung von Weichmachern und Detergenzien verwendet.

Die Synthese von Alkoholen ist in mehreren Verfahren möglich. Neben der Herstellung von Ethanol durch die alkoholische Gärung sei hier auf die Herstellung durch Addition von Wasser an Alkene hingewiesen. Diese ist grundsätzlich vergleichbar mit der Addition von Halogenwasserstoffen an die Doppelbindung in Alkenen. Methanol kann technisch durch die Methanol-Hochdrucksynthese aus  $\text{CO}$  und  $2 \text{ H}_2$  hergestellt werden. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Alkoholen ist die Umsetzung von Halogenalkanen mit  $\text{OH}^-$ -Ionen in nukleophilen Substitutionen.

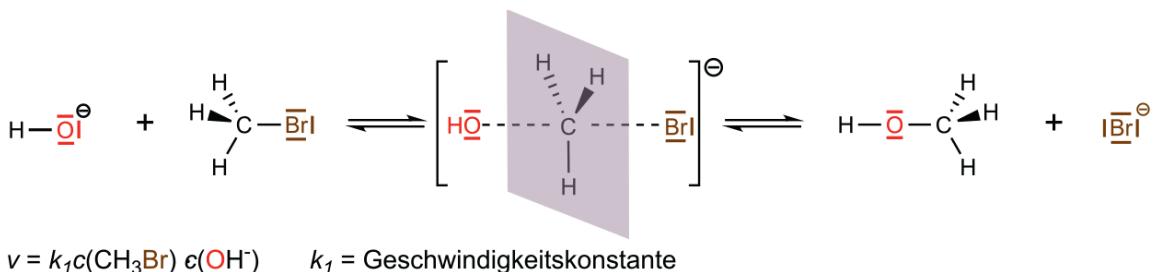
Diese nukleophilen Substitutionen können grundsätzlich nach zwei unterschiedlichen Mechanismen ablaufen. Bei beiden Mechanismen ist im Substrat an einem  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatom eine funktionelle Gruppe gebunden, die eine hohe Elektronegativität im Vergleich zum Kohlenstoff hat und somit die Elektronen zu sich hin zieht, wobei die kovalente Bindung zum Kohlenstoff polarisiert wird. Diese Fähigkeit die Elektronen einer kovalenten Bindung zu sich zu ziehen nennt man einen negativen induktiven Effekt ( $-I$ -Effekt, Abbildung 2.23.).



**Abbildung 2.23.** Negativer induktiver Effekt ( $-I$ -Effekt) am Beispiel eines Halogenalkans und eines Alkohols.

## 2.6.2. Bimolekulare nukleophile Substitution ( $\text{S}_{\text{N}}2$ )

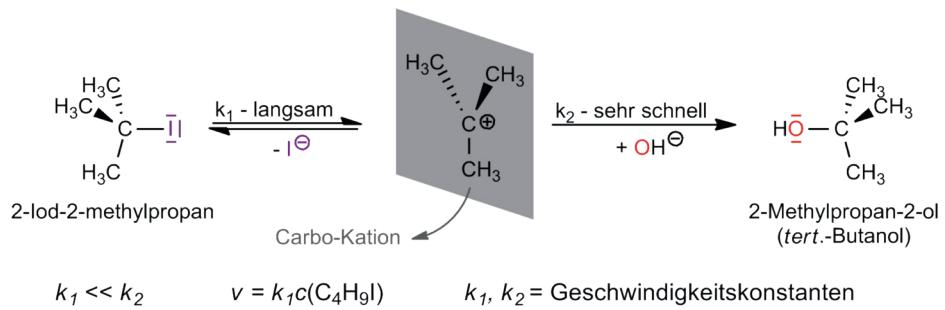
Die bimolekulare nukleophile Substitution zweiter Ordnung ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) soll im Folgenden an der Umsetzung von Brommethan mit einem  $\text{OH}^-$ -Ion dargestellt werden (Abbildung 2.24.). Das  $\text{OH}^-$ -Ion hat hierbei einen nukleophilen Charakter und wird als nukleophiles Reagenz ( $\text{Nu}^-$ ) bezeichnet. Dementsprechend greift es den positivierten Teil der polarisierten C-Br-Bindung, also das Kohlenstoffatom, an. Dies geschieht entlang einer gedachten Achse, die durch die C-Br-Bindung verläuft, womit der Angriff zwischen den drei gebundenen Wasserstoffatomen stattfindet (Rückseitenangriff). Bei der Annäherung des Hydroxy-Ions bildet dessen freies Elektronenpaar eine Bindung zum Kohlenstoffatom aus. Zeitgleich wird die Bindung zwischen dem Kohlenstoff und Brom geschwächt, wobei das Brom aufgrund seiner höheren Elektronegativität die Elektronen zu sich hin zieht und als  $\text{Br}^-$ -Ion austritt. Die drei kovalenten C-H-Bindungen bleiben dabei erhalten, jedoch klappen diese, ähnlich wie ein Regenschirm im Wind, auf die andere Seite um. Im Übergangszustand liegt somit die  $\text{CH}_3$ -Gruppe quasi eben vor, wobei das eintretende Nukleophil und die austretende Gruppe (Abgangsgruppe) jeweils auf beiden Seiten eine teilweise Bindung haben.



**Abbildung 2.24.** Bimolekulare nukleophile Substitution ( $S_N2$ ) am Beispiel der Umsetzung von Brommethan mit einem  $\text{OH}^-$ -Ion. Die Reaktionsgeschwindigkeit ( $v$ ) hängt von der Konzentration beider Reaktionspartner ab.

### 2.6.3. Monomolekulare nukleophile Substitution ( $S_N1$ )

Die monomolekulare nukleophile Substitution erster Ordnung ( $S_N1$ ) findet in zwei Schritten statt. Sie wird im Folgenden an der Umsetzung von 2-Iod-2-methylpropan mit einem  $\text{OH}^-$ -Ion dargestellt (Abbildung 2.25.). Im ersten Schritt tritt hierbei das  $\text{I}^-$ -Ion als Abgangsgruppe aus und es wird ein Carbokation gebildet. Dabei ändert sich die Hybridisierung des Kohlenstoffatoms von  $sp^3$  auf  $sp^2$ , wobei das freie p-Orbital nicht besetzt ist. Somit liegen die drei Substituenten am positiv geladenen Kohlenstoffatom in einer Ebene vor und das Carbokation ist planar. In der Folge greift das eingesetzte Nukleophil (hier  $\text{OH}^-$ ) den positiven,  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoff im Carbokation an und bildet mit seinem doppelt besetzten Orbital sowie dem leeren Orbital des Kohlenstoffs eine neue kovalente C-OH-Bindung aus.



**Abbildung 2.25.** Monomolekulare nukleophile Substitution ( $S_N1$ ) am Beispiel der Umsetzung von 2-Iod-2-methylpropan mit einem  $\text{OH}^-$ -Ion. Die Reaktionsgeschwindigkeit ( $v$ ) hängt nur von der Konzentration des Halogenalkans ab.

### 2.6.4. Einflüsse auf $S_N1$ -Reaktionen und $S_N2$ -Reaktionen

Esgibt eine Reihe von Faktoren, die beeinflussen, ob bevorzugt eine  $S_N1$ -Reaktion oder eine  $S_N2$ -Reaktion abläuft. Hierzu gehört zum einen der Einfluss der Struktur des Substrats selber. Ist die Abgangsgruppe im Substrat an einem tertiären Kohlenstoff (C-Atom mit 3 Substituenten; keine H-Atome) gebunden, läuft die Reaktion bevorzugt nach einem  $S_N1$ -Mechanismus ab, da das gebildete Carbokation durch die induktiven Effekte der drei Alkylgruppen gut stabilisiert wird. Befindet sich die Abgangsgruppe hingegen an einem primären Kohlenstoffatom (C-Atom mit 1 Substituenten und 2 H-Atomen), läuft die Reaktion bevorzugt nach einem  $S_N2$ -Mechanismus ab, da durch die geringe Größe der beiden Wasserstoffatome ein Nukleophil das Kohlenstoffatom gut angreifen kann.

Weiterhin haben Lösungsmittel einen Einfluss auf die  $S_N$ -Reaktion. Polare, protische Lösungsmittel (Methanol, Ethanol) begünstigen dabei eine  $S_N1$ -Reaktion, da das entstehende Carbokation hierdurch stabilisiert wird. Im Gegensatz dazu wird der Übergangszustand der  $S_N2$ -Reaktionen von aprotischen

Lösungsmitteln stabilisiert. Ein aprotisches polares Lösungsmittel ist z.B. Aceton. Unpolare Lösungsmittel sind z.B. Benzen, Cyclohexan oder Tetrachlorkohlenstoff.

Darüber hinaus besitzt das angreifende Nukleophil einen Einfluss in der  $S_N$ -Reaktion. Die Abstufung von dessen Reaktivität basiert auf der Polarisierbarkeit und auf der Basizität. Ist ein Nukleophil leicht polarisierbar, so besitzt es eine starke Nukleophilie und somit eine gute Reaktivität. Die Stärke der Nukleophilie ist keine fixe Eigenschaft des Nukleophils sondern wird durch Reaktionsbedingungen, wie Temperatur oder Lösungsmittel, beeinflusst (Tabelle 2.4.).

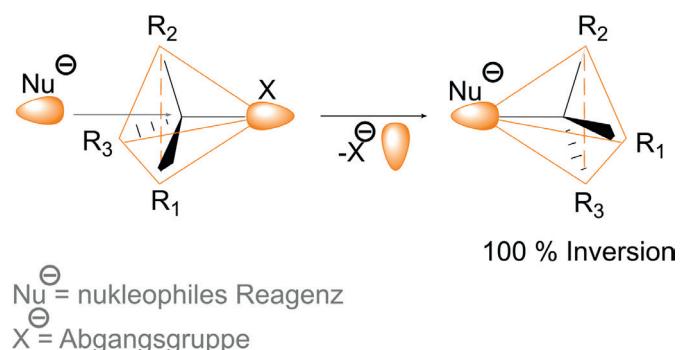
Relative Nukleophilie	Anionen und Moleküle
Sehr stark	$I^-$
Stark	$OH^-$ , $Br^-$
Mittel	$NH_3$ , $F^-$ , $Cl^-$ , $R-COO^-$
Schwach	$R-OH$ , $H_2O$
Sehr schwach	$R-COOH$

**Tabelle 2.4.** Relative Nukleophilie einiger Anionen und Moleküle in Methanol.

Auch die Abgangsgruppe muss leicht polarisierbar sein, um das Substrat gut verlassen zu können. So sind  $I^-$ -Ionen einfach polarisierbare, gute Abgangsgruppen.  $F^-$ -Ionen sind hingegen schwer polarisierbar und folglich kann Fluor in einer  $S_N2$ -Reaktion nicht aus der Substrat austreten.

## 2.6.5. Stereochemie bei $S_N1$ -Reaktionen und $S_N2$ -Reaktionen

In dem Fall, dass drei unterschiedliche Substituenten sowie eine Abgangsgruppe an dem Kohlenstoffatom gebunden sind, liegt ein chirales Molekül vor (Kapitel 2.1.3.). Kommt es bei dem Molekül zu einem Rückseitenangriff im  $S_N2$ -Mechanismus, so führt das Umklappen der drei Substituenten zu einer Inversion der Konfiguration (Abbildung 2.26.).



**Abbildung 2.26.** Inversion der Konfiguration bei einer  $S_N2$ -Reaktion.

Bildet sich, ausgehend vom gleichen Substrat in einem  $S_N1$ -Mechanismus ein planares Carbokation, so kann der Angriff des eingesetzten Nukleophils von beiden Seiten des Carbokations mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgen. Somit erfolgt in 50% aller Fälle eine Inversion der Konfiguration. In den anderen 50% wird die Konfiguration erhalten, was man Retention der Konfiguration nennt (Abbildung 2.27.).

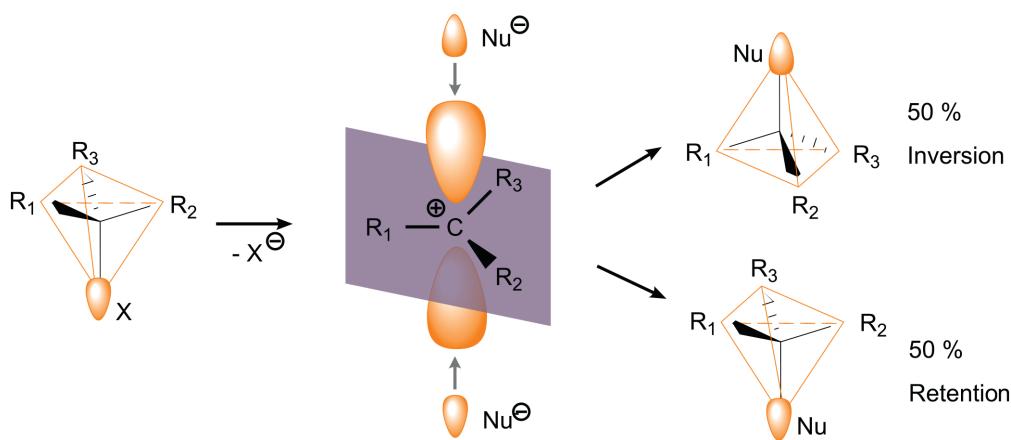
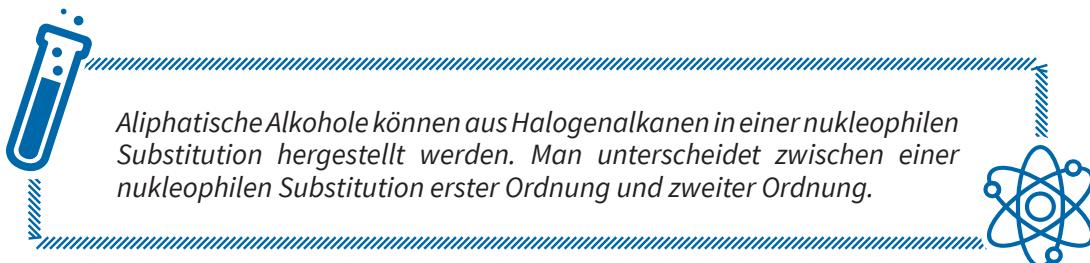


Abbildung 2.27. Inversion und Retention der Konfiguration bei einer  $S_N1$ -Reaktion.



## 2.6.6. Phenole

Phenole tragen Hydroxygruppe an mindestens einem der  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome eines Benzenrings. Die Hydroxygruppe selber verhält sich in ihrer Reaktivität ähnlich wie ein Alkohol (Kapitel 2.6.1.), wobei sie das Proton der OH-Gruppe leichter abgibt, als die Hydroxygruppe eines Alkohols. Das ist darin begründet, dass das dabei resultierende Phenolat-Anion die negative Ladung besser stabilisieren kann als das Alkoholat-Anion (Abbildung 2.28.). Diese Stabilisierung wird durch weitere Substituenten am Benzenring, die die negative Ladung stabilisieren können, weiter unterstützt. So hat das 2,4,6-Trinitrophenol einen  $pK_s = 0,38$  und trägt den Trivialnamen Pikrinsäure.

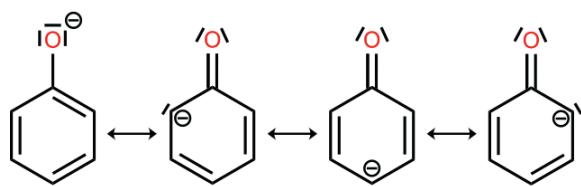
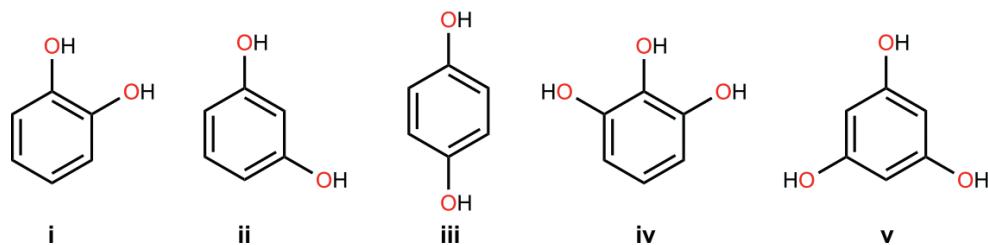


Abbildung 2.28. Ladungsstabilisierung im Phenolat-Anion.

Der Benzenring ist auch im Phenol ein aromatisches System. Die Herstellung von Phenol wird großtechnisch aus Benzen, Sauerstoff ( $O_2$ ) und Prop-1-en unter Schwefelsäurekatalyse in einem Verfahren mit dem Namen „Hock'sche Phenolsynthese“ durchgeführt. Weiteres Produkt dieses Verfahrens ist Propan-2-on (Kapitel 2.9.2.). Weite Verwendung findet Phenol bei der Herstellung verschiedener Produkte wie Farbstoffe, Kunststoffe, Leime oder Pharmazeutika. In verdünnter Lösung wird es darüber hinaus als Desinfektionsmittel verwendet.

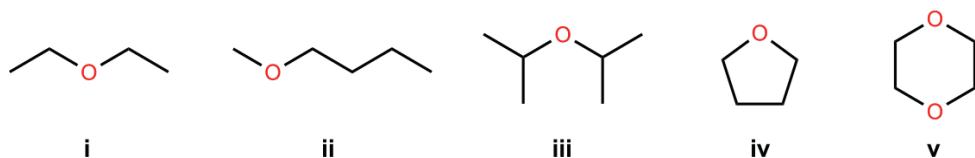
Neben Phenol, das eine Hydroxygruppe trägt, gibt es zwei- und dreiwertige Phenole mit entsprechender Anzahl an Hydroxygruppen, die Dihydroxybenzene und Trihydroxybenzene. Die drei möglichen Dihydroxybenzene Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon sowie die Trihydroxybenzene Pyrogallol und Phlorglucin sind in der Abbildung 2.29. gezeigt. Brenzkatechin und Hydrochinon wirken reduzierend und werden als Reduktionsmittel eingesetzt.



**Abbildung 2.29.** Strukturen von Brenzkatechin (i), Resorcin (ii), Hydrochinon (iii), Pyrogallol (iv) und Phlorglucin (v).

## 2.7. Ether

Ether sind Verbindungen in denen zwei Alkyl- oder Arylgruppen über ein Sauerstoffatom verbunden sind. Bei der Benennung der Verbindungen wird die Endung „-ether“ an das Ende des Namens gestellt. Die organischen Reste werden davor nach den Regeln für Alkane oder Aromaten benannt und tragen jeweils die Endung „-yl-“. Sind die beiden organischen Molekülteile gleich, wird die Vorsilbe „Di-“ eingesetzt. Cyclische Ether beinhalten das Sauerstoffatom als Teil einer ringförmigen Verbindung. Einige Beispiele sind in der Abbildung 2.30. gezeigt.



**Abbildung 2.30.** Strukturen von Diethylether (i), *n*-Butylmethylether (ii), Diisopropylether (iii), Tetrahydrofuran (iv) und 1,4-Dioxan (v).

Ether können durch eine nukleophile Substitution ( $S_N$ ) hergestellt werden. Hierbei greift ein Alkoholat-anion an ein Halogenalkan an, wobei das Halogenatom als Halogenid austritt und vom Alkoholat die Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff gebildet wird (Abbildung 2.31.). Das Alkoholat wird dabei durch Deprotonierung eines entsprechenden Alkohols erzeugt. Alternativ können Ether auch durch Additionsreaktionen eines Alkohols an ein Alken hergestellt werden.



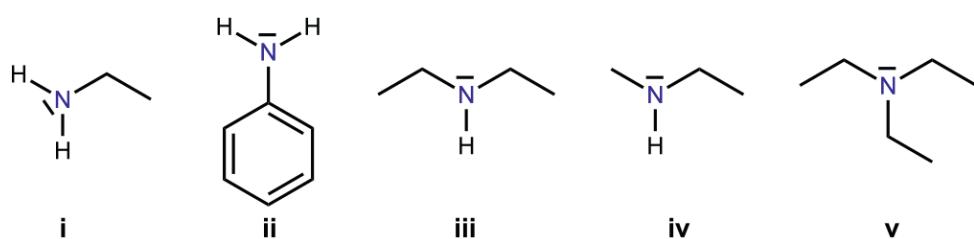
**Abbildung 2.31.** Synthese eines Diethylethers aus Ethanol und Bromethan durch eine  $S_N$ -Reaktion.

Da Ether relativ reaktionsträge sind, werden sie als Lösungsmittel und als Extraktionsmittel verwendet. Dabei nutzt man die niedrigen Siedetemperaturen niedermolekularer Ether, um diese destillativ einfach abtrennen zu können. Problematisch ist dabei, dass Etherdämpfe leicht entflammbar sind und mit dem Sauerstoff ( $O_2$ ) der Luft explosive Gemische bilden. Ebenso können viele Ether unter Lichteinwirkung mit molekularem Sauerstoff ( $O_2$ ) Ether-peroxide bilden, die in konzentrierter Form hochexplosiv sind.



## 2.8. Amine

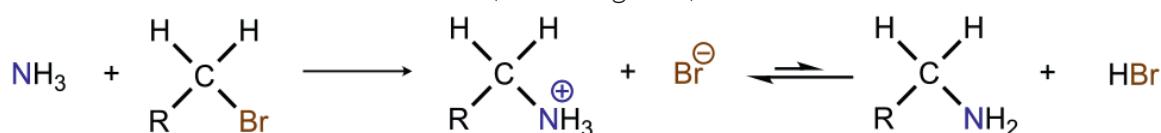
Amine sind stickstoffhaltige organische Verbindungen, in denen der Stickstoff mit einer negativen Oxidationszahl vorliegt. Diese leiten sich vom Ammoniak ( $NH_3$ ) ab, wobei die Wasserstoffatome durch Alkygruppen (oder Arylgruppen) ersetzt sind. Die Benennung der Amine erfolgt durch den Endung „-amin“. Wie bei den Ethern werden die organischen Reste davor nach den Regeln für Alkane oder Aromaten benannt und tragen jeweils die Endung „-yl-“. Primäre Amine tragen dabei einen Alkylrest, sekundäre und tertiäre Amine, zwei, bzw. drei Alkylreste. In Abbildung 2.32. sind beispielhaft einige Amine gezeigt.



**Abbildung 2.32.** Ethylamin (i) und Phenylamin (Anilin) (ii) sind primäre Amine, Diethylamin (iii) und Ethylmethylamin (iv) sind sekundäre Amine und Triethylamin (v) ist ein tertiäres Amin.

Amine besitzen am Stickstoff ein freies Elektronenpaar, wodurch sie, vergleichbar dem Ammoniak ( $NH_3$ ), als Basen oder Elektrophile reagieren. So findet bei einem im Wasser gelösten Amin eine Protonierung des Stickstoffatoms statt, wobei sich das entsprechende Ammoniumsalz bildet. Das dabei weiterhin gebildete  $OH^-$ -Ion erklärt das basische Verhalten von Aminen in wässrigen Lösungen.

Amine können ähnlich den Ethern durch nukleophile Substitutionen hergestellt werden. In diesem Fall greift ein primäres oder sekundäres Amin, bzw. Ammoniak an ein Halogenalkan an, wobei das Halogenatom als Halogenid austritt und vom Stickstoffatom die Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gebildet wird. Das entstehende Ammoniumsalz und das Halogenid stehen dabei im Gleichgewicht mit dem korrespondierendem freien Amin und der Säure (Abbildung 2.33.).



**Abbildung 2.33.** Synthese eines primären Amins aus Ammoniak und einem Bromalkan durch eine  $S_N$ -Reaktion.

Verwendung finden Amine meist als Zwischenprodukte bei industriellen Herstellungsprozessen. Dabei ist Anilin (Abbildung 2.32.) ein wichtiges Zwischenprodukt, das zur Herstellung von Farbstoffen benutzt wird. Viele biologisch aktive Verbindungen enthalten Stickstoff (z.B. Alkaloide, DNA, etc.) und sind Amine. Daher finden Amine breite Anwendung in Pharmazeutika und im Pflanzenschutz.



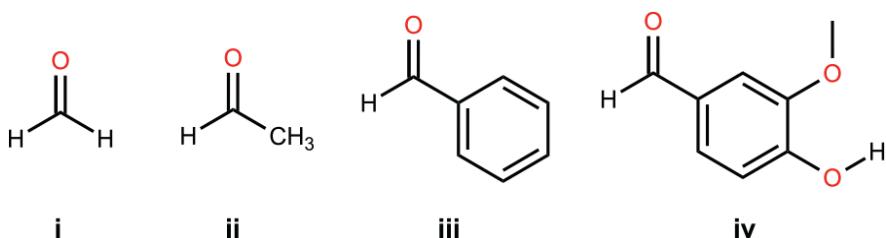
*Amine sind Derivate des Ammoniaks ( $NH_3$ ), bei denen ein, zwei oder drei Wasserstoffatome durch Alkyl- oder Arylgruppen substituiert sind.*



## 2.9. Carbonylverbindungen

### 2.9.1. Aldehyde

In Aldehyden trägt ein endständiges  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom ein  $sp^2$ -hybridisiertes Sauerstoffatom, das durch eine Doppelbindung gebunden ist, sowie ein Wasserstoffatom, das durch eine Einfachbindung gebunden ist. Die Struktur leitet sich von einem primären Alkohol ab, der (formal) oxidiert worden ist. Diese Oxidation wird auch als Dehydrierung ((formale) Abspaltung von Wasserstoff) bezeichnet. Daher leitet sich der Name „Aldehyd“ von „Alcoholus dehydrogenatus“ ab. Die Benennung der Verbindungen unterscheidet sich zwischen aliphatischen und aromatischen Aldehyden. Aliphatische Aldehyde werden durch die Endung „-al“ benannt, wobei für die Benennung des Kohlenstoffgerüstes die Regeln zur Benennung der Alkane (Kapitel 2.2.1.) herangezogen wird. Aromatische Aldehyde, die sich vom Benzene ableiten, tragen den Namen Benzaldehyd, wobei für allfällige weitere Substituenten die Regeln bei der Benennung von Benzenen herangezogen werden. Einige bekannte Aldehyde sind zusammen mit ihren Trivialnamen in Abbildung 2.34. gezeigt.



**Abbildung 2.34.** Methanal (Formaldehyd) (i) und Ethanal (Acetaldehyd) (ii) sind die kleinsten Vertreter der aliphatischen Aldehyde. Benzaldehyd (iii) und der in der Natur vorkommende Aromastoff 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin) (iv) sind aromatische Aldehyde.

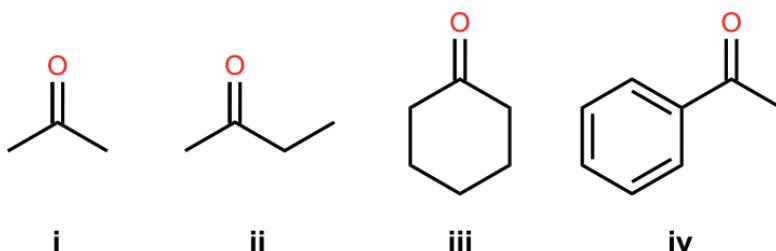
Bei Aldehyden gehört, im Gegensatz zu Aminen und Alkoholen, das Kohlenstoffatom formal zur funktionellen Gruppe. Durch die hohe Elektronegativität des Sauerstoffatoms zieht dieses die Elektronen zu sich und wird partiell negativ geladen. Das Kohlenstoffatom wird entsprechend partiell positiv geladen. Nukleophile Reagenzien können somit am  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom eines Aldehyds gut angreifen, womit dieser für nukleophile Additionsreaktionen zur Verfügung steht. Weiterhin besitzen Aldehyde eine reduzierende Wirkung, wobei sie selber zu den entsprechenden Carbonsäuren (Kapitel 2.10.1.) oxidiert werden.

Im Labor werden Aldehyde durch milde, selektiv wirkende Oxidationsmittel aus den entsprechenden primären Alkoholen hergestellt. Großtechnisch gewinnt man Methanal durch eine Oxidationsreaktion aus Methanol sowie Ethanal durch Oxidation von Ethen. Eine Möglichkeit zur Herstellung von Propanal ist die Umsetzung von Ethen mit CO und  $H_2$ .

Technische Verwendung findet Methanal bei der Herstellung von Polymeren (Phenoplasten), während Ethanal zur Synthese von Essigsäure, Butadien und Propenal eingesetzt wird. In der Synthese komplexerer organischer Verbindungen, zum Beispiel von Pflanzenschutzmitteln oder pharmazeutischen Wirkstoffen, finden Aldehyde durch ihre Reaktivität ebenso eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen.

### 2.9.2. Ketone

In einem Keton trägt ein Kohlenstoffatom ein Sauerstoffatom, das durch eine Doppelbindung gebunden ist, sowie zwei Alkyl- bzw. Arylreste. Ketone werden durch die Endung „-on“ benannt und werden daher systematisch auch als Alkanone bezeichnet. Eine Benennungsmöglichkeit des gesamten Moleküls basiert auf der Namensgebung nach der Kohlenstoffkette, die die C=O-Gruppe enthält und wobei die Position des doppelt gebundenen Sauerstoffatoms angegeben wird. Ein Beispiel ist Butan-2-on. Eine andere Benennungsmöglichkeit ist, ähnlich der Namensgebung bei Ethern, die Nutzung der Endung „-keton“ am Ende des Namens, wobei die organischen Reste davor nach den Regeln für Alkane oder Aromaten benannt werden und jeweils die Endung „-yl-“ tragen. Das Butan-2-on trägt folglich auch den Namen Ethylmethylketon. In Abbildung 2.35. sind einige typische Ketone gezeigt.



**Abbildung 2.35.** Propan-2-on (Dimethylketon, Aceton) (i), Butan-2-on (Ethylmethylketon) (ii), Cyclohexanon (iii) und Methylphenylketon (Acetophenon) (iv).

Die strukturelle Ähnlichkeit von Ketonen und Aldehyden führt zu in weiten Teilen vergleichbarem chemischen Reaktionsverhalten. So können auch an Ketonen nukleophile Additionen durchgeführt werden. Jedoch können Ketone nicht einfach oxidiert werden, womit sie, im Gegensatz zu Aldehyden, keine reduzierende Eigenschaften besitzen.

Im Labormaßstab gewinnt man Ketone häufig durch Oxidation von sekundären Alkoholen. Großtechnisch wird vor allem Aceton (Propan-2-on) hergestellt. Dies geschieht zum einen in der „Hock’schen Phenolsynthese“ (Kapitel 2.6.6.). Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Aceton ist die Addition von  $H_2O$  an Prop-1-en zum Propan-2-ol und nachfolgende Oxidation zum Aceton. Anwendung findet Aceton insbesondere als Lösungsmittel bei industriellen Synthesen und Prozessen. Es ist darüber hinaus Lösungsmittel in einigen Klebstoffen und wird zur Entfernung von Nagellack verwendet.

In der Natur treten Keto-funktionen in einigen Naturstoffen auf. Hierbei sei neben Campher auch beispielhaft das 4-(4'-Hydroxyphenyl)-butan-2-on genannt, dass einer der charakteristischen Geschmacksstoffe im Himbeeraroma ist (Abbildung 2.36.).

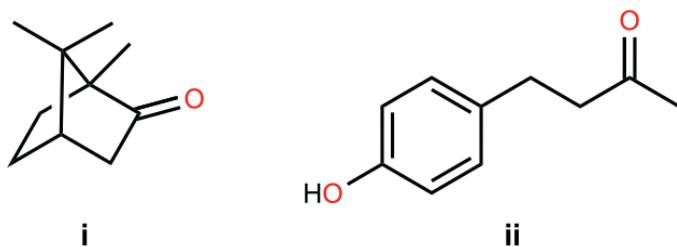


Abbildung 2.36. Campher (i) und 4-(4'-Hydroxyphenyl)-butan-2-on (ii).



Zu den Carbonylverbindungen gehören die Aldehyde und die Ketone. Die Carbonylgruppe zeichnet sich durch eine Polarisierung aus, die eine negative Teilladung am Sauerstoffatom und eine positive Teilladung am Kohlenstoffatom erzeugt.



## 2.10. Carbonsäuren und Carbonsäurederivate

### 2.10.1. Carbonsäuren

Carbonsäuren beinhalten eine Carboxygruppe. In dieser Gruppe trägt ein  $sp^2$ -hybridisiertes Kohlenstoffatom zum einen ein  $sp^2$ -hybridisiertes Sauerstoffatom, das durch eine Doppelbindung gebunden ist, zum anderen eine Hydroxygruppe. Die verbleibende Bindung des Kohlenstoffatoms kann einen Wasserstoff (Methansäure), einen Alkylrest (aliphatische Carbonsäuren) oder einen Arylrest (aromatische Carbonsäuren) tragen (Abbildung 2.37.). Die Carboxygruppe ist dabei als höchstoxidierte Gruppe in einem Molekül namengebend und führt zu der Benennung als Carbonsäure. Das Kohlenstoffatom der Carboxygruppe trägt somit hinsichtlich der Nummerierung innerhalb der Kohlenstoffketten die Nummer 1. Neben Monocarbonsäuren, die eine Carboxygruppe beinhalten, gibt es weiterhin mehrwertige Carbonsäuren, zum Beispiel Di- oder Tricarbonsäuren mit entsprechender Anzahl Carboxygruppen.

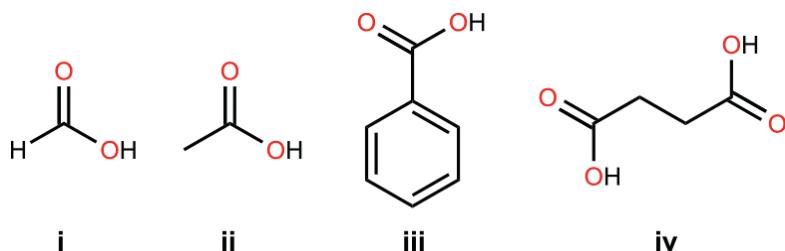


Abbildung 2.37. Methansäure (Ameisensäure) (i) und Ethansäure (Essigsäure) (ii) sind die beiden kleinsten Vertreter der aliphatischen Carbonsäuren; Benzoësäure (iii) ist ein Vertreter der aromatischen Carbonsäuren sowie Butan-1,4-disäure (Bernsteinsäure) (iv) ein Vertreter der Dicarbonsäuren.

Die Struktur der Carboxygruppe ist für den sauren Charakter der Carbonsäure verantwortlich, da sie in wässrigen Lösungen relativ leicht dissoziiert und ein Proton abgibt (Abbildung 2.38.). Das dabei resultierende Anion ist mesomeriestabilisiert und wird Carboxylat genannt. Dementsprechend werden die Salze der Carbonsäuren mit der Endung „-at“ gekennzeichnet. So trägt zum Beispiel das Anion der Ethansäure (Essigsäure) den Namen Acetat. Der Dissoziationsgrad der Carbonsäuren ist relativ gering, sodass diese schwache Säuren sind. Die Säurestärke wird durch die elektronischen Effekte des jeweiligen Substituenten bestimmt. Zieht dieser durch einen induktiven Effekt Elektronen aus der Carboxygruppe ab,

wird die Dissoziation des Protons begünstigt und die Säure hat einen vergleichsweise niedrigen  $pK_s$  Wert. Wird hingegen durch einen induktiven Effekt des Substituenten die Elektronendichte in der Carboxygruppe erhöht, steigt der  $pK_s$  Wert (Kapitel 1.3.2.).

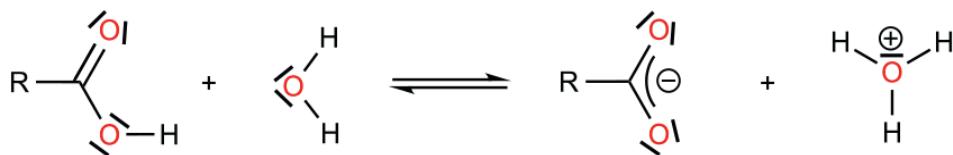


Abbildung 2.38. Dissoziation (Protolyse) einer Carbonsäure in Wasser.

Bei gesättigten Carbonsäuren (Alkansäuren) setzt sich der Name aus dem des entsprechenden Alkans (inkl. des C-Atoms aus der Carboxygruppe) und der Endung „-säure“ zusammen. So werden die Verbindungen als Methansäure, Ethansäure, Propansäure, etc. bezeichnet. Die Herstellung kurzkettiger Alkansäuren gelingt durch die Oxidation der entsprechenden Alkohole oder Alkanole. Methansäure (Ameisensäure) wird technisch weiterhin durch Reaktion von Kohlenmonoxid (CO) mit Natriumhydroxid hergestellt. Historisch wurde Methansäure durch trockene Destillation von Ameisen gewonnen, worauf auch die Trivialnamen Ameisensäure und Formiat (Formica, lat. (Ameise)) zurückgehen. Eine Besonderheit der Ameisensäure in der Gruppe der Alkansäuren ist ihre Oxidierbarkeit zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , die auf die in ihrem Molekül formal vorhandene Aldehydgruppe zurückzuführen ist (Abbildung 2.39.).

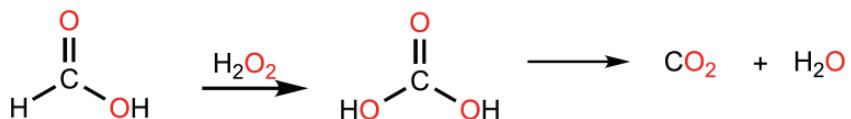
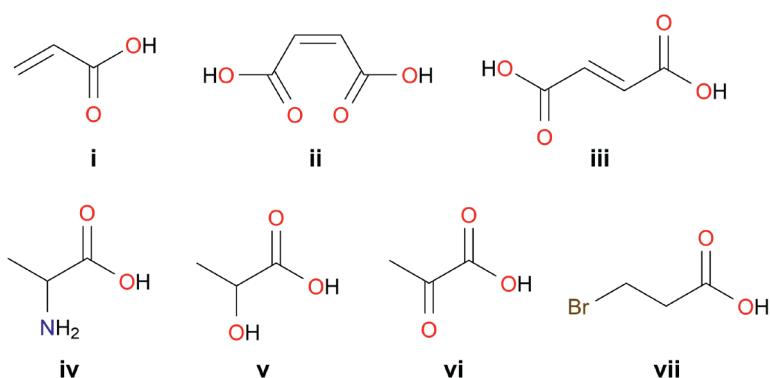


Abbildung 2.39. Aldehyd- und Carboxygruppe in Ameisensäure sowie Oxidation zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

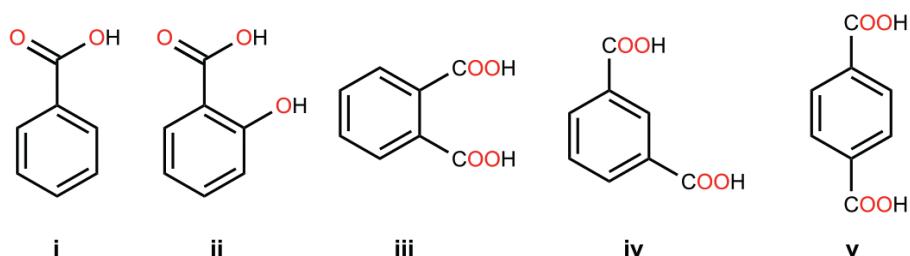
Ethansäure (Essigsäure) tritt als Stoffwechselprodukt in einer Vielzahl biochemischer Reaktionen auf. Diese nutzt man bei der biotechnologischen Herstellung von Essigsäure durch enzymkatalysierte Oxidation von Ethanol. Eines der so hergestellten Produkte ist Speiseessig, bei dem es sich um eine ca. 5%ige bis 8%ige wässrige Lösung von Essigsäure handelt. Ameisensäure und Essigsäure werden darüber hinaus als Konservierungsmittel für Lebensmittel eingesetzt. Höhermolekulare, langkettige Carbonsäuren, sogenannte Fettsäuren, werden hingegen vornehmlich durch die Carbonsäureesterhydrolyse von Fetten gewonnen (Kapitel 2.10.2. und 2.11.2.).

Als Vertreter der aliphatischen ungesättigten Carbonsäuren (Alkensäuren) sei hier die Prop-2-ensäure (Acrylsäure) genannt, die zu einer glasartigen klaren Masse polymerisiert. Weitere Alkensäuren sind die beiden *Z*- und *E*-Isomere der But-2-encarbon-1,4-disäure, die die Trivialnamen Maleinsäure und Fumarsäure tragen. Trägt der Alkylrest einer aliphatischen Carbonsäure weitere funktionelle Gruppen, so werden diese Verbindungen als substituierte Carbonsäure bezeichnet. Beispiele sind in Abbildung 2.40. gezeigt. 2-Aminopropansäure ist hierbei die Aminosäure Alanin (Kapitel 2.11.3.). 2-Hydroxypropansäure trägt auch den Trivialnamen Milchsäure und entsteht beim enzymatischen Abbau von Kohlenhydraten durch Milchsäurebakterien. Die dabei stattfindende Milchsäuregärung findet bei der Herstellung von Joghurt und von Sauerkraut statt. Ein weiterer Vertreter der substituierten Carbonsäuren ist die 2-Oxopropansäure (Brenztraubensäure), die ein wichtiges Intermediat bei vielen biochemischen Prozessen ist. Halogencarbonsäuren, wie die 3-Brompropansäure, werden dagegen vornehmlich in chemischen Synthesen eingesetzt.

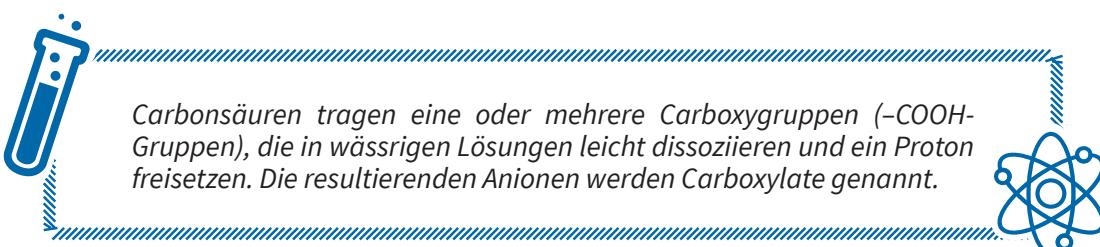


**Abbildung 2.40.** Prop-2-ensäure (Acrylsäure) (i), Maleinsäure (ii), Fumarsäure (iii), 2-Aminopropansäure (iv), 2-Hydroxypropansäure (v), 2-Oxopropansäure (Brenztraubensäure) (vi) und 3-Brompropansäure (vii).

In aromatischen Carbonsäuren ist die Carboxygruppe an einem aromatischen Ring gebunden. Weiterhin werden auch aromatische Ringe, an die mehr als eine Carboxygruppe gebunden sind, als solche bezeichnet. Einfachster Vertreter ist die Benzoesäure. Diese ist ein Naturstoff (2.11.) und kommt sowohl in vielen tropischen Pflanzenharzen, als auch in vielen in Europa heimischen Beerenfrüchten vor. Technisch kann man Benzoesäure durch Oxidation von Toluol durch  $\text{KMnO}_4$  gewinnen. Eingesetzt wird Benzoesäure vor allem als Konservierungsmittel für Lebensmittel. Weitere Vertreter aromatischer Carbonsäuren sind die *ortho*-Hydroxybenzoesäure (Salicylsäure), die in der Weidenrinde vorkommt und Ausgangsstoff für Pharmazeutika, insbesondere Schmerzmittel, ist. Die drei isomeren Benzendifcarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure, die vornehmlich bei der Herstellung von Kunststoffen Verwendung finden. In Abbildung 2.41. sind einige aromatische Carbonsäuren dargestellt.



**Abbildung 2.41.** Benzoesäure (i), Salicylsäure (ii), Phthalsäure (iii), Isophthalsäure (iv) und Terephthalsäure (v).

Carbonsäuren tragen eine oder mehrere Carboxygruppen ( $-\text{COOH}$ -Gruppen), die in wässrigen Lösungen leicht dissoziieren und ein Proton freisetzen. Die resultierenden Anionen werden Carboxylate genannt.

## 2.10.2. Carbonsäureesterbildung und Carbonsäureesterhydrolyse

Carbonsäuren können in einer sauer katalysierten Esterbildung mit einem Alkohol zu einem Carbonsäureester umgesetzt werden (Veresterung). Dies ist eine sowohl in der Natur, als auch in technischen Prozessen häufig genutzte Reaktion.

Hierbei wird, wie in Abbildung 2.42. gezeigt, die C=O-Gruppe der Carboxyfunktion protoniert und bildet mit den Elektronen der Doppelbindung eine OH-Gruppe, wobei der Kohlenstoff der Carboxygruppe eine positive Ladung erhält. An diese greift der elektronenreiche Sauerstoff des Alkohols nucleophil an und es kommt zur Ausbildung einer C-O-Bindung. Die positive Ladung ist somit am Sauerstoff des zuvor angreifenden Alkohols lokalisiert. In der Folge wird die Hydroxylgruppe als OH<sup>-</sup>-Gruppe abgespalten und bildet mit dem Proton des Alkohols ein Molekül Wasser. Dadurch wird die positive Ladung wiederum am Kohlenstoff lokalisiert. Abschließend wird von der verbliebenen Hydroxylgruppe das Proton abgespalten und dadurch die C=O-Doppelbindung wieder ausgebildet. Unter den sauren Bedingungen sind alle Schritte der Reaktion reversibel (umkehrbar), womit sich ein Gleichgewicht zwischen Carbonsäure und Alkohol auf der einen Seite sowie Carbonsäureester und Wasser auf der anderen Seite ergibt.

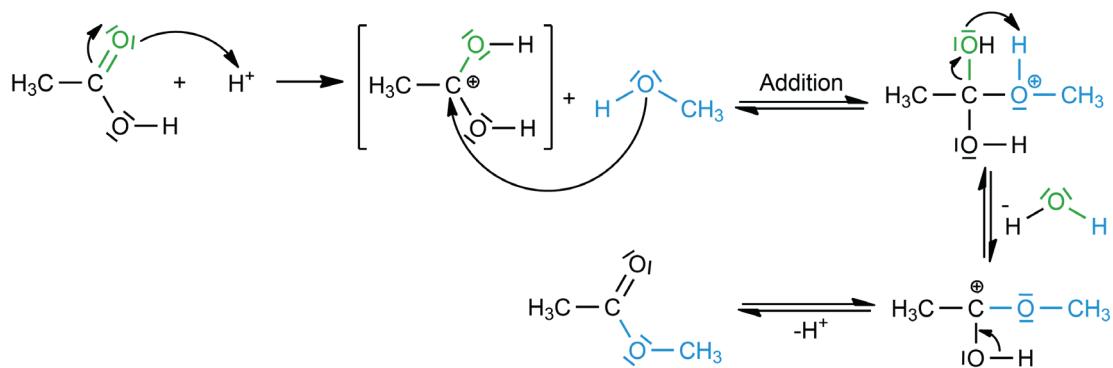


Abbildung 2.42. Mechanismus der Carbonsäureesterbildung in saurer Umgebung.

In alkalischer Umgebung findet im Gegensatz zur Esterbildung nur die Esterhydrolyse statt. Hierbei greift ein OH<sup>-</sup>-Ion nukleophil an den positivierten Kohlenstoff der Carboxygruppe an, wobei die negative Ladung wiederum der Sauerstoff der vorherigen C=O-Gruppe durch ein Elektronenpaar übernimmt. Im nächsten Schritt wird die Doppelbindung wieder ausgebildet und der Alkohol als Alkoholat abgespalten. Dieses ist deutlich basischer als das Carboxylat und zieht somit das Proton zu sich. Am resultierenden Carboxylat findet auf Grund der negativen Ladung kein Angriff des Alkohols mehr statt, weswegen dieser Schritt nicht reversibel ist und es somit nicht wieder zu einer Rückreaktion kommt (Abbildung 2.43.).

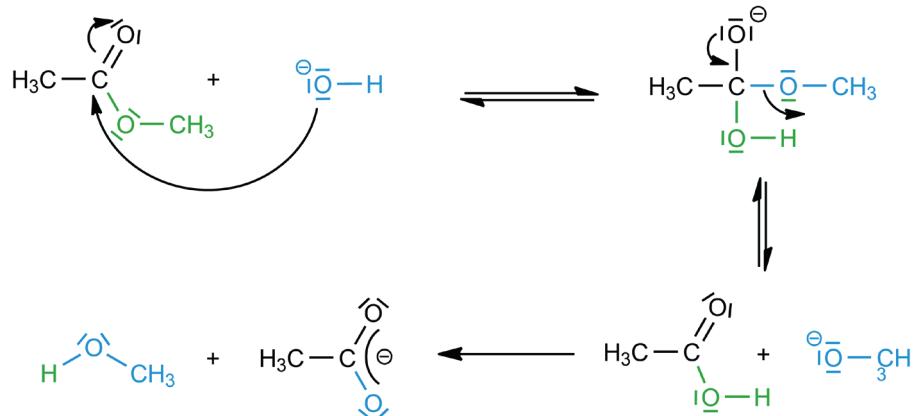
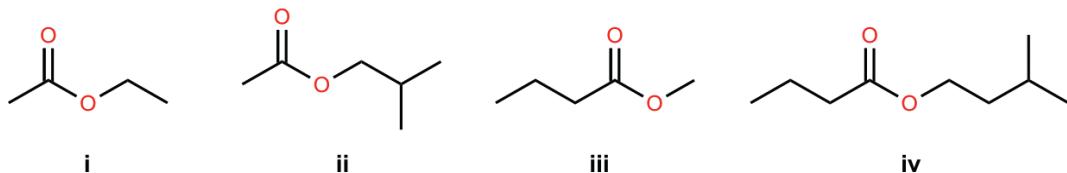


Abbildung 2.43. Mechanismus der Carbonsäureesterhydrolyse in basischer Umgebung.

### 2.10.3. Carbonsäureester

Die Ester, die aus niedermolekularer Säuren und Alkoholen hergestellt werden können, sind klare Flüssigkeiten mit niedrigen Siedepunkten. Diese sind brennbar und haben einen charakteristischen Geruch. Sie werden als Lösungsmittel für Reaktionen und Extraktionen eingesetzt. Am häufigsten findet dabei der Essigsäureethylester Verwendung. Charakteristische Gerüche haben zum Beispiel der Essigsäureisobutylester (Bananenaroma) der Butansäuremethylester (Apfelaroma) und der Butansäureisopentylester (Ananasaroma) (Abbildung 2.44.). Diese kommen, wie auch Ester von höhermolekularen Verbindungen (Kapitel 2.11.2.), in der Natur vor.



**Abbildung 2.44.** Essigsäureethylester (i), Essigsäureisobutylester (ii), Butansäuremethylester (iii) und Butansäureisopentylester (iv).

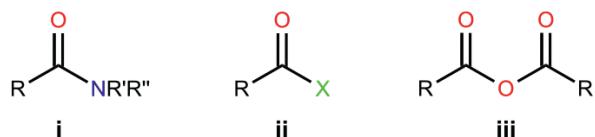


*Carbonsäurederivate leiten sich von den Carbonsäuren ab und können aus diesen hergestellt werden. Ein Carbonsäureester gehört zu den Carbonsäurederivaten und wird in einer Esterbildung (Veresterung) aus einer Carbonsäure und einem Alkohol oder Phenol hergestellt.*



### 2.10.4. Weitere Carbonsäurederivate

Neben den Carbonsäureestern gehören zu den Carbonsäurederivaten auch die Carbonsäureamide, die Carbonsäurehalogenide und die Carbonsäureanhydride. Die Carbonsäureamide kommen in Peptiden und Proteinen weit verbreitet in der belebten Natur vor. Auch Carbonsäureanhydride treten in der belebten Natur auf. Carbonsäurehalogenide sind hingegen in der synthetischen Chemie eingesetzte Zwischenprodukte (Abbildung 2.45.).



**Abbildung 2.45.** Allgemeine Strukturen von Carbonsäureamiden (i), Carbonsäurehalogeniden ( $X = Cl, Br$ ) (ii) und Carbonsäureanhydriden (iii).

## 2.11. Naturstoffe

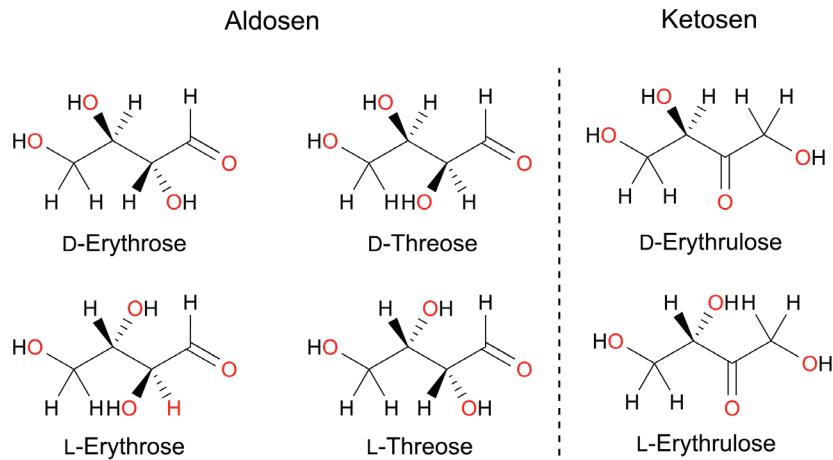
Naturstoffe sind organische Verbindungen, die in der belebten Natur von Organismen hergestellt werden und die für den jeweiligen Organismus wichtige Funktionen übernehmen. Als Naturstoffe werden dabei Reinstoffe oder Stoffgemische mit definierter Struktur bezeichnet. Man unterscheidet zwischen primären und sekundären Naturstoffen. Primäre Naturstoffe benötigt der Organismus für den Erhalt seiner Lebensfunktionen und für das Wachstum. Sekundäre Naturstoffe sind hingegen nicht essentiell für den Lebenserhalt des Organismus, übernehmen aber eine Vielzahl biologischer Aufgaben, die bislang nur zum Teil erforscht sind.

Die unterschiedlichen Naturstoffe umfassen dabei eine große Zahl sehr unterschiedlicher chemischer Stoffklassen. Beispielhaft seien hier Aminosäuren, Peptide, Proteine, Kohlenhydrate, Lipide (Fette), isoprenoide Verbindungen (Terpene, Steroide) sowie Alkaloide als unterschiedliche Stoffklassen genannt. Im Folgenden soll jeweils kurz auf wenige wichtige Vertreter der Kohlenhydrate, der Fette und der Aminosäuren eingegangen werden.

### 2.11.1. Kohlenhydrate

Kohlenhydrate (Saccharide) sind Polyhydroxycarbonylverbindungen mit der allgemeinen Summenformel  $C_n(H_2O)_m$ . Sie werden in Monosaccharide, Oligosaccharide und Polysaccharide unterteilt. Monosaccharide und Oligosaccharide werden auch als Zucker bezeichnet.

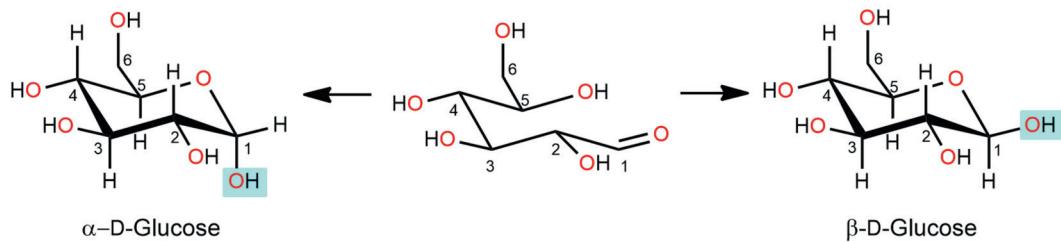
Monosaccharide bestehen in fast allen Fällen aus einer linearen Kohlenstoffkette mit drei bis sieben Kohlenstoffatomen. Diese trägt eine Keto- oder Aldehydgruppe sowie mehrere Hydroxygruppen. Je nach Länge der Kohlenstoffkette unterscheidet man nach Triosen, Tetrosen, Pentosen, Hexosen und Heptosen. Ist eine Aldehydfunktion in der Struktur vorhanden, so gehört die Verbindung zur Gruppe der Aldosen. Liegt hingegen eine Ketogruppe (in der Regel am  $C_2$ -Atom) vor, so gehört die Verbindung zu den Ketosen. Weiterhin ist in der Kette jedes Kohlenstoffatom, das einen sekundären Alkohol trägt, ein chirales Zentrum, da es jeweils Bindungen zu vier unterschiedlichen Substituenten aufweist. Folglich bilden Kohlenhydrate derselben Summenformel eine Vielzahl von möglichen Stereoisomeren und Funktionsisomeren. Alle diese isomeren Verbindungen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften. Jeweils zwei dieser Verbindungen sind zueinander spiegelbildlich und stellen somit Enantiomere dar. Diese werden, nach einer nach Emil Fischer benannten und an dieser Stelle nicht weiter dargestellten Nomenklatur, in eine D-Reihe und eine L-Reihe eingeteilt. In Abbildung 2.46. sind die möglichen Isomere der Tetrosen  $C_4H_8O_4$  mit den jeweiligen Namen dargestellt.



**Abbildung 2.46.** Die sechs möglichen isomeren Tetrosen. Für die Bestimmung von Diatereomeren und Enantiomeren, siehe auch Abbildung 2.10.

Das wichtigste und am häufigsten in der Natur gebildete Monosaccharid ist die D-Glucose (Traubenzucker). Hierbei handelt es sich um eine Aldohexose, anhand derer die Halbacetalbildung, eine weitere Eigenschaft der Monosaccharide, dargestellt werden soll. Bei der Halbacetalbildung reagierte eine der Hydroxygruppen aus der Kohlenstoffkette mit dem Aldehyd. Dabei greift der Sauerstoff der Hydroxygruppe an den Carbonylkohlenstoff des Aldehyds an und bildet eine Bindung aus. Der zuvor  $sp^2$ -hybridisierte Carbonylkohlenstoff geht dabei in eine  $sp^3$ -Hybridisierung über und der Sauerstoff der Aldehydfunktion übernimmt ein Elektronenpaar der Doppelbindung sowie damit eine negative Ladung. Dem aus der Hydroxyfunktion stammenden Sauerstoff fehlt hingegen das Elektronenpaar, aus dem die neu gebildete C-O-Bindung gebildet wurde. Er trägt somit eine positive Ladung. Dieser Ladungsunterschied wird durch einen Protonentransfer ausgeglichen. Es resultiert eine funktionelle Gruppe, die Halbacetal genannt wird. (Bei Ketosen trägt sie den Namen Halbketal.)

Dadurch, dass das dabei gebildete  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatom, welches anomerer Kohlenstoff genannt wird, asymmetrisch ist, können sich hier zwei zueinander diastereomere Formen bilden. Diese werden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomere genannt. Da die Halbacetalbildung reversibel ist, stehen die Anomere in wässriger Lösung in einem Gleichgewicht. Im Falle der D-Glucose liegt bei Standardbedingungen ( $25^\circ\text{C}$ , 1,0 bar) zu ca. 36 % das  $\alpha$ -Anomer und zu ca. 64 % das  $\beta$ -Anomer der Pyranoseform (s. Abbildung 2.48.) vor, während die offenkettige Form nur zu unter 0,1 % vorhanden ist. In Abbildung 2.47. werden die Struktur und die Bildung der beiden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomere dargestellt.



**Abbildung 2.47.** Halbacetalbildung am Beispiel der D-Glucose.

Bei der Halbacetalbildung werden bevorzugt fünf- und sechsgliedrige Ringe ausgebildet, da diese eine vergleichsweise geringe Spannung aufweisen und somit energetisch günstig sind. Dies ist in Abbildung 2.48. für die Halbketalbildung der D-Fructose gezeigt, wobei jeweils die  $\beta$ -Anomere dargestellt sind. Die Verbindung mit dem sechsgliedrigen Ring trägt den Namen  $\beta$ -D-Fructopyranose. Die Namensgebung lehnt

sich am Pyran an, das auch ein sechsgliedriger Ring ist. Die Verbindung mit dem fünfgliedrigen Ring trägt den Namen  $\beta$ -D-Fructofuranose, wobei der Name hierbei von der fünfgliedrigen Ringstruktur des Furanos abgeleitet ist.

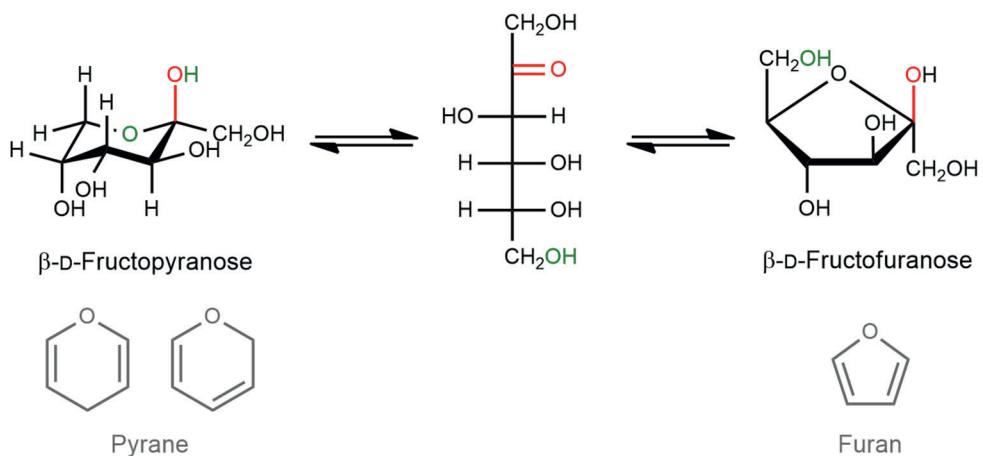


Abbildung 2.48. Bildung der  $\beta$ -D-Fructopyranose und der  $\beta$ -D-Fructofuranose.

Disaccharide bestehen aus zwei Monosacchariden, die miteinander in einer glycosidischen Bindung verknüpft sind. Bei der Bildung einer solchen Bindung reagiert die Halbacetalform eines Monosaccharids mit einer Hydroxygruppe eines zweiten Monosaccharids. Dabei greift der Sauerstoff der Hydroxygruppe an das anomere Kohlenstoffatom an und bildet eine Bindung aus, während das verbleibende Proton zur Hydroxygruppe am anomeren Kohlenstoff wandert und ein Molekül Wasser bildet. Die daraus resultierende funktionelle Gruppe nennt man ein Vollacetal (bzw. Vollketal im Fall einer Ketose) (Abbildung 2.49.).

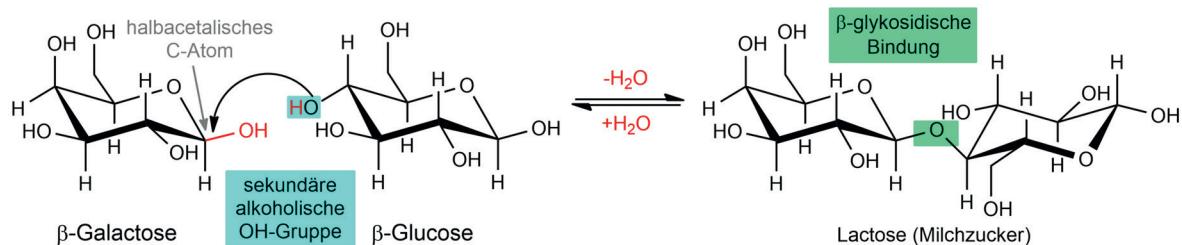


Abbildung 2.49. Bildung einer glycosidischen Bindung.

Je nachdem, ob der anomere Kohlenstoff des gebildeten Vollacetals (oder Vollketals) als  $\alpha$ -Anomer oder  $\beta$ -Anomer vorliegt, nennt man die Bindung  $\alpha$ -glycosidisch oder  $\beta$ -glycosidisch. In Abbildung 2.50. sind die drei häufigsten Disaccharide, Saccharose, Lactose und Maltose, gezeigt, wobei die anomere Form ( $\alpha$ - oder  $\beta$ -glycosidisch) sowie die Verknüpfungen zwischen den jeweiligen Positionen in den beiden Monosaccharideinheiten indiziert sind.

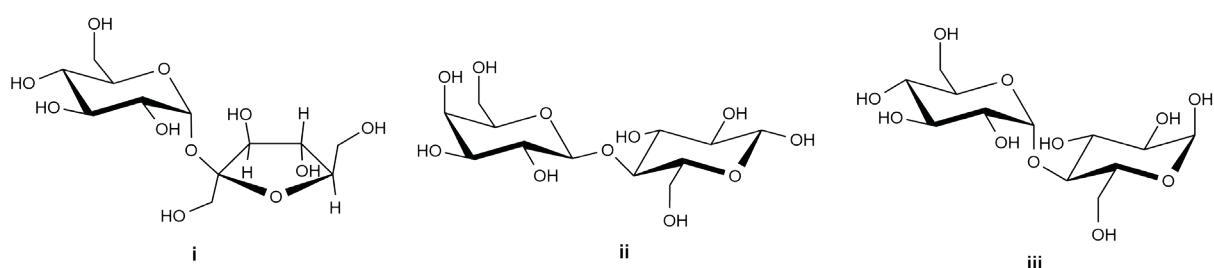


Abbildung 2.50. Saccharose (i), Lactose (ii) in der  $\beta$ -anomeren Form und Maltose (iii) in der  $\alpha$ -anomeren Form.

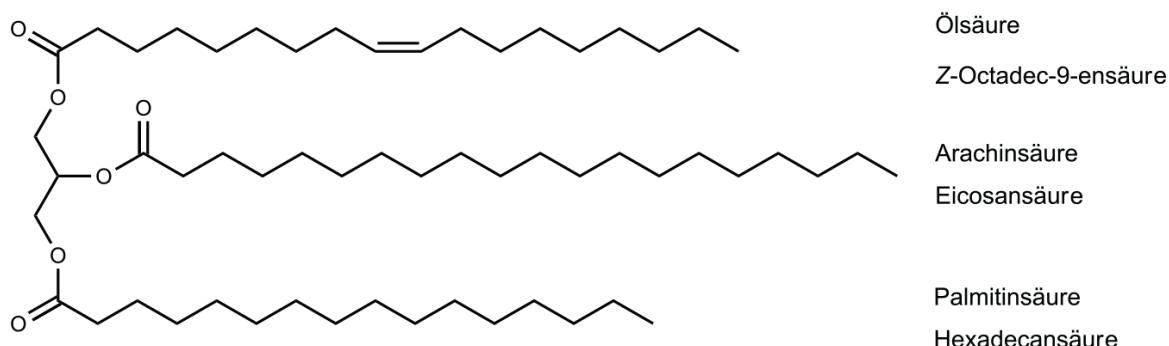
Bei Polysacchariden sind jeweils sehr viele Monosaccharide durch glycosidische Bindungen miteinander verknüpft. Somit handelt es sich dabei um makromolekulare Naturstoffe. Diese dienen den

Organismen in unterschiedlicher Weise. So können sie als Energiespeicher fungieren, stabilisierende Wirkungen - zum Beispiel in Zellwänden - übernehmen oder bei der Immunabwehr als Erkennungsmerkmale dienen. Die mengenmäßig am häufigsten gebildeten Polysaccharide bestehen aus D-Glucose und unterscheiden sich voneinander durch die glycosidischen Bindungen. Zwei wichtige Beispiele sind Cellulose und Amylose.

In Cellulose liegen  $\beta$ -glycosidische Bindungen vor, wobei die Verknüpfung immer von anomeren Kohlenstoff zur Hydroxygruppe der Position 4 in der nächsten Monosaccharideinheit geht. Die Cellulosemoleküle setzen sich dabei aus ca. 2000 bis 10.000 monomeren D-Glucosen zusammen und dienen Pflanzen als Gerüstbaustoff zur Stabilisierung der Zellwände. Dahingegen ist Amylose einer der Hauptbestandteile der Stärke. In Amylose liegen  $\alpha$ -glycosidische Bindungen vor, wobei die Verknüpfung, ähnlich wie in der Cellulose, zur Hydroxygruppe der Position 4 in der nächsten Monosaccharideinheit geht. Amylosemoleküle bestehen aus 200 bis 300 monomeren D-Glucosen und besitzen eine helixartige Struktur.

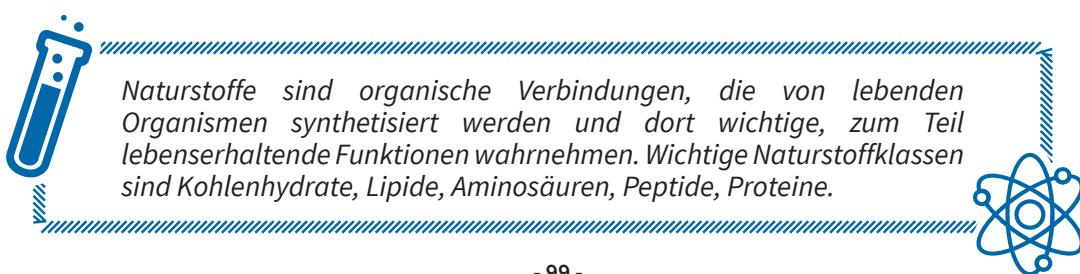
## 2.11.2. Fette

Fette sind Triester des Propan-1,2,3-triols (Glycerin), wobei drei langkettige, unverzweigte organische Säuren gebunden sind (Abbildung 2.51.). Diese haben den Namen Fettsäuren und bestehen aufgrund ihrer von  $C_2$ -Einheiten ausgehenden Biosynthese aus einer gradzahligen Anzahl Kohlenstoffatomen. In einem Fettmolekül können bis zu drei verschiedene Fettsäuren vorliegen. Aufgrund ihrer geringen Polarität sind Fette nicht in Wasser löslich.



**Abbildung 2.51.** Struktur eines Fettes.

Es gibt gesättigte Fettsäuren, die, abgesehen von der Carboxyfunktion, keine weiteren funktionellen Gruppen beinhalten und deren Kohlenstoffketten somit nur aussp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatomen besteht. Demgegenüber gibt es ungesättigte Fettsäuren, die eine oder mehrere Doppelbindungen beinhalten. Diese Doppelbindungen besitzen in Fettsäuren Z-Konfiguration und liegen als isolierte Doppelbindungen vor. Ihre Position wird, entgegen der vom höchstoxidierten Kohlenstoff der Carboxyfunktion ausgehenden Zählweise, vom Ende der Kohlenstoffkette ausgehend benannt. Das endständige Kohlenstoffatom der Kette bekommt, unabhängig von deren Länge, die Benennung  $\omega$ -Position. Von ihr ausgehend wird die Lage der Doppelbindungen benannt, die jeweils an jedem dritten Kohlenstoffatom lokalisiert sind und zum darauf nächst folgenden reichen. Anhand der Lage der ersten Doppelbindung werden die in Omega-3-Fettsäuren, Omega-6-Fettsäuren und Omega-9-Fettsäuren unterschieden (Abbildung 2.52.).



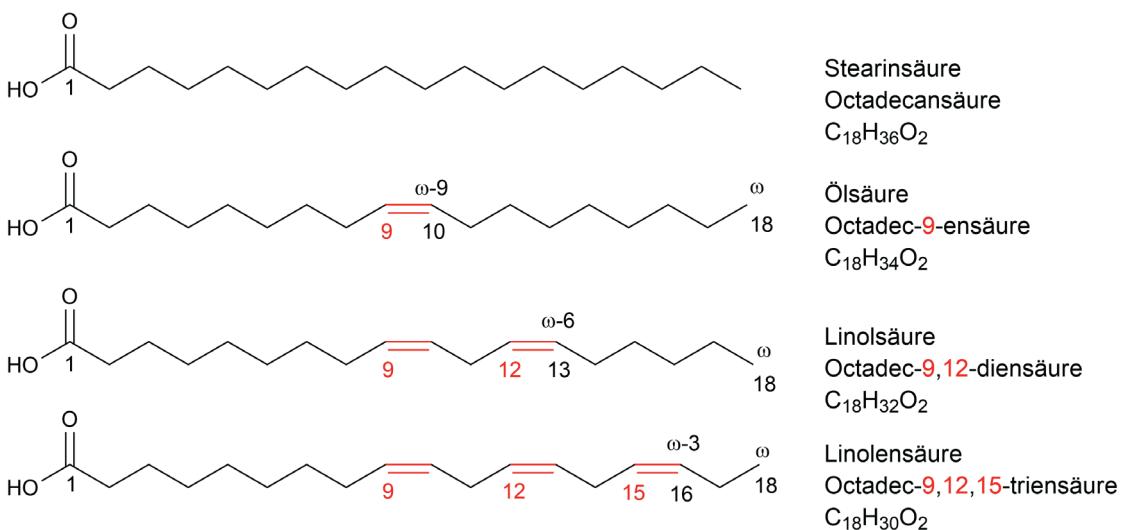


Abbildung 2.52. Strukturen unterschiedlicher  $C_{18}$ -Fettsäuren.

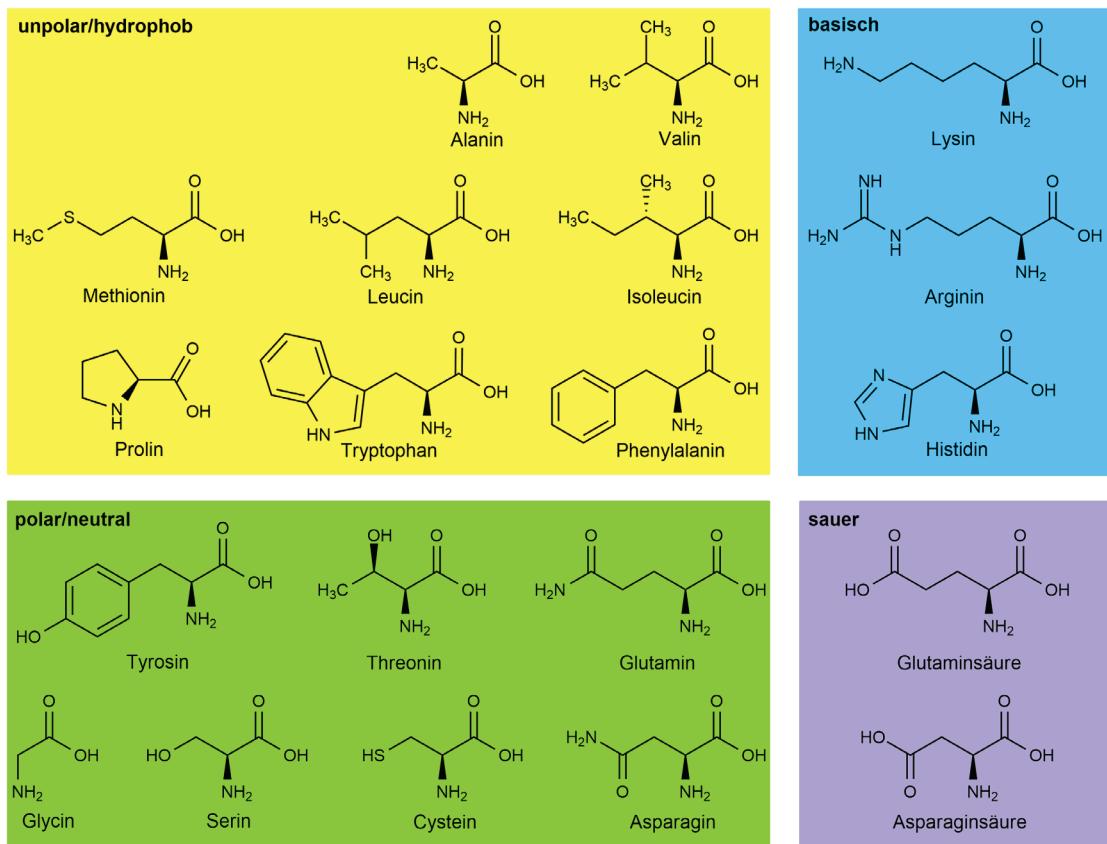
Fette findet man in der Natur in pflanzlichen und tierischen Zellen. Tierische Organismen legen dabei Fette zum Speichern von Energie an. Beim vollkommenen oxidativen Abbau einer Fettsäure werden ca.  $11.000 \text{ kJ mol}^{-1}$  freigesetzt. Neben der Nutzung von Fetten als Nahrungsmittel, sind aus diesen in der Vergangenheit auch Seifen hergestellt worden. Durch eine Carbonsäureesterhydrolyse (Kapitel 2.10.2.) der Fette werden die Carboxylate der Fettsäuren freigesetzt. Diese besitzen einen wasserlöslichen (hydrophilen) Teil (Carboxylat), der Kopf genannt wird und einen wasserunlöslichen (lipophilen) Teil (Kohlenstoffkette), der Schwanz genannt wird. In wässrigen Lösungen lagern sich die wasserunlöslichen (hydrophoben) Teile von vielen Carboxylaten der Fettsäuren an lipophile Schmutzpartikel, z.B. Fetttröpfchen, an, sodass jeweils die wasserlöslichen (hydrophilen) Teile eine Oberfläche herum bilden. Somit wird der Schmutzpartikel/Fetttröpfchen in der Lösung gehalten und setzt sich nicht mehr an der Oberfläche zu reinigender Stoffen an.

### 2.11.3. Aminosäuren

Aminosäuren sind bifunktionelle Moleküle, die eine Carboxygruppe und eine Aminogruppe beinhalten. Somit liegen zwei Funktionalitäten in einem Molekül vor, die unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Während die Carboxygruppe als Elektrophil reagieren kann, verhält sich die Aminogruppe als Nukleophil. Für Organismen sind vor allem die  $\alpha$ -Aminosäuren (2-Aminocarbonsäuren),  $\beta$ -Aminosäuren (3-Aminocarbonsäuren) und  $\gamma$ -Aminosäuren (4-Aminocarbonsäuren) von Bedeutung. Einige  $\beta$ - und  $\gamma$ -Aminosäuren übernehmen Aufgaben im Stoffwechsel. Von herausragender Bedeutung sind vor allem die  $\alpha$ -Aminosäuren. Der menschliche Organismus produziert 20 natürliche  $\alpha$ -Aminosäuren, von denen acht essentiell sind. Alle diese  $\alpha$ -Aminosäuren werden mit einem Trivialnamen bezeichnet (Abbildung 2.53.).

Mit Ausnahme der kleinsten Aminosäure Glycin besitzen alle  $\alpha$ -Aminosäuren mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom an der Position 2, das die Aminogruppe trägt. Drei der vier Reste an diesem Kohlenstoffatom sind immer die Carboxylgruppe, die Aminogruppe und das Wasserstoffatom. Die Unterscheidung liegt somit allein in der Struktur der weiteren Kette, die den vierten Rest darstellt und als Seitenkette bezeichnet wird. Die Konfiguration des asymmetrischen Kohlenstoffatoms wird historisch nach einer nach Emil Fischer benannten und an dieser Stelle nicht weiter dargestellten Nomenklatur in eine D-Reihe und eine L-Reihe eingeteilt. Alle im menschlichen Körper für den Aufbau von Proteinen genutzten Aminosäuren gehören der L-Reihe an.

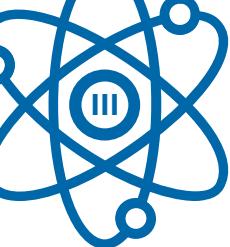
Hinsichtlich ihrer Eigenschaften werden die  $\alpha$ -Aminosäuren in vier Gruppen eingeteilt (Abbildung 2.53.). Unpolare Aminosäuren beinhalten Seitenketten, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Polare Aminosäuren tragen Seitenketten, die ein Heteroatom (O, S, oder N) beinhalten. Saure Aminosäuren haben in der Seitenkette eine zweite Carboxygruppe und basische Aminosäuren besitzen in der Seitenkette eine weitere Aminogruppe.



**Abbildung 2.53.** Die zwanzig natürlichen L-Aminosäuren, aus denen im menschlichen Körper Peptide und Proteine aufgebaut sind.

Aminosäuren haben in wässriger Lösung eine zwitterionische Struktur. Zum einen agieren sie als Brønsted-Base, wobei das Amin protoniert wird. Dem gegenüber können sie als Brønsted-Säure fungieren, wobei die Carboxyfunktion ein Proton abgibt. Somit liegen Aminosäuren, sowohl als Feststoff, als auch in Lösung teilweise in einer zwitterionischen Struktur vor, bei der der Stickstoff protoniert und die Carboxygruppe deprotoniert ist. In Lösungen wird der pH-Wert, bei dem die größtmögliche Konzentration an Zwitterionen vorliegt, isoelektrischer Punkt genannt. Dieser ist in Abhängigkeit der jeweiligen Seitenkette für alle Aminosäuren unterschiedlich.

Die Carboxygruppe einer Aminosäure kann mit der Aminofunktion einer weiteren Aminosäure eine Carbonsäureamidbindung ausbilden. Dies führt bei der Bildung mehrerer Amidfunktionen zwischen  $\alpha$ -Aminosäuren zu kettenförmigen Molekülen, die Oligopeptide (2 bis 9 Aminosäuren), Polypeptide (10 bis 100 Aminosäuren) und Proteine (über 100 Aminosäuren) genannt werden. Durch die Kombination verschiedener  $\alpha$ -Aminosäuren entsteht dabei eine enorm große Zahl unterschiedlicher Möglichkeiten der Zusammensetzung. Daraus resultierende Peptide und Proteine mit jeweils definierter Abfolge von  $\alpha$ -Aminosäuren haben in Organismen eine Vielzahl unterschiedlicher essentieller Aufgaben für die Lebensfunktionen.



Dieses Kapitel ist für interessierte Leserinnen und Leser und **nicht** Teil des Prüfungsstoffes.



## 3. Anorganische Stoffchemie

### 3.1. Einleitung

Etwa 90 Elemente kommen natürlich auf der Erde vor und bilden so die Grundlage sämtlicher chemischer Verbindungen. Von diesen wiederum bilden nur einige wenige Elemente den überwiegenden Anteil unserer Erdoberfläche und Atmosphäre, also den uns zugänglichen Teil der Erde. Wie in Tabelle 3.1. zu sehen ist, machen die 10 häufigsten Elemente gemeinsam fast 99% deren Masse aus.

Im folgenden Teil werden ausgewählte Elemente aus den Hauptgruppen und einige wichtige Metalle näher vorgestellt. Neben Eigenschaften und Vorkommen dieser Elemente, werden auch die Relevanz für das Leben, die Umwelt sowie die technologische Bedeutung exemplarisch behandelt. Die Eigenschaften der chemischen Elemente hängen wesentlich von ihrer Elektronenkonfiguration und damit von ihrer Stellung im Periodensystem ab. Die folgenden Kapitel sind dem entsprechend nach den Gruppen des Periodensystems angeordnet (siehe Abbildung 4.1. im Appendix).

Element	Symbol	Massenanteil (in %)
Sauerstoff	O	49,2
Silicium	Si	25,7
Aluminium	Al	7,5
Eisen	Fe	4,7
Calcium	Ca	3,4
Natrium	Na	2,6
Kalium	K	2,4
Magnesium	Mg	1,9
Wasserstoff	H	0,9
Titan	Ti	0,6
	Summe	98,9
Chlor	Cl	0,2
Phosphor	P	0,1
Mangan	Mn	0,1
Kohlenstoff	C	0,09
Schwefel	S	0,05
	Rest	0,56

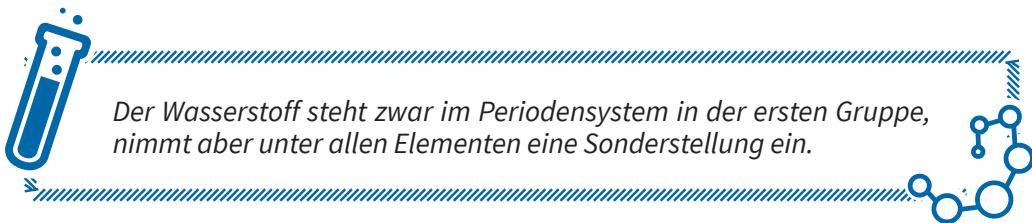
**Tabelle 3.1.**

Häufigkeit der Elemente auf der Erdoberfläche, Erdkruste (bis 30 km Tiefe), Hydrosphäre, Atmosphäre, Biosphäre.

## 3.2. Der Wasserstoff

### 3.2.1. Allgemeines

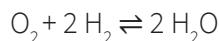
Das chemische Symbol für das Element Wasserstoff ist H (hydrargenium (griech., lat.) Wasserbildner). Die Ordnungszahl Z ist 1, die Elektronenkonfiguration  $1s^1$  und sein Atomgewicht beträgt 1,01 atomare Masseneinheiten (u). Damit ist Wasserstoff das leichteste aller Elemente. Insgesamt gibt es drei Isotope. Im Fall von Wasserstoff wurden sie ausnahmsweise mit einem eigenen Namen versehen:  $^1\text{H}$  (Protium, bestehend aus einem Elektron  $e^-$  und einem Proton  $p^+$ ),  $^2\text{H}$  (D für Deuterium, schwerer Wasserstoff, ein zusätzliches Neutron  $n$ ) und  $^3\text{H}$  (T für Tritium, superschwerer Wasserstoff, zusätzlich zwei Neutronen  $n$ ). Der Tritiumkern ist nicht stabil und wandelt sich in einem radioaktiven  $\beta$ -Zerfall in  $^3\text{He}$  um.



Der Atomkern besitzt ein Proton und die Elektronenhülle (das  $1s$ -Orbital) ist mit einem Elektron besetzt. Nimmt der Wasserstoff ein Elektron auf, nimmt er die Edelgaskonfiguration des He ein, bei der Abgabe eines Elektrons bleibt ein isoliertes Proton als  $\text{H}^+$ -Ion übrig. Dieses kann allerdings nicht frei existieren, sondern lagert sich z.B. an Lösungsmittelmoleküle wie  $\text{H}_2\text{O}$  an. Im Vergleich zu den anderen  $s^1$ -Elementen, also den Alkalimetallen bzw. der 1. Hauptgruppe im Periodensystem, besitzt Wasserstoff eine doppelt so große Ionisierungsenergie und ist ein Nichtmetall. Anders als alle anderen Nichtmetalle kann er aber nur eine einzige kovalente Bindung eingehen.

Wasserstoff bildet mit Abstand den größten Anteil der Gesamtmasse unseres Kosmos und ist somit das häufigste Element im Weltall.

Elementar kommt er als  $\text{H}_2$ -Molekül vor, bei dem zwei Atome Wasserstoff durch eine kovalente Einfachbindung verbunden sind. Wasserstoff ist ein Gas das aufgrund seiner geringen Molekularmasse von nur  $2,02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  eine extrem geringe Dichte hat. Es ist wesentlich leichter als Luft und kann daher verwendet werden um Ballons und Luftschiffen Auftrieb zu verleihen. Das birgt allerdings ein enormes Gefahrenpotential, da Wasserstoff im Gemisch mit Sauerstoff explosionsartig zu Wasser reagiert.



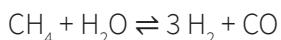
Diese sogenannte Knallgasreaktion kann bei etwa  $400^\circ\text{C}$  gezündet werden und setzt mit  $-242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  sehr viel Energie frei. 1937 führte diese Reaktion zur Explosion und dem katastrophalen Absturz des Luftschiffs Hindenburg. Heutzutage wird zur Erzeugung von Auftrieb nur das ungefährliche Helium verwendet.

Auf der Erde kommt Wasserstoff vor allem gebunden vor und ist viel seltener als im Weltall. Der größte Anteil von Wasserstoff ist in Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bzw. in Form von  $\text{OH}^-$  Ionen in Mineralien gebunden. Aber auch Erdgas (z.B. Methan  $\text{CH}_4$ ) und Erdöl enthalten Wasserstoff. Aufgrund der geringen Elektronegativität und der geringen Affinität Elektronen aufzunehmen, hat Wasserstoff in den meisten Verbindungen die Oxidationsstufe +I (z.B. in Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  und Ammoniak  $\text{NH}_3$ ). Mit stark elektropositiven Metallen bildet Wasserstoff aber ionische Metallhydride (z.B.  $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{KH}$ ,  $\text{AlH}_3$ ) und besitzt hier die Oxidationsstufe -I.

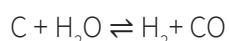
### 3.2.2. Darstellung

Die technische Gewinnung von Wasserstoff erfolgt zu 90% durch die Reaktion von fossilen Rohstoffen (Erdgas, Erdöl, Kohle) mit Wasser. Zudem entsteht Wasserstoff als anfallendes Nebenprodukt in der Industrie, z.B. in Raffinerien, petrochemischen Werken und Kokereien.

Eines der wichtigsten Verfahren ist das *Steam-Reforming-Verfahren*, bei dem unter Verwendung eines Nickel-Katalysators bei Temperaturen um 800 °C und hohem Druck (bis 40 bar) Methan mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid umgesetzt wird.

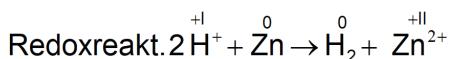
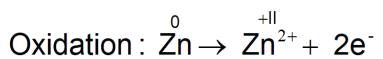
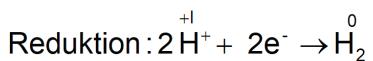
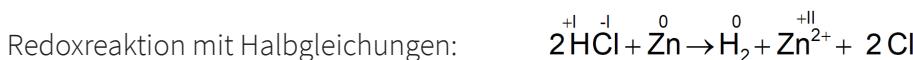


Ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff ist die Kohlevergasung, bei der mit Koks und Wasserdampf das sogenannte Wassergas ( $\text{H}_2$ , CO) erzeugt wird.



Früher wurde mit Wassergas (auch Stadt- oder Leuchtgas bezeichnet) die Errichtung bzw. Versorgung der Stadtbeleuchtung und von Gasherden realisiert. Als Folge der technischen Entwicklung wurde im 20. Jahrhundert auf die Erdgas basierte Energieversorgung umgestellt.

Im Labormaßstab kann Wasserstoff durch die chemische Reaktion von Säuren, z.B. Salzsäure ( $\text{HCl}$ ) mit unedlen Metallen wie z.B. Zink ( $\text{Zn}$ ) dargestellt werden. Es handelt sich hierbei um eine Redoxreaktion an der das  $\text{H}^+$ -Ion als Oxidationsmittel und das Metall als Reduktionsmittel als Reaktionspartner teilnehmen.



Anmerkung: Im folgenden Text werden im Zusammenhang mit dem Kation des Wasserstoffs sowohl die chemische Schreibweisen  $\text{H}^+$  als auch  $\text{H}_3\text{O}^+$  verwendet. Die beiden Schreibweisen sind hier äquivalent zu sehen solange es sich um wässrige Lösungen handelt. Die vereinfachte Form  $\text{H}^+$  ist in manchen Fällen wesentlich übersichtlicher, erleichtert das stöchiometrische Ausgleichen oder macht einen Reaktionsmechanismus besser ersichtlich. Grundsätzlich muss man sich aber bewusst sein, dass im Wasser  $\text{H}^+$  nicht frei, sondern immer in Form von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen existiert.

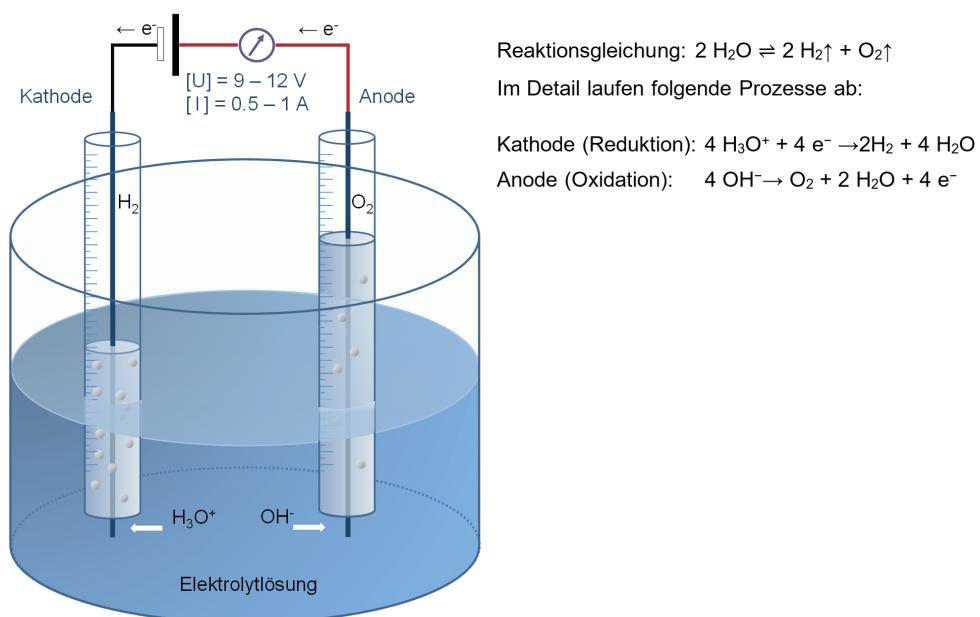
Zusätzlich zu den oben angeführten Methoden kann Wasserstoff auch durch Elektrolyse erzeugt werden. Dabei erfolgt die Aufspaltung einer chemischen Verbindung mittels Strom. Die Zerlegung von Wasser erfolgt über zwei Elektroden die in Wasser eintauchen. Für die Erhöhung der Leitfähigkeit wird ein Elektrolyt hinzugegeben. Hierbei wandern positiv geladene Oxonium-Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) im elektrischen Feld zu einer negativ geladenen Elektrode (Kathode), wo sie jeweils ein Elektron aufnehmen.

Dabei entstehen Wasserstoff-Atome die sich zu Wasserstoffmolekülen ( $\text{H}_2$ ) vereinigen. Hydroxid-Ionen ( $\text{OH}^-$ ) wandern zur Anode an der sich in Folge Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) abscheidet (siehe Abbildung 3.1.).

### 3.2.3. Verwendung

Wasserstoff hat viele Anwendungen in der Industrie und ist von großer wirtschaftlicher Bedeutung z.B. für die Ammoniaksynthese, Raffinerieprozesse und für die Methanolsynthese. Weitere Anwendungsgebiete sind unter Anderem die Verwendung bei Hydrierungen (z.B. Fetthärtung) und als Verbrennungsgas mit dem besonders hohe Temperaturen erreicht werden können (z.B. beim Schweißen).

Aufgrund seiner hohen Energiedichte ist der Wasserstoff ein bedeutender Energieträger. Wasserstoff kann mit Sauerstoff verbrannt werden oder in sogenannten Brennstoffzellen zur Erzeugung von elektrischem Strom verwendet werden. In beiden Fällen ist das Reaktionsprodukt Wasser. Damit wird bei der Energieerzeugung kein klimaschädliches Treibhausgas freigesetzt, was ein großer Vorteil gegenüber fossilen Energieträgern wie Erdöl oder Kohle ist bei deren Verbrennung das Treibhausgas  $\text{CO}_2$  freigesetzt wird. Dies gilt allerdings nur wenn der Wasserstoff über erneuerbare Primärenergiequellen erzeugt wurde.



**Abbildung 3.1.** Die Versuchsanordnung zur Elektrolyse von Wasser im Labormaßstab.

## 3.3. Die Edelgase

### 3.3.1. Allgemeines

Die 8. Hauptgruppe (Gruppe 18 des Periodensystems) bilden die Edelgase Helium (He), Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xenon (Xe), Radon (Rn). Die äußerste Schale (die Valenzschale) dieser Elemente ist mit Valenzelektronen voll besetzt. Die Valenzelektronenkonfiguration ist  $s^2$  beim He und  $s^2p^6$  bei allen anderen Edelgasen.



Da es bei den Edelgasen keine für die Bindung verfügbaren Elektronen gibt, gehen sie praktisch keine chemischen Verbindungen ein und kommen elementar als atomares (einatomiges) Teilchen vor.



Die Schmelz- (Schmp., Fp. = Fusionspunkt) und Siedepunkte (Sdp., Kp = Kochpunkt) liegen sehr tief, deshalb sind alle Edelgase bei Normaltemperatur gasförmig. Sie sind farblos, geruchlos, ungiftig und unbrennbar. Zudem sind sie äußerst reaktionsträge und damit chemisch nahezu inaktiv.

### 3.3.2. Darstellung

Die technische Gewinnung von Edelgasen erfolgt durch fraktionierte Destillation aus verflüssigter Luft. Edelgase kommen mit einem Gesamtanteil von ca. 1 Vol.-% in der Luft vor. Den mit Abstand größten Anteil bildet Argon (Ar) mit ca. 0,92 Vol.-%. Argon ist damit um ein Vielfaches häufiger in der Atmosphäre enthalten als CO<sub>2</sub> (siehe Tabelle 3.1. und Tabelle 3.2.). Helium kommt als Begleiter im Erdgas vor (einige Erdgasquellen enthalten sogar bis zu 8 Vol.-% Helium) und wird daraus gewonnen.

Komponente	Chemisches Symbol	Vol.-% (cL·L <sup>-1</sup> )
Stickstoff	N <sub>2</sub>	78,08
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	20,94
Argon	Ar	0,93
Kohlenstoffdioxid	CO <sub>2</sub>	0,039
Neon	Ne	1,8·10 <sup>-3</sup>
Helium	He	5,2·10 <sup>-4</sup>
Methan	CH <sub>4</sub>	2,1·10 <sup>-4</sup>
Krypton	Kr	1,1·10 <sup>-4</sup>
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	5·10 <sup>-5</sup>
Distickstoffmonoxid	N <sub>2</sub> O	3·10 <sup>-5</sup>

**Tabelle 3.2.** Auszug aus der Zusammensetzung von sauberer und trockener Luft.

Helium (He, *hélios*, (griech.) Sonne) ist nach Wasserstoff das zweithäufigste Element im Universum. Auf der Erde ist Helium hingegen relativ selten. Im Jahre 1868 entdeckten die beiden Astronomen Pierre Jules César Janssen und Joseph Norman Lockyer unabhängig voneinander eine unbekannte Spektrallinie im Sonnenspektrum. Diese Linie konnte später dem Element Helium zugeordnet werden. Helium wird in der Sonne (und auch in allen anderen Sternen) durch Kernfusion aus Wasserstoff erzeugt. Dabei entsteht die riesige Menge Energie die die Sonne in den Weltraum abstrahlt.

### 3.3.3. Verwendung

Helium ist das einzige Element, das unter Atmosphärendruck nicht ausfrieren kann. Es kann aber bei sehr tiefen Temperaturen (-269 °C ≈ 4 K) verflüssigt werden. Flüssiges Helium wird als Kühlmittel im Tiefsttemperatur Bereich eingesetzt. Verwendung als Kühlmittel findet es z.B. beim Einsatz von sehr

starken Magnetfeldern, die mit Supraleitern erzeugt werden. Solche Magnete werden unter anderem für die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie = *Nuclear Magnetic Resonance*) verwendet. Da Helium eine geringere Dichte als Luft aufweist und nicht explosiv ist, wird es als Füllung von Luftballons und Luftschiffen verwendet. Als Atemgas-Komponente in einem Helium-Sauerstoff-Gemisch (Heliox) wird Helium beim Tauchen eingesetzt.

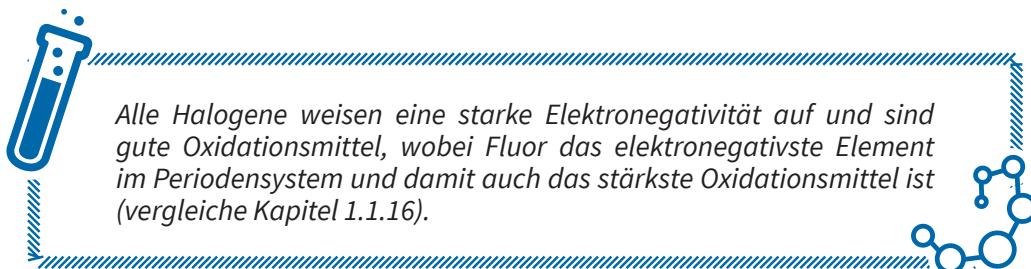
Argon (*argos*, (griech.) träge) wird in der Chemie und Metallurgie als Schutz- bzw. Inertgas verwendet. Anders als Luft reagiert es auch bei hohen Temperaturen nicht mit anderen Stoffen. Das trifft natürlich auch auf andere Edelgase zu, aber Argon ist das bei weitem häufigste und damit auch billigste verfügbare Edelgas. Verwendung finden Edelgase auch als Füllgase in der Beleuchtungstechnik. So wird Xenon (*xenos*, (griech.) fremd) in leistungsstarken Scheinwerfern eingesetzt, Krypton (*kryptos*, (griech.) verborgen) in Energiesparlampen und in UV-Lasern.

Von He und Ne sind bislang keine Verbindungen bekannt. Es gibt nur wenige Verbindungen dieser schweren Edelgase, hauptsächlich jedoch mit Fluor und teilweise mit Chlor wie z.B.  $\text{KrF}_2$ ,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeCl}_2$ ,  $\text{XeCl}_4$ . Diese Moleküle bilden polare kovalente Bindungen aus.

## 3.4. Die Halogene

### 3.4.1. Allgemeines

Die Elemente der 7. Hauptgruppe (Gruppe 17 des Periodensystems) nennt man die Halogene (*hals*, (griech.) Salz; *gennan* (griech.) erzeugen = Salzbildner). Dazu gehören Fluor (F), Chlor (Cl), Brom (Br), Iod (I) und das radioaktive Astat (At) - das seltenste natürliche Element auf der Erde. Die Valenzelektronenkonfiguration der Halogene ist  $s^2p^5$ . Sie können daher durch die Aufnahme eines weiteren Elektrons die Edelgaskonfiguration erreichen. Die Eigenschaften innerhalb der Gruppe sind sehr ähnlich.



Die Halogene sind sehr reaktionsfreudig und nehmen leicht ein Elektron auf wobei sie einfach negativ geladene Anionen bilden. Diese Ionen werden Halogenid-Ionen (Fluorid, Chlorid, etc.) genannt. Während Fluor nicht oxidiert werden kann, können Chlor, Brom und Iod in Verbindung mit einem elektronegativeren Element wie z.B. dem Sauerstoff auch noch die Oxidationsstufen +I, +III, +V und +VII erreichen. Ein Beispiel ist das Perchlorat-Ion  $\text{ClO}_4^-$  bei dem Chlor die Oxidationsstufe +VII hat. Die Elektronegativität der Elemente nimmt innerhalb der Gruppe mit steigender Ordnungszahl ab. Dies ist ein allgemeines Prinzip das für alle Gruppen des Periodensystems gültig ist. Aus diesem Grund haben die schweren Elemente innerhalb einer Gruppe oft metallischen Charakter, während die leichteren Elemente derselben Gruppe Nichtmetalle sind. Im Fall der Halogene sind sämtliche Elemente vom Fluor bis zum Iod Nichtmetalle, während das radioaktive Astat bereits metallischen Charakter besitzt (siehe Tabelle 3.3.).

Die nichtmetallischen Halogene bilden zweiatomige Moleküle bei denen die beiden Atome durch eine kovalente Einfachbindung verbunden sind. Bei Normalbedingungen, also Raumtemperatur und Atmosphärendruck, sind  $F_2$  und  $Cl_2$  Gase,  $Br_2$  ist eine Flüssigkeit und  $I_2$  ist ein Feststoff. Die Schmelzpunkte und Siedepunkte nehmen also mit zunehmender Molekülmasse zu, was ebenfalls ein allgemein gültiges Prinzip für ansonsten gleichartige Moleküle ist (siehe Tabelle 3.3.).

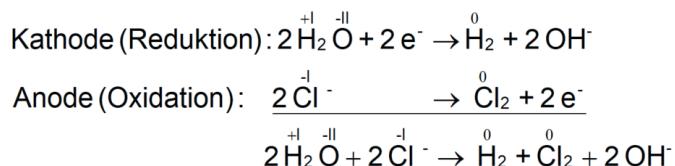
Atom	Fluor F	Chlor Cl	Brom Br	Iod I	Astat At
Ordnungszahl $Z$	9	17	35	53	85
Elektronenkonfiguration	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>5</sup>	[Kr] 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>5</sup>	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>5</sup>
Molare Masse $M$	19,00	35,45	79,90	126,90	209,99
Aussehen	Gelbliches Gas	Gelbgrünes Gas	Braune Flüssigkeit Rotbrauner Dampf	Blauschwarze Kristalle Violetter Dampf	Metallisch
Schmelzpunkt (°C)	- 220	- 101	- 7	114	302
Siedepunkt (°C)	-188	- 34	59	185	337

**Tabelle 3.3.** Die Gruppeneigenschaften der Halogene.

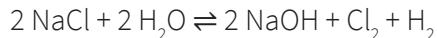
Die Halogene bilden viele wichtige Verbindungen und spielen sowohl in der industriellen Anwendung als auch für das Leben eine wichtige Rolle. Einige ausgewählte Aspekte der Halogenchemie werden in der Folge näher besprochen.

### 3.4.2. Die Chemie der Halogene

Alle Halogene kommen in Form von Halogenid-Ionen im Meerwasser vor, wobei hier das Chlorid das mit Abstand häufigste Anion ist. An Stellen wo das Meerwasser in flachen Abschnitten und heißen Perioden eingedampft ist, entstanden große Salzlagerstätten, an denen die gelösten Salze schließlich auskristallisiert sind. Diese Salzlagerstätten sind wichtige Quellen für die Halogengewinnung. Chlor wird aus Natriumchlorid NaCl (Steinsalz) gewonnen. Das Salz wird im Bergwerk durch Einleiten von Wasser aufgelöst. Die so gewonnene Sole besitzt einen Salzgehalt von bis zu 35%. Durch anschließendes Eindampfen der Sole, wird Steinsalz mit einer Reinheit von mindestens 98% erhalten. Bei der Chloralkalielektrolyse wird Steinsalz in wässriger Lösung elektrolysiert und somit die wichtigen Grundchemikalien Chlor ( $Cl_2$ ) und Natronlauge (NaOH) als Hauptprodukte und Wasserstoff ( $H_2$ ) als Nebenprodukt gewonnen:

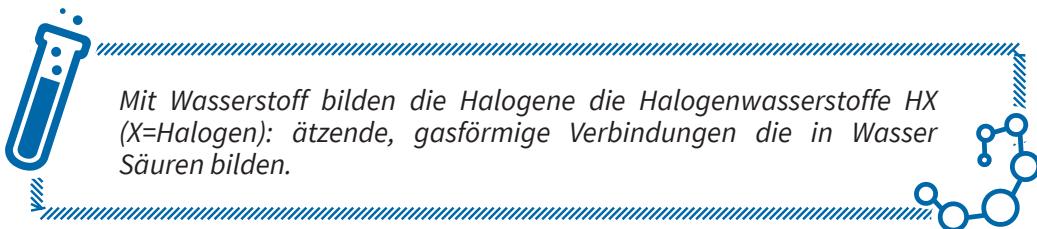


Wird eine NaCl-Lösung verwendet, ergibt sich damit als Gesamtreaktion:

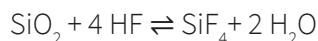


Das so gewonnene Chlor ist für die chemische Industrie von zentraler Bedeutung, da bis zu 70% aller Chemieprodukte unter seiner Mitverwendung hergestellt werden. Aber auch das Steinsalz selbst wird in großen Mengen verwendet. Gereinigt ist es als Speisesalz zum Zubereiten von Nahrungsmitteln unentbehrlich, in weniger reinem Zustand wird es z.B. verwendet um als Streusalz die Eisbildung auf Straßen zu unterdrücken. Die Wirkung des Streusalzes beruht auf der molaren Schmelzpunktterniedrigung. Das heißt, die Salzlösung besitzt einen niedrigeren Schmelzpunkt als die reine Flüssigkeit ( $\text{H}_2\text{O}$ ). In einer Salz-Wassereis-Mischung setzt der Schmelzprozess bereits bei  $-21,1^\circ\text{C}$  ein. Die Verwendung von Streusalz hat aber auch Nachteile für die Umwelt. So gelangt das Streusalz mit dem Schmelzwasser in den Boden bzw. in die Gewässer und kann dort bei überhöhten Konzentrationen Flora und Fauna empfindlich schädigen.

Das Element Fluor kommt natürlich z.B. im Mineral Flussspat ( $\text{CaF}_2$ ) vor. Elementares Fluor kann daraus mittels Elektrolyse aus einer Salzsäume hergestellt werden. Einige organische Fluor-Verbindungen haben technische Bedeutung und werden z.B. als Treibgase und Kältemittel eingesetzt. Eine weitere Verwendung findet Fluor bei der Herstellung des Polymers **Polytetrafluorethylen** PTFE ( $\text{C}_2\text{F}_4)_n$ , besser bekannt unter den Handelsnamen wie *Teflon* oder *Gore-Tex*. Anwendung findet dieses Material im Bereich von Antihaftbeschichtung für Geschirr und von Gefäßprothesen, über Funktionstextilien bis hin zum Instrumentenbau als Saitenbeschichtung. Andererseits wurden Treibmittel aus der Gruppe der **Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe** (FCKW) als problematisch erkannt. Die Freisetzung von FCKW in die Atmosphäre ist nämlich am Abbau der Ozonschicht in der Stratosphäre mitverantwortlich. Der Einsatz von FCKW ist deshalb seit 1995 verboten. Als Ersatzstoffe werden ebenfalls Fluorverbindungen wie z.B. Tetrafluorethan  $\text{CF}_3\text{--CH}_2\text{F}$  verwendet.

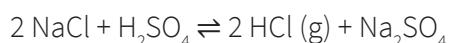


Fluorwasserstoff (HF) bildet die sogenannte Flusssäure die die Oberfläche von Glas und Quarz (Siliciumdioxid) angreift und sich deshalb zum Ätzen von Glas eignet.



Die Flusssäure ist zwar eine relativ schwache Säure mit einem  $\text{pK}_s$ -Wert von 3,2, aber dennoch stark ätzend und sehr toxisch. Chlorwasserstoff (HCl) bildet in wässriger Lösung die weithin bekannte Salzsäure. HCl ist eine starke Säure, die in verdünnter Lösung praktisch vollkommen in  $\text{H}^+$  und  $\text{Cl}^-$  dissoziiert ist.

Die Salzsäure ist eine der wichtigsten anorganischen Säuren und wird in großtechnischem Maßstab hergestellt. Sie fällt auch bei vielen technischen Synthesen als Nebenprodukt an. HCl kann z.B. durch die Umsetzung von NaCl mit Schwefelsäure gewonnen werden (Leblanc-Verfahren):



Diese Methode eignet sich auch zur Herstellung von HCl-Gas im Labor. In verdünnter Form ist die Salzsäure auch ein Bestandteil des Magensafts. Dieser hat einen pH-Wert von 1 bis 1,5 und besteht aus Schleim, HCl, Wasser und Enzymen.

## 3.5. Die 6. Hauptgruppe: Sauerstoff und Schwefel

### 3.5.1. Allgemeines

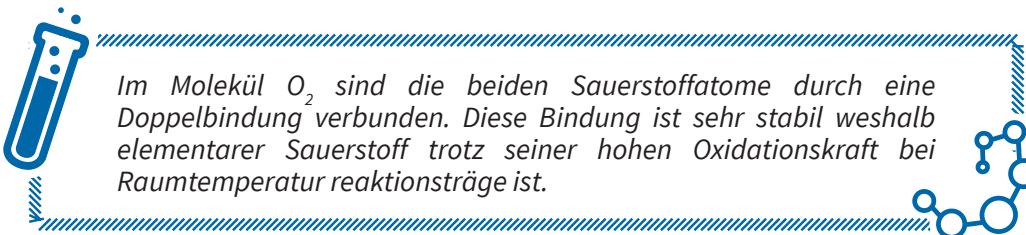
Die 6. Hauptgruppe (Gruppe 16) bilden die sogenannten Chalkogene (*chalkós* (griech.) „Kupfer, Bronze und *gennáo* (griech.) erzeugen = „Erzbildner“). Diese Bezeichnung leitet sich aus dem Umstand ab, dass Sauerstoff und Schwefel am Aufbau vieler natürlicher Erze beteiligt sind. Dazu gehören Sauerstoff (O), Schwefel (S), Selen (Se), Tellur (Te) und das seltene und radioaktive Polonium (Po). Die Unterschiede bei den chemischen und physikalischen Eigenschaften innerhalb dieser Gruppe sind signifikanter als bei der Gruppe der Halogene. Vor allem der Sauerstoff – nach dem Fluor das elektronegativste Element – unterscheidet sich chemisch deutlich von den schwereren Chalkogenen. Die ersten beiden Elemente zählen zu den Nichtmetallen, Selen und Tellur werden aufgrund ihrer Eigenschaften zu den Halbmetallen gezählt und das radioaktive Polonium ist ein Metall.

Mit der Elektronenkonfiguration  $s^2p^4$  können die Chalkogene bis zu 2 Elektronen aufnehmen und damit die Edelgaskonfiguration erreichen. Besonders die schwereren Chalkogene können aber auch bis zur Oxidationsstufe +VI oxidiert werden. Die Chemie der beiden wichtigsten Chalkogene, Sauerstoff und Schwefel, wird im Folgenden ausführlicher dargestellt.

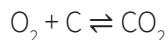
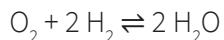
### 3.5.2. Der Sauerstoff

Sauerstoff kommt elementar in zwei Modifikationen vor, nämlich als zweiatomiges Molekül  $O_2$  und als dreiatomiges Molekül  $O_3$  (dem Ozon). Elementarer Sauerstoff in Form von  $O_2$  ist zu ca. 21 Vol.-% Bestandteil der Luft. Sauerstoff spielt in gebundener Form in vielen Verbindungen eine wichtige Rolle - sowohl in der belebten als auch in der unbelebten Materie. So ist Sauerstoff ein Hauptbestandteil der meisten Mineralien: In Oxiden, wie z.B. Eisen(III)-oxid ( $Fe_2O_3$  = Hämatit) oder Siliciumdioxid ( $SiO_2$  = Quarz) oder in Oxo-Anionen wie z.B. Carbonaten ( $CO_3^{2-}$ ), Silikaten ( $SiO_4^{4-}$ ) und Phosphaten ( $PO_4^{3-}$ ). Als Dihydrogenoxid ( $H_2O$  = Wasser) ist Sauerstoff Hauptbestandteil der Hydrosphäre. Durch sein ubiquitäres Vorkommen ist Sauerstoff mit ca. 49 Massenprozent deshalb mit Abstand das häufigste Element auf der Erdoberfläche.

Unter normalen Bedingungen ist Sauerstoff als Molekül  $O_2$  gasförmig, farb-, geruch- und geschmacklos.



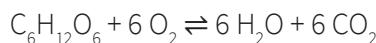
Erst bei hohen Temperaturen kann die Doppelbindung aufgebrochen werden und der Sauerstoff geht dann Verbindungen mit fast allen Elementen ein. Da der Sauerstoff ein starkes Oxidationsmittel ist, verlaufen diese Reaktionen oft stark exotherm, wobei Sauerstoff üblicherweise von der Oxidationsstufe 0 zur Oxidationsstufe -II reduziert wird. Man spricht bei der Reaktion mit Sauerstoff von einer Verbrennung; z.B.:



Oben angeführt sind die Reaktionsgleichungen für die Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenstoff und Schwefel.

Wird Sauerstoff auf unter -183 °C abgekühlt, verdichtet sich das Gas und kondensiert zu einer bläulichen Flüssigkeit. In diesem Zustand ist der Sauerstoff wesentlich reaktiver, weshalb flüssiger Sauerstoff auf keinen Fall mit leicht entzündlichen Verbindungen in Kontakt gebracht werden darf. Als Hauptbestandteil von Luft kann Sauerstoff ohne chemische Reaktion aus ihr gewonnen werden. Das wird im sogenannten Linde-Verfahren ausgenutzt, indem Luft durch schrittweises Verdichten und Abkühlen verflüssigt wird. Die flüssige Luft kann anschließend durch fraktionierte Destillation in ihre Bestandteile, Sauerstoff, Stickstoff und Argon, zerlegt werden. Sauerstoff kann sowohl flüssig, als auch als komprimiertes Gas in Stahlflaschen transportiert werden. In diesen Stahlflaschen steht das Gas unter einem Druck von 200 - 300 bar und ist somit stark komprimiert. Eine Stahlflasche mit 50 Liter Volumen Fassungsvermögen, die unter einem Druck von 200 bar ( $2 \cdot 10^7$  Pa) befüllt wurde, enthält bei 20 °C eine Stoffmenge von ca. 410 mol Sauerstoff. Unter normalem Atmosphärendruck nimmt diese Menge Sauerstoff ein Volumen von 10000 Liter bzw. 10 m<sup>3</sup> ein.

Der Sauerstoff ist von überragender Bedeutung für das Leben. Für die meisten Organismen ist er die Grundlage der Zellatmung. Bei der aeroben Atmung dient Sauerstoff als Oxidationsmittel, wobei die dabei frei werdende Energie für die Bildung des Moleküls Adenosintriphosphat (ATP) benötigt wird. Die dort gespeicherte Energie kann dann an den entsprechenden Stellen wieder abgegeben werden. Somit fungiert ATP als wichtigster Energieträger in vielen Organismen. Beim Stoffwechselprozess entsteht durch die Oxidation der Glucose mit Sauerstoff, der selbst reduziert wird, Wasser, Kohlendioxid und die dabei frei werdende Energie wird zur Bildung von ATP verwendet.



Im menschlichen Körper wird der Sauerstoff über die Lunge aufgenommen und im Blut von dem Transportmolekül Hämoglobin gebunden und weitertransportiert. Hämoglobin ist eine Komplexverbindung bei der Eisen (II) als Zentralion fungiert und das O<sub>2</sub>-Molekül koordinativ bindet. Sauerstoff wird außerdem auch von Lebewesen (Pflanzen) bei der Photosynthese als Nebenprodukt erzeugt. Nur deshalb enthält unsere Atmosphäre überhaupt freien Sauerstoff.

## Ozon

Ozon, die zweite Modifikation des elementaren Sauerstoffs ist ein blassblaues, stechend riechendes Gas. Es ist giftig und wesentlich reaktiver als das O<sub>2</sub>-Molekül. Das O<sub>3</sub>-Molekül ist gewinkelt und hat zwei gleich lange O—O Abstände. Die Lewis-Formel kann nur als mesomere Grenzstruktur angegeben werden. Die echte Struktur des Moleküls liegt daher zwischen den unten angegebenen teilionischen oder diradikalischen Grenzformen (siehe Abbildung 3.2.).

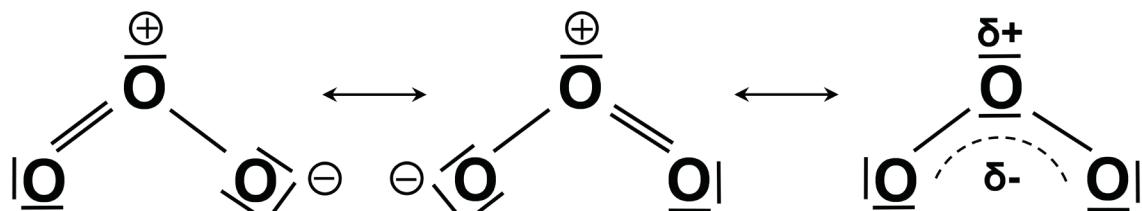
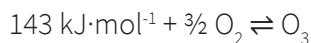


Abbildung 3.2. Mesomere Grenzstrukturen von Ozon.

Ozon ist energiereicher als  $O_2$  und kann aus diesem gebildet werden.



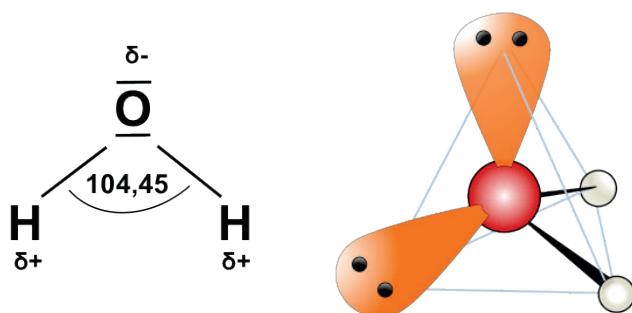
Es bildet sich z.B. in der Umgebung von hohen elektrischen Feldern bei Blitzschlag. In den höheren Schichten der Atmosphäre werden durch ultraviolettes Licht  $O_2$ -Moleküle gespalten und aus den Bruchstücken  $O_3$  aufgebaut. Ozon hat wiederum die Eigenschaft, ultraviolettes Licht zu absorbieren und fungiert so als UV-Filter in der Stratosphäre. Die Ozonschicht in der Stratosphäre (in ca. 20 - 30 km Höhe) hat also eine wesentliche Schutzfunktion gegen die intensive, schädliche UV-Einstrahlung der Sonne. Bodennahes Ozon ist dagegen aufgrund seiner Giftigkeit für den Menschen und andere Organismen schädlich. Es entsteht vor allem an Tagen mit hoher Sonneneinstrahlung bei Luftverschmutzung mit Stickstoffoxiden.

Um Ozon herzustellen, wird in einem Ozonator Luft elektrischen Entladungen ausgesetzt. Davon wird z.B. bei manchen oxidativen Syntheseschritten in der organischen Chemie Gebrauch gemacht. Bei der Wasseraufbereitung in Kläranlagen und Schwimmbädern wird Ozon wegen seiner desinfizierenden Wirkung verwendet.

Der Sauerstoff bildet mit fast allen Elementen Verbindungen die in Abhängigkeit seiner Oxidationsstufe als Oxide, Peroxide, Hyperoxide und Ozonide bezeichnet werden. In Oxiden hat der Sauerstoff die Oxidationsstufe -II während die Peroxide eine einfach gebundene O-O Gruppe enthalten und der Sauerstoff deshalb die Oxidationsstufe -I hat. Ein Beispiel ist das Wasserstoffperoxid  $H_2O_2$ . Diese Verbindung ist ein gutes Oxidationsmittel und wird in wässrigen Lösungen, die üblicherweise zwischen 3 und 30 Gewichtsprozent  $H_2O_2$  enthalten, für viele Oxidationsreaktionen eingesetzt.

### Das Wasser

Die für den Menschen wichtigste Sauerstoffverbindung ist das Oxid des Wasserstoffs, das Wasser.

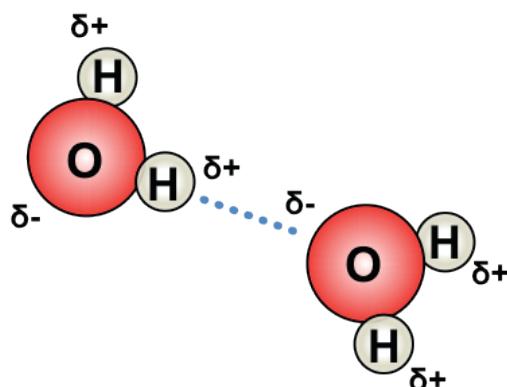


**Abbildung 3.3.** Das Wassermolekül besitzt eine gewinkelte Struktur, wobei der Sauerstoff  $sp^3$ -hybridisiert ist. Die Anordnung der Orbitale im Raum ist verzerrt tetraedrisch.

**Das gewinkelte Molekül besteht aus einem Sauerstoffatom und zwei Wasserstoffatomen. Das Sauerstoff-Atom hat eine partiell negative Ladung ( $\delta^-$ ) und die beiden Wasserstoff-Atome eine partiell positive Ladung ( $\delta^+$ ). Es handelt sich also um polare kovalente Einfachbindungen**

Im Wassermolekül trägt der Sauerstoff die Oxidationszahl -II und der Wasserstoff die Oxidationszahl +I. Der Sauerstoff ist  $sp^3$ -hybridisiert. Zeichnet man die Struktur von Wasser unter Berücksichtigung der bindenden Orbitale zum Wasserstoff als auch der nichtbindenden doppelt besetzten Orbitale der Sauerstoffs, so ergibt sich eine verzerrt tetraedrische Anordnung der Orbitale (siehe Abbildung 3.3.). Dies entspricht dem allgemeinen Prinzip der VSEPR Theorie, das besagt, dass sich die Elektronenpaare aufgrund ihrer gegenseitigen Abstoßung mit maximal möglichem Abstand im Raum anordnen (vergleiche Kapitel 1.1.17.). Für die vier Elektronenpaare des Wassermoleküls ergibt sich damit ein Tetraeder. Der erhöhte Platzbedarf der nichtbindenden Orbitale gegenüber den bindenden, resultiert in einer Abweichung vom idealen Tetraederwinkel ( $109,5^\circ$ ): der Winkel H-O-H beträgt lediglich  $104,45^\circ$ .

Das Molekül ist stark polar, daher sind die Wassermoleküle zusätzlich über sogenannte Wasserstoffbrücken-Bindungen verbunden. Das positiv polarisierte Wasserstoff-Atom lagert sich über elektrostatische Wechselwirkungen an das nichtbindende Orbital eines benachbarten Wassermoleküls an. Diese Wasserstoffbrückenbindung ist linear. Der Abstand der Brücke zum benachbarten Wassermolekül ist aber länger als die Bindung innerhalb des Moleküls. Durch die Bindung wird zusätzliche Bindungsenergie frei die das flüssige Wasser stabilisiert (siehe Abbildung 3.4.).



**Abbildung 3.4.** Bindungsmodell einer Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen dem partiell positive geladenen Wasserstoff und dem partiell negativen Sauerstoff zweier Wassermoleküle.

Dies ist die Ursache für einige spezielle Eigenschaften von Wasser: im Vergleich zu den anderen Wasserstoffverbindungen innerhalb dieser Gruppe (z.B.  $H_2S$ , ein Gas), besitzt Wasser einen stark erhöhten Schmelz- und Siedepunkt. Bei Atmosphärendruck beträgt der Schmelzpunkt  $0\text{ }^\circ\text{C}$  und der Siedepunkt  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Auch in festem Wasser (Eis) sind Wasserstoffbrücken präsent und sorgen für eine Struktur die große Hohlräume aufweist. Damit hat Eis am Schmelzpunkt eine geringere Dichte als flüssiges Wasser und schwimmt auf. Für ökologische Systeme ist dies von großer Bedeutung, da Gewässer meist nur oberflächlich zufrieren und unter dem Eis flüssiges Wasser erhalten bleibt in das sich wasserbewohnende Lebewesen zurückziehen können. Man spricht in diesem Zusammenhang von der Anomalie des Wassers, da im Normalfall die feste Phase eine höhere Dichte aufweist als die Flüssigkeit.

Wasser ist ein Rohstoff, der auf der Erde in praktisch unbegrenzter Menge zur Verfügung steht. Im Wasserkreislauf wird Wasser durch Sonneneinstrahlung verdampft, kondensiert in Wolken und fällt als Regen oder Schnee auf die Erde zurück. Flüssiges Wasser läuft unter Einfluss der Schwerkraft nach unten und endet schließlich wieder in den Ozeanen. Diese Dynamik des Wassers ist für viele Prozesse in unserer Umwelt verantwortlich. Wasser bedeckt in etwa 70% der Erdoberfläche, 97% davon in Form von Salzwasser, vom Süßwasser sind nur 25% nicht als Eis gebunden. Nur ca. 0,3% des Süßwasservorkommens sind auch als Trinkwasser nutzbar.

Natürlich vorkommendes Süßwasser, z.B. Grundwasser und Flusswasser enthält gelöste Mineralsalze. Dabei können Calcium- und Magnesiumhydrogencarbonate problematisch sein da es beim Erhitzen zur Ausscheidung von Calciumcarbonat kommt:



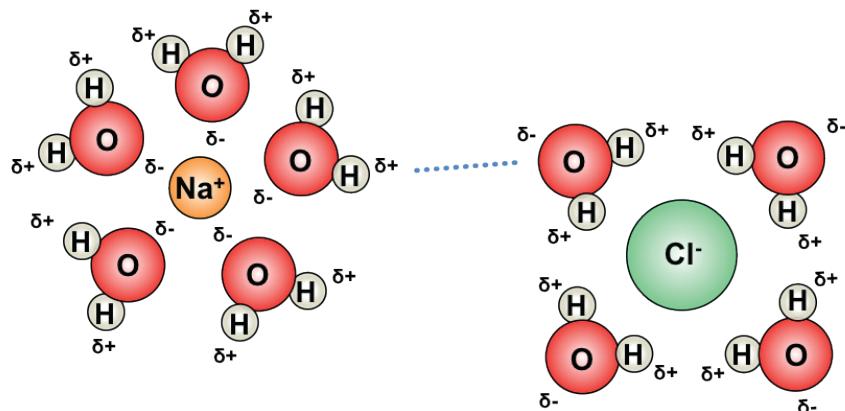
Je nach Gehalt an gelösten Mineralstoffen, wird Wasser als *hart* oder *weich* bezeichnet. Der Gehalt an Erdalkali-Ionen wird in  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  gemessen. Eine gebräuchlichere Einteilung im deutschen Sprachraum erfolgt über die sogenannten Härtegrade (deutsche Härtegrad  ${}^{\circ}\text{dH}$ ). Dabei entspricht  $1^{\circ}\text{dH}$  formal 10 mg CaO pro Liter  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ist eine Wasserenthärtung notwendig um die Ausscheidung von festem  $\text{CaCO}_3$  zu verhindern so kann durch Ionenaustrausch das  $\text{Ca}^{2+}$  durch 2  $\text{H}^+$ -Ionen ersetzt werden. Alternativ kann man z.B. durch Zugabe von geringen Mengen Schwefelsäure das Kohlendioxid austreiben:



Das gebildete Calciumsulfat ist im Vergleich zu Calciumcarbonat (Löslichkeit, 14  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) relativ leicht löslich, 2  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

In der Chemie ist das Wasser als Lösungsmittel und Reaktand unentbehrlich. Die polaren Wassermoleküle eignen sich besonders gut um Salze aufzulösen.



**Abbildung 3.5.** Bei der Solvatation (bei Wasser als Lösungsmittel als Hydratation bezeichnet), lagern sich die polarisierten Wassermoleküle an die gelösten Ionen an und bilden eine Hydrathülle.

Dabei werden die Ionen die das Salz aufbauen aus dem Kristallverband gelöst und hydratisiert. Das heißt, die Ionen werden von einer Hülle aus Wassermolekülen umgeben, wobei der negativ polarisierte Sauerstoff des Wassermoleküls an die Kationen anlagert, während die positiv polarisierte Wasserstoff-Seite des Moleküls an die Anionen anlagern kann (Abbildung 3.5.).

Die bei der Bildung der Hydrathülle gewonnene Energie ist die eigentliche Triebkraft der Auflösungsreaktion. Wasser kann aber auch viele polare organische Substanzen lösen und ist mit einigen polaren organischen Flüssigkeiten wie z.B. Ethanol vollständig mischbar. Auch die meisten Gase wie  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  usw. können in Wasser gelöst werden.



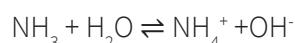
Wasser ist zudem auch ein Ampholyt (es verhält sich amphotero). Das heißt, Wasser fungiert mit Säuren als Protonenakzeptor und mit Basen als Protonendonator.



Eine besondere Eigenschaft von Wasser ist wie bereits erwähnt, die Eigendissoziation oder Autoprotolyse (vergleiche Kapitel 1.3.2.). Das bedeutet, dass die Wassermoleküle untereinander sowohl als Protonenakzeptoren als auch als Protonendonatoren fungieren können:



Wird z.B. das Gas  $\text{NH}_3$  in Wasser gelöst, so entsteht durch die Protonierung von  $\text{NH}_3$  eine basische Ammoniak-Lösung  $\text{NH}_3\text{(aq)}$ :

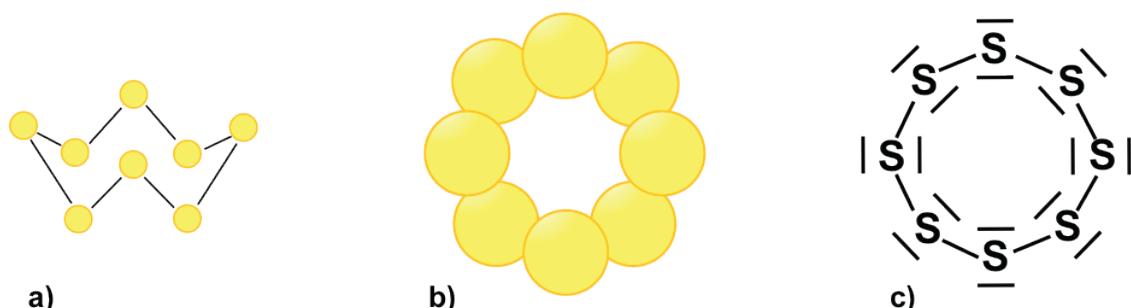


Weitere Einzelheiten zu chemischen Reaktionen in wässriger Lösung sind in Kapitel 1.3. zusammengefasst.

### 3.5.3. Der Schwefel

#### Allgemeines

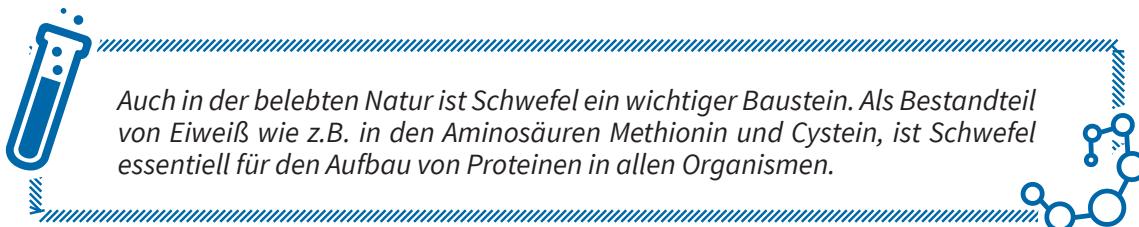
Genau wie der Sauerstoff hat auch der Schwefel die Valenzelektronenkonfiguration  $s^2p^4$  und kann damit durch die Aufnahme von 2 Elektronen die Edelgaskonfiguration erreichen. Generell unterscheidet sich der Schwefel in seinen Eigenschaften aber ganz wesentlich vom Sauerstoff. Da der Schwefel weniger elektronegativ ist, kann er leicht oxidiert werden und daher in Verbindungen alle Oxidationsstufen zwischen +VI und -II einnehmen. Damit ist die Chemie des Schwefels wesentlich vielseitiger als die des Sauerstoffs. Ein weiterer wichtiger Unterschied ist, dass der elementare Schwefel keine  $\text{S}=\text{S}$  Doppelbindungen eingeht. Stattdessen hat der Schwefel eine ausgeprägte Neigung atomare Ketten auszubilden bei denen jeder Schwefel kovalent an zwei benachbarte Schwefelatome gebunden ist. Diese Ketten sind wegen des Platzbedarfs der beiden nichtbindenden doppelt besetzten Orbitale am Schwefelatom nicht linear sondern gewinkelt. Im elementaren Schwefel ist ein ringförmiges gezacktes  $\text{S}_8$ -Molekül der grundsätzliche Baustein (siehe Abbildung 3.6).



**Abbildung 3.6.** Struktur eines Schwefel-Moleküls. Die thermodynamisch stabilste Form ist der  $\text{S}_8$ -Ring. a) „Schwefelkrone“, b)  $\text{S}_8$ -Ring von oben, c) Strukturformel (Lewis-Formel).

Der Schwefel ist bei Normalbedingungen fest und kommt in zwei unterschiedlichen Modifikationen vor. Der hellgelbe  $\alpha$ -Schwefel ist bei Raumtemperatur die stabile Modifikation und wandelt sich bei 95,6 °C in  $\beta$ -Schwefel um. Sowohl  $\alpha$ -Schwefel als auch  $\beta$ -Schwefel bestehen aus  $S_8$ -Molekülen, diese sind jedoch in den beiden Modifikationen unterschiedlich im Kristall angeordnet. Schon bei 119,6 °C schmilzt der Schwefel, wobei die  $S_8$ -Moleküle in der Schmelze größtenteils erhalten bleiben. Bei höheren Temperaturen bilden sich in der Schmelze viele verschiedene ring- und kettenförmige Schwefelmoleküle und man kann durch rasches Abkühlen (Abschrecken) aus dieser Flüssigkeit plastischen, nicht kristallinen Schwefel erzeugen.

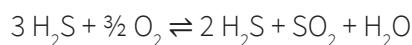
Schwefel kommt in der unbelebten Natur sowohl gediegen (als reines Element) als auch gebunden vor. Die elementaren Schwefelvorkommen sind von vulkanischen Aktivitäten abhängig, da Schwefel aus den dort austretenden schwefelhaltigen Gasen gebildet wird. Gebunden findet sich Schwefel in vielen Mineralien, als Sulfate (z.B.  $CaSO_4$  = Anhydrit;  $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$  = Gips;  $BaSO_4$  = Baryt) oder als Sulfide, (z.B.  $FeS_2$  = Pyrit, Katzengold;  $PbS$  = Galenit,  $ZnS$  = Zinkblende). Zusätzlich sind viele wichtige Erze von Kupfer, Nickel, Silber, Blei, Zink usw. Sulfide.



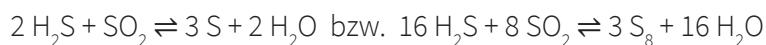
## Darstellung

In industriellem Maßstab wird Schwefel heute großtechnisch aus Schwefelwasserstoff-haltigen ( $H_2S$ ) Gasen nach dem Claus-Prozess hergestellt. Schwefelwasserstoff entsteht in großen Mengen bei der Reinigung von fossilen Brennstoffen. Beispielsweise bei der Herstellung von Steinkohlenkoks als Bestandteil des Kokereigases oder bei der Entschwefelung von Erdöl in Raffinerien.

Beim Claus-Prozess wird ein Teil des Schwefelwasserstoffs zu Schwefeldioxid verbrannt:



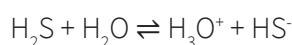
An einem Katalysator wird das Schwefeldioxid mit dem zusätzlichen Schwefelwasserstoff zu Schwefel reduziert:



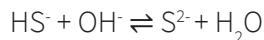
Der so erzeugte Schwefel, wird in der chemischen Industrie für die Herstellung von Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) und die Produktion von Schwefeldioxid ( $SO_2$ ) bzw. Kohlenstoffdisulfid ( $CS_2$ ) verwendet. Diese Grundchemikalien werden in der Folge zu vielen wichtigen Produkten umgesetzt.

## Einige Schwefelverbindungen

Der schon genannte Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) ist ein unangenehm nach faulen Eiern riechendes, sehr giftiges Gas. In Wasser gelöst ist  $H_2S$  eine sehr schwache Säure ( $K_s = 1,0 \times 10^{-7}$ ) und dissoziiert in geringen Mengen zu Hydrogensulfid:

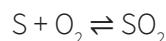


Das Sulfidion,  $S^{2-}$ , ist dagegen nur in stark basischen Lösungen in nennenswerter Menge vorhanden:

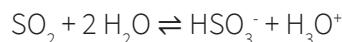


Das Sulfidion bildet mit vielen Metall-Kationen extrem schwerlösliche Sulfide. Da die Bildung der Sulfide aus wässriger Lösung über das Löslichkeitsprodukt von der Konzentration der Sulfidionen abhängt, ist die Ausfällung von Metallsulfiden pH-abhängig. Im Chemiestudium wird dieses Faktum im sogenannten Kationen-Trennungsgang ausgenutzt um verschiedene Metallionen durch die Ausfällung als Sulfide voneinander zu trennen.

Mit Sauerstoff verbrennt elementarer Schwefel zu  $SO_2$ :

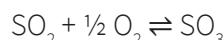


Das Schwefeldioxid ist ein stechend riechendes Gas und das *Anhydrid* der schwefeligen Säure. In Kontakt mit Wasser reagiert  $SO_2$  daher sauer und es bildet sich das Anion der schwefeligen Säure (Hydrogensulfit):

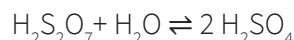


Da  $SO_2$  bei industriellen Prozessen und bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern in großen Mengen entsteht, ist diese Reaktion relevant für die Luftverschmutzung. In den 1980er- Jahren war der durch  $SO_2$  verursachte sogenannte saure Regen ein großes Thema. Daher müssen Industrie und Kraftwerke ihre Abgase heutzutage durch Entschwefelungsanlagen von  $SO_2$  reinigen, was die Luftqualität nachhaltig verbessert und die Versäuerung von Böden und Gewässern eingedämmt hat.

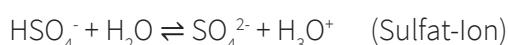
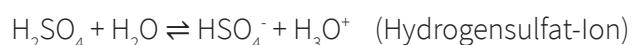
In  $SO_2$  hat der Schwefel die Oxidationsstufe +IV. Eine weitere Oxidation führt zu  $SO_3$  (Oxidationsstufe +VI):



Im sogenannten Kontaktverfahren erfolgt diese Reaktion großtechnisch unter Zuhilfenahme des Katalysators  $V_2O_5$ . Das so erzeugte  $SO_3$  wird in Schwefelsäure gelöst. Dabei wird Dischwefelsäure, auch als Oleum oder „Rauchende Schwefelsäure“ bezeichnet, gebildet. Durch die Zugabe von Wasser entsteht so in weiterer Folge Schwefelsäure.



Die Schwefelsäure ist mit einer Jahresproduktion von weit über 100 Millionen Tonnen die technisch wichtigste Säure. Sie ist eine starke zweibasige Säure, d.h. sie dissoziiert in zwei Stufen:



## 3.6. Die 5. Hauptgruppe: Stickstoff und Phosphor

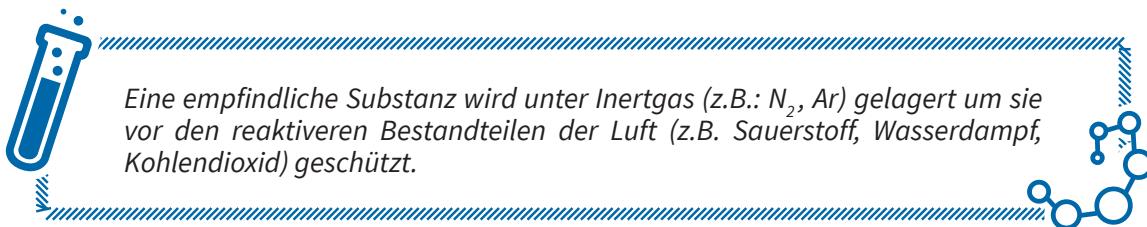
Zur 5. Hauptgruppe (Gruppe 15) gehören die Elemente Stickstoff (N), Phosphor (P), Arsen (As), Antimon (Sb) und Bismut (Bi). Als Gruppenname ist „Pentele“ oder auch „Pnictogene“ in Verwendung. Meist wird aber einfach von der 5. Hauptgruppe gesprochen. Die allgemeine Valenzelektronenkonfiguration erlaubt Oxidationsstufen von –III bis +V wobei –III, +III und +V die bedeutendsten Oxidationsstufen sind.

Die Unterschiede der chemischen und physikalischen Eigenschaften innerhalb dieser Gruppe sind so wie bei den Chalkogenen sehr groß. Stickstoff und Phosphor gehören zu den Nichtmetallen, Arsen und Antimon werden den Halbmetallen zugeordnet und Bismut ist ein Metall. In dieser Einführung beschränken wir uns auf die Diskussion der beiden Nichtmetalle Stickstoff und Phosphor.

### 3.6.1. Der Stickstoff

#### Allgemeines

Der Stickstoff kommt wie der Sauerstoff und die Halogene elementar als zweiatomiges Molekül vor. Der Stickstoff benötigt zur Erreichung der Edelgaskonfiguration drei kovalente Bindungen. Daher bildet sich zwischen den beiden Stickstoffatomen eine sehr stabile Dreifachbindung aus, die aus einer  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Bindungen besteht. Durch die ungewöhnlich hohe Dissoziationsenergie der Dreifachbindung ist Stickstoff bei Raumtemperatur sehr reaktionsträge und kann deshalb als Inertgas verwendet werden.



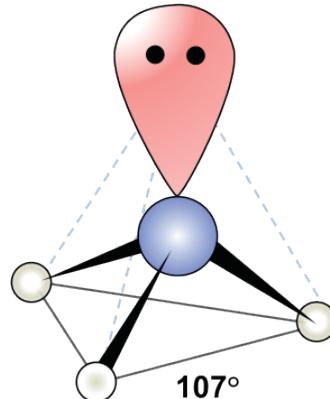
Anders als beim Edelgas Argon ist diese Reaktionsträgheit aber auf moderate Temperaturen beschränkt. Bei hohen Temperaturen kann die Dreifachbindung dissoziiert werden und wodurch der Stickstoff mit den meisten Elementen reagiert.

Das Gas N<sub>2</sub> ist mit mehr als 78 Volumenprozent der Hauptbestandteil der Luft (vergleiche Tabelle 3.1.). Wie der Sauerstoff und das Argon kann auch der Stickstoff durch fraktionierte Destillation nach dem Linde-Verfahren gewonnen werden. Außerdem wird auch Stickstoff komprimiert in Stahlflaschen transportiert. In der chemischen Industrie ist elementarer Stickstoff neben seiner Verwendung als Inertgas vor allem als Ausgangsstoff für die Ammoniaksynthese im Haber-Bosch Verfahren interessant.

Abgesehen vom Luftstickstoff ist Stickstoff in der Erdkruste selten und kommt gebunden hauptsächlich in Form von Nitratsalzen wie NaNO<sub>3</sub> (Chilesalpeter) vor. Stickstoff ist ein essentieller Bestandteil der Aminosäuren, der DNA und vieler weiter Biomoleküle. Da der Luftstickstoff von den meisten Lebewesen nicht zum Aufbau von Biomolekülen verwendet werden kann, ist die Stickstoffverfügbarkeit in Form von Nitraten oder Ammoniumsalzen ein Hauptkriterium der Bodenfruchtbarkeit. Weiters ist die Erzeugung von Stickstoffdüngemitteln ein wichtiger Zweig der chemischen Industrie. Zusätzlich dienen Stickstoffverbindungen auch zur Erzeugung von Polymeren und anderen Produkten der Organischen Chemie. Der Stickstoff hat auch eine Sonderstellung bei der Erzeugung von Explosivstoffen. Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) Hydroxylamin (NH<sub>2</sub>OH) und Ammoniak (NH<sub>3</sub>) sind wichtige Grundchemikalien auf Stickstoffbasis.

## Einige Stickstoffverbindungen

Die Wasserstoffverbindung des Stickstoffs,  $\text{NH}_3$ , heißt Ammoniak.  $\text{NH}_3$  ist bei Normalbedingungen ein charakteristisch stechend riechendes, giftiges Gas. Die Struktur des Ammoniak-Moleküls kann gut mit Hilfe der VSEPR-Theorie erklärt werden. Der  $\text{sp}^3$ -hybridisierte Stickstoff bindet kovalent 3 Wasserstoffatome wobei ein doppelt besetztes nichtbindendes Orbital übrigbleibt. Die vier Elektronenpaare bilden einen verzerrten Tetraeder um das Stickstoffatom, wobei aufgrund des erhöhten Platzbedarfs des nichtbindenden Orbitals der Bindungswinkel H-N-H auf  $107^\circ$  reduziert ist. Das Ammoniakmolekül hat daher eine trigonal-Pyramidenförmige Struktur (siehe Abbildung 3.7.).

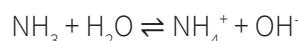


**Abbildung 3.7.** Molekülstruktur von Ammoniak. Die Anordnung des Stickstoffatoms und der 3 Wasserstoffatome entspricht einer dreiseitigen Pyramide, also trigonal-pyramidal (vergleiche Kapitel 1.1.17).

Das Vorhandensein des freien Elektronenpaares am Stickstoff führt zu einigen Ähnlichkeiten mit dem Wassermolekül. Wie auch das Wasser bildet der Ammoniak im flüssigen Zustand Wasserstoffbrücken aus. Diese sind allerdings schwächer, sodass der Siedepunkt von Ammoniak zwar erhöht ist, aber mit  $-33,4^\circ\text{C}$  deutlich unter dem von Wasser liegt. Flüssiger Ammoniak reagiert amphoter und zeigt ebenfalls Autoprotolyse:

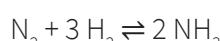


Entsprechend ist in flüssigem Ammoniak eine dem Wasser analoge Säure/Base – Chemie möglich. Damit ist flüssiger Ammoniak ein dem Wasser ähnliches Lösungsmittel. Andererseits ist es aber zur Durchführung vieler Reaktionen geeignet, die in Wasser nicht realisiert werden können.



Wie bereits erwähnt, ist  $\text{NH}_3$ -Gas in Wasser gut löslich wobei es nach der Reaktion basisch reagiert. Das Kation  $\text{NH}_4^+$  bildet die sogenannten Ammonium-Salze die in oft ähnliche Eigenschaften wie die Salze der Alkalimetalle haben.

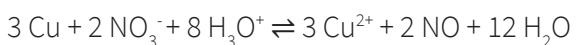
Ammoniak wird in großen Mengen (150-200 Mio t/a) als Grundchemikalie synthetisiert. Dabei kommt das sogenannte Haber-Bosch Verfahren zum Einsatz. Die beiden Gase Stickstoff und Wasserstoff werden bei  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  und hohem Druck unter Einsatz von Katalysatoren direkt zu  $\text{NH}_3$  umgesetzt.



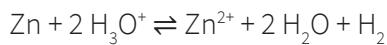
Die drastischen Reaktionsbedingungen und der Einsatz von Katalysatoren sind nötig um die stabile N≡N Dreifachbindung aufzubrechen. Die Reaktion selbst ist allerdings exotherm, erfolgt also unter Energieabgabe.

Eine weitere wichtige stickstoffhaltige Verbindung ist Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ). Der Stickstoff liegt in  $\text{HNO}_3$  in der Oxidationsstufe +V vor, ist also maximal oxidiert.  $\text{HNO}_3$  ist in reinem Zustand unbeständig und wird in wässriger Lösung verwendet. Eine übliche Konzentration im Handel ist 60 Massenprozent  $\text{HNO}_3$  in  $\text{H}_2\text{O}$ , die sogenannte konzentrierte Salpetersäure. Bei noch höherer Konzentration entwickelt  $\text{HNO}_3$  unter Lichteinwirkung oder beim Erhitzen das rötliche, giftige Gas  $\text{NO}_2$ . Man spricht dann von rauchender Salpetersäure.

Die Salpetersäure ist ein starkes Oxidationsmittel. Sie kann auch relativ edle Metalle wie z.B. das Kupfer oxidieren. Die oxidative Wirkung beruht dabei auf dem Nitrat-Anion in Kombination mit  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



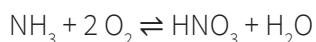
Hier entsteht neben  $\text{Cu}^{2+}$  das Gas Stickstoffmonooxid NO. Man muss die oxidierende Wirkung von  $\text{HNO}_3$  scharf von der schwach oxidierenden Wirkung von Säuren im Allgemeinen abgrenzen. Diese allgemeine oxidative Wirkung beruht auf  $\text{H}^+$  (bzw.  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) und ist wesentlich schwächer. So kann z.B. auch die nicht oxidierende Salzsäure (HCl) durch die Einwirkung von  $\text{H}^+$  (bzw.  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) Zink-Metall zu Zink-Kationen oxidieren:



Eine vergleichbare Reaktion wäre mit Kupfer nicht möglich, da das Redoxpotential von  $\text{H}^+$  hier nicht ausreicht. Eine Mischung aus drei Teilen Salzsäure und einem Teil Salpetersäure (Königswasser) kann praktisch alle Metalle auflösen. Das gilt auch für Gold und Platin, die sonst in Säuren unlöslich sind. Die Wirkung des Königswassers beruht auf der Bildung von monoatomarem (aktivem) Chlor und Nitrosylchlorid, beides starke Oxidationsmittel:



Salpetersäure ist ein wichtiges Grundprodukt der Industrie und wird durch die schrittweise katalytische Oxidation von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) erzeugt, für die der Chemiker Wilhelm Ostwald 1909 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde. Dieses Verfahren wird deshalb auch als Ostwald-Verfahren bezeichnet. Die Gleichung für die Gesamtreaktion lautet:



wobei die Reaktion eigentlich in einem dreistufigen Verfahren abläuft. Salpetersäure wird hauptsächlich zur Erzeugung von Düngemittel (z.B. Ammoniumnitrat) aber auch für die Synthese von Sprengmitteln eingesetzt.

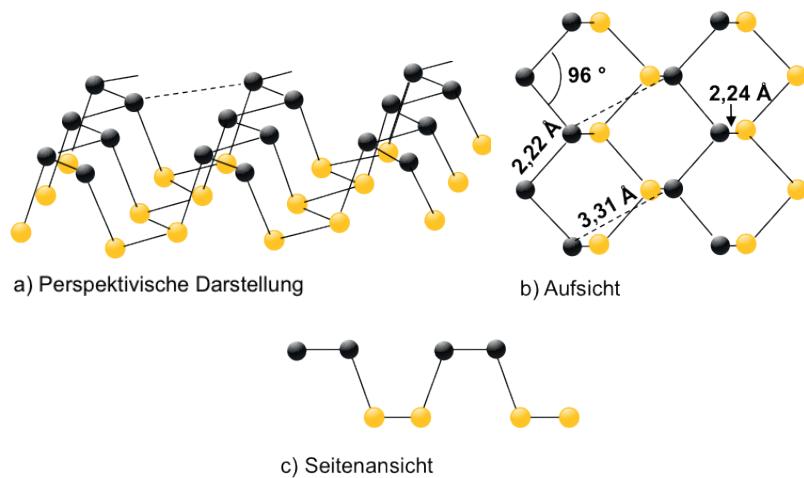
Mit Sauerstoff bildet der Stickstoff mehrere Stickstoffoxide die meist gasförmig sind. Dazu gehören  $\text{N}_2\text{O}$  (das Lachgas), sowie NO und  $\text{NO}_2$  die zu  $\text{N}_2\text{O}_2$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_4$  dimerisieren können:



Der Grund für die Dimersierungsreaktion ist, dass sowohl NO als auch  $\text{NO}_2$  ein ungepaartes Elektron besitzen. Der Grund dafür ist, dass die Atome eine ungerade Anzahl von Valenzelektronen zum Molekül beisteuern ( $\text{NO}: 5 + 6 = 11$  Elektronen;  $\text{NO}_2: 5 + 2 \times 6 = 17$  Elektronen). Die Monomeren NO und  $\text{NO}_2$  sind damit sogenannte Radikale. Im Dimer bilden die beiden ungepaarten Elektronen eine zusätzliche Bindung. Radikale sind aufgrund ihres ungepaarten Elektrons besonders reaktiv und oft unbeständig. Im Falle der Stickstoffoxide NO und  $\text{NO}_2$  sind die Monomeren aber recht beständig und kommen immer im Gleichgewicht mit ihrem Dimer vor. Die genannten Stickstoffoxide sind in relevantem Ausmaß für die Luftverschmutzung in urbanen Gebieten verantwortlich. Sie entstehen bei hohen Temperaturen während Verbrennungsreaktionen in Fahrzeugmotoren. Beide Gase sind giftig und außerdem für die Bildung von bodennahem Ozon mitverantwortlich. Um die Emission von Stickstoffoxiden in die Luft zu minimieren schreibt die EU Abgasnormen für Fahrzeuge vor. Die Reduktion der Stickstoffoxide im Abgas wird vor allem durch Abgaskatalysatoren erreicht die die Stickstoffoxide zu ungefährlichen Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) abbauen.

### 3.6.2. Der Phosphor

Wie schon bei den Chalkogeniden ist auch in der 5. Hauptgruppe die Änderung der Eigenschaften zwischen den ersten beiden Elementen der Gruppe besonders groß. Dies ist schon an den Reinelementen gut zu erkennen. Elementarer Phosphor (*phosphorus*, (griech.) Lichtträger) ist ein Feststoff und bildet mehrere allotrope Formen aus. Unter Normalbedingungen ist schwarzer Phosphor die stabilste Modifikation. In diesem sind die Phosphoratome mit je drei kovalenten Einfachbindungen zu gewellten, „unendlich“ ausgedehnten Doppelschichten verknüpft. Im Unterschied zu allen bisher besprochenen Festkörpern besteht der schwarze Phosphor also nicht aus konkreten Molekülen sondern aus einem ausgedehnten Netzwerk von kovalent gebundenen Atomen das sich über den gesamten Kristall erstreckt (siehe Abbildung 3.8). Schwarzer Phosphor ist reaktionsträge, hat einen metallisch anmutenden Glanz und ist ein elektrischer Halbleiter.



**Abbildung 3.8.** Kristallstruktur von schwarzem Phosphor.

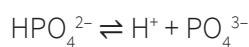
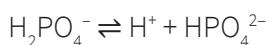
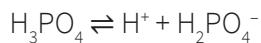
Ganz anders die ist die Struktur von weißem Phosphor, der durch Kondensation aus gasförmigem Phosphor an kühlen Oberflächen entsteht. In diesem Fall bildet der Phosphor konkrete  $\text{P}_4$  Moleküle bei denen jeder Phosphor mit drei kovalenten Einfachbindungen an drei benachbarte P-Atome gebunden ist, wodurch sich ein tetraederförmiges Molekül ergibt. Der Bindungswinkel P-P-P ist mit  $60^\circ$  sehr klein. Deshalb ist der weiße Phosphor wenig stabil und sehr reaktiv. Er ist also nur metastabil und wandelt sich bei Wärmebehandlung in stabilere Modifikationen um. Da weißer Phosphor aus neutralen Molekülen besteht

kann der Festkörper in unpolaren Lösungsmitteln wie  $\text{CS}_2$  aufgelöst werden. Er ist sehr giftig und an der Luft selbstentzündlich, weshalb er nur unter großen Vorsichtsmaßnahmen verwendet werden darf. Eine weitere Modifikation ist der rote Phosphor. Er ist amorph und entsteht beim Erhitzen von weißem Phosphor unter Luftabschluss wobei ein unregelmäßiges dreidimensionales Netzwerk von Phosphoratomen entsteht. Er ist an Luft stabil und entzündet sich erst bei einer Temperatur oberhalb von 300 °C. Die Entdeckung bzw. die Darstellung von Phosphor gelang zum ersten Mal 1669 dem deutschen Alchemisten Hennig Brand. Beim Eindampfen von Urin und anschließendem Glühen unter Luftabschluss entstand weißer Phosphor, erkennbar durch seine Eigenschaft im Dunklen nachzuleuchten (Phosphoreszenz).

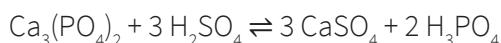
Phosphor kommt in der Natur vor allem anionisch gebunden in Form von Phosphaten vor, den Salzen der Phosphorsäure. Das Phosphat-Anion kommt in mehreren Mineralien vor, z.B. dem Apatit  $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$ , dem wichtigsten Phosphaterz. Phosphor ist für alle Organismen essentiell und findet sich im Körper z.B. in Knochen und Zähnen. Phosphate sind die Grundsubstanz für Nukleinsäuren und Basis für den Energiestoffwechsel in Form des Moleküls ATP (Adenosintriphosphat). In der chemischen Industrie wird Phosphor vor allem für die Erzeugung von Düngemitteln aber auch für die Herstellung von Tensiden, Pestiziden und im Bereich der Pyrotechnik verwendet.

### Einige Phosphorverbindungen

Phosphor bildet viele verschiedene Sauerstoffsäuren in denen der Phosphor alle Oxidationsstufen zwischen +I und +V annehmen kann. An dieser Stelle werden die wichtige Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und deren Kondensationsprodukte näher besprochen. Die Orthophosphorsäure ist eine dreibasige Säure und dissoziiert in drei Stufen:



Die entsprechenden Säureanionen heißen Dihydrogenphosphat ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), Hydrogenphosphat ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) und Orthophosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Die dritte Dissoziationsstufe ist aber nur in stark basischen Lösungen realisierbar. Die Orthophosphorsäure ist insgesamt nur eine mittelstarke Säure. Reine  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ist bei Raumtemperatur ein farbloser Festkörper der in Wasser gut löslich ist und als konzentrierte Phosphorsäure mit 85 Massenprozent  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in  $\text{H}_2\text{O}$  gehandelt wird. Es handelt sich um eine technisch wichtige Säure die durch das Umsetzen vom natürlich vorkommenden Mineral  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  mit Schwefelsäure erzeugt werden kann:

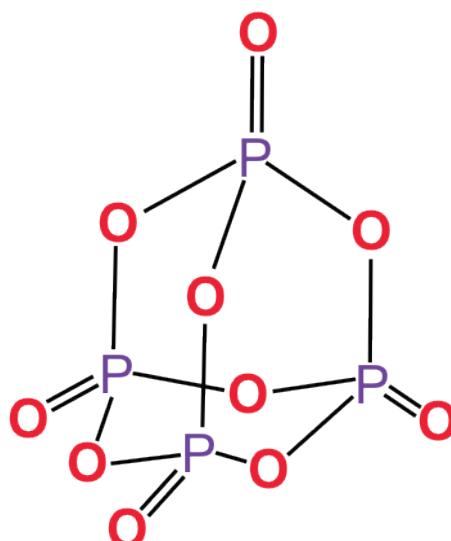
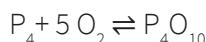


Das Molekül  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kann durch Erhitzen weiter entwässert werden. Dabei entsteht in einem ersten Schritt die sogenannte Diphosphorsäure, in weiteren Schritten gut definierte Polysäuren. Die entsprechende Bildungsreaktion nennt man eine *Kondensation unter Wasserabspaltung*:



Beim Entwässern bei höheren Temperaturen entstehen größere Moleküleinheiten. In diesem Fall muss man unterscheiden ob die Kondensationsreaktion zu linearen Ketten ( $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ , Polyphosphorsäuren), verzweigten Ketten ( $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ , Ultraphosphorsäuren) oder ringförmigen Molekülen ( $(HPO_3)_n$ , Metaphosphorsäuren) führt. Wichtig ist aber zu betonen, dass die Oxidationszahl am Phosphor von diesen Kondensationsreaktionen nicht verändert wird. In allen entstehenden Säuren hat der Phosphor die Oxidationsstufe +V.

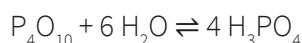
Der Endpunkt der Kondensation, also die völlige Entwässerung, würde zum Anhydrid der Orthophosphorsäure, dem Phosphor(V)-oxid  $P_4O_{10}$  führen (siehe Abbildung 3.9).  $P_4O_{10}$  wird allerdings technisch nicht durch die (schwierige) völlige Entwässerung von  $H_3PO_4$  erzeugt, sondern durch die vollständige Verbrennung von Phosphor mit Sauerstoff.



**Abbildung 3.9.** Struktur des Moleküls  $P_4O_{10}$ .

Es entsteht ein weißes Pulver das aus molekularen Einheiten aufgebaut ist, in denen jedes Phosphoratom von vier Sauerstoffen tetraedrisch umgeben ist. Drei der Sauerstoffe bilden Brücken zu benachbarten Phosphoratomen, während der vierte Sauerstoff nur an ein Phosphoratom gebunden ist. Der Phosphor ist  $sp^3$ -hybridisiert und in Sauerstoff ist mit einer zusätzlichen  $\pi$ -Bindung an den Phosphor gebunden (siehe Abbildung 3.9).

$P_4O_{10}$  reagiert heftig und stark exotherm mit Wasser und ist daher in der Chemie ein weit verbreitetes *Trocknungsmittel*. Man kann also  $P_4O_{10}$  verwenden um Spuren von Wasserdampf aus der Gasphase zu entfernen, wobei das  $P_4O_{10}$  über Zwischenstufen zur Orthophosphorsäure hydrolysiert wird. Das Wassermolekül greift dabei an den P–O–P Brücken an und spaltet diese in zwei P–OH Einheiten auf. Im Endprodukt der Hydrolyse, der Orthophosphorsäure, sind alle P–O–P Brücken aufgespalten, die tetraedrischen Einheiten um den Phosphor bleiben aber als Molekül  $H_3PO_4 = (OH)_3-P=O$  erhalten.



### 3.7. Die 4. Hauptgruppe: Kohlenstoff und Silicium

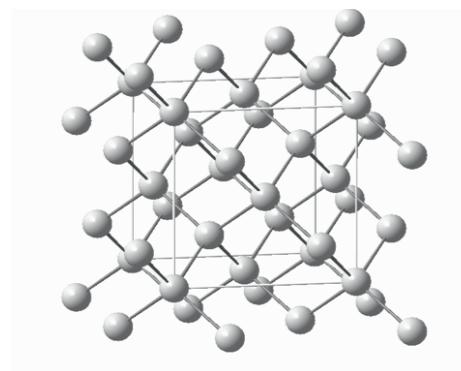
Die 4. Hauptgruppe (Gruppe 14) bilden die sogenannten Tetrele. Dazu gehören Kohlenstoff (C), Silicium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn), Blei (Pb). Mit der Valenzelektronenkonfiguration  $s^2p^2$  können die Elemente dieser Gruppe grundsätzlich vier Bindungen eingehen. Der Kohlenstoff ist ein Nichtmetall, Silicium und Germanium sind Halbleiter, Zinn und Blei zählen zu den Metallen. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften ändern sich innerhalb der Gruppe graduell. So zeigt sich einerseits die Zunahme von Dichte, Atomradius und metallischem Charakter. Andererseits nimmt die Ionisierungsenergie und Elektronegativität ab (siehe Tabelle 3.4.). Der Eigenschaftssprung zwischen Kohlenstoff und Silicium, den beiden ersten Elementen der Gruppe, ist wie schon bei den benachbarten Pentelen und Chalkogenen, groß. Diese beiden Elemente und ihre Verbindungen sind von überragender Bedeutung für den Menschen und werden deshalb im Folgenden genauer besprochen.

Atom	Kohlenstoff C	Silicium Si	Germanium Ge	Zinn Sn	Blei Pb
Ordnungszahl Z	6	14	32	50	82
Elektronenkonfiguration	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>2</sup>	[Kr] 5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>2</sup>	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6p <sup>2</sup>
Molare Masse M	12,01	28,09	72,64	118,71	207,2
Schmelzpunkt (°C)	3547 (Diamant) 3800 (Graphit)	1410	938	232	327
Siedepunkt (°C)	4800	2355	2830	2270	1740
	Nichtmetalle	Halbmetalle			Metall

**Tabelle 3.4.** Die Eigenschaften der 4. Hauptgruppe.

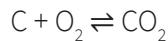
#### 3.7.1. Der Kohlenstoff

Elementarer Kohlenstoff kommt natürlich in zwei sehr unterschiedlichen Modifikationen vor: Dem Diamant und dem Graphit. Die großen Unterschiede der beiden Modifikationen sind in der jeweils vorliegenden Bindung begründet. Beim Diamant liegt am Kohlenstoff  $sp^3$ -Hybridisierung vor. Er ist damit kovalent mit vier weiteren Kohlenstoffatomen verbunden, die wiederum jeweils vier Bindungspartner haben. Die lokale Koordination ist dabei tetraedrisch. Der so entstehende Festkörper enthält ein dichtes dreidimensionales Netzwerk kovalenter C-C Bindungen das sich über den gesamten Kristall erstreckt (siehe Abbildung 3.10.).

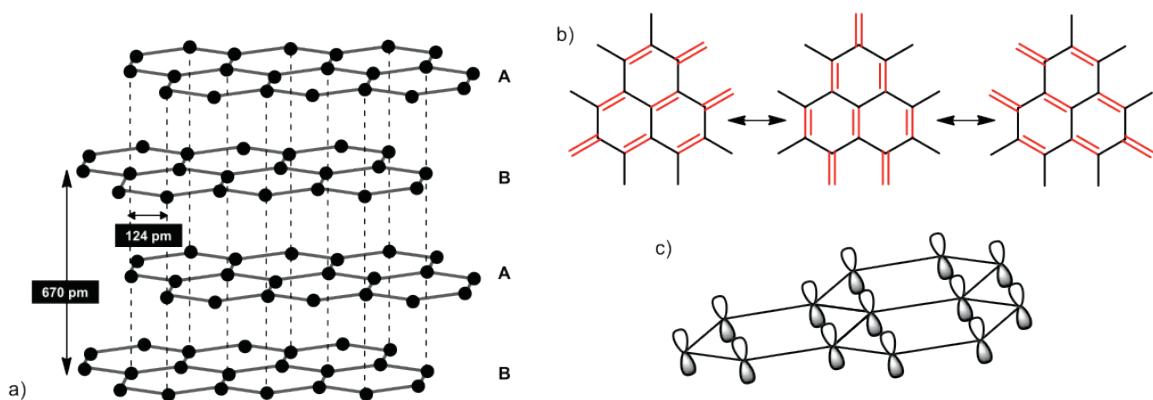


**Abbildung 3.10.** Die Kristallstruktur von Diamant.

Aufgrund der hohen Bindungsenergie der C-C Einfachbindung ( $348 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ist der Diamant ausgesprochen hart. Mit einer Mohs-Härte von 10 ist er der härteste natürliche Festkörper. Reine Diamanten sind vollkommen farblos und besitzen eine extrem hohe Wärmeleitfähigkeit, sind aber elektrische Isolatoren. Bei Normalbedingungen ist der Diamant metastabil. Er ist eine Hochdruck-Modifikation des Kohlenstoffs und entsteht auf natürlichem Weg nur in großer Tiefe im Erdinneren. In sehr seltenen Fällen können Diamanten aufgrund vulkanischer Aktivitäten so rasch aus der Tiefe aufsteigen, dass Sie bis zur Erdoberfläche gelangen können ohne sich in die stabilere Modifikation Graphit umzuwandeln. Dies sind die seltenen natürlich vorkommenden Diamanten die als Schmucksteine hoch begehrt sind und aufgrund von Verunreinigungen viele verschiedene Farbtöne annehmen können. Diamanten sind aber keineswegs „unvergänglich“ wie manche Edelsteinhändler suggerieren. Sie wandeln sich unter Luftausschluss bei etwa  $1500^\circ\text{C}$  rasch in Graphit um. An Luft verbrennen sie bereits bei ca.  $800^\circ\text{C}$  zu Kohlendioxid:



Der Graphit ist unter Normalbedingungen die stabile Modifikation des Kohlenstoffs. Im Graphit sind die Kohlenstoffatome  $\text{sp}^2$ -hybridisiert. Damit können drei Einfachbindungen zu benachbarten Kohlenstoff-Atomen gebildet werden, wobei der C-C-C Bindungswinkel  $120^\circ$  beträgt. Es entstehen planare hexagonale (sechseckige) Netze aus Kohlenstoffatomen. Das jeweils vierte Elektron befindet sich im  $p_z$  Orbital des Kohlenstoffs, also senkrecht zur Netzebene. Diese Elektronen bilden  $\pi$ -Bindungen aus, deren delokalizierter Charakter dem der aromatischen Kohlenwasserstoffe (siehe Kapitel 2.3.1) entspricht. Die delokalisierte  $\pi$ -Bindung erstreckt sich über das gesamte planare Netz und verstärkt die Bindung innerhalb der Schicht. Im Graphitkristall sind diese Netze versetzt übereinander gestapelt sodass (von oben betrachtet) die dritte Schicht mit der ersten identisch ist. Diese Schichtfolge wird gerne als A-B-A-B-... Schichtfolge beschrieben wobei mit „A“ und „B“ die jeweiligen Orientierungen der Schichten gemeint sind (siehe Abbildung 3.11.). Die Bindung zwischen den Schichten ist nur schwach. Damit ist der Graphit ein extrem *anisotroper* Festkörper, das heißt der Kristall hat in verschiedenen Richtungen sehr unterschiedliche Eigenschaften. Die elektrische und thermische Leitfähigkeit ist parallel zu den Schichten viel höher als senkrecht dazu. Darüber hinaus lassen sich die nur lose gebundenen Schichten gut gegeneinander verschieben, sodass der Graphit in diesen Richtungen sehr weich und gut verformbar ist. Der Graphit ist im Gegensatz zum Diamant schwarz, sehr weich und ein guter elektrischer Leiter. Er hat den höchsten Schmelzpunkt aller Elemente und kommt natürlich wesentlich häufiger vor als der Diamant.



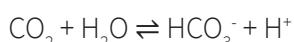
**Abbildung 3.11.** a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Graphit mit Stapelfolge A-B-A-B; b) Mesomere Grenzstrukturen der delokalisierten  $\pi$ -Bindung (Ausschnitt); c) an der  $\pi$ -Bindung beteiligte p-Orbitale senkrecht zur Schichtebene.

Es gibt noch andere Formen des elementaren Kohlenstoffs. Dazu gehören verschiedene kugelförmige Moleküle aus  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff, die sogenannten *Fullerene* ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{94}$ , ...) sowie das Graphen, eine zweidimensionaler aus einer einzelnen Graphitschicht bestehender Stoff. Technologische Bedeutung haben auch verschiedene schlecht kristallisierte Kohlenstoff-Formen wie z.B. Ruß, Glaskohlenstoff, Aktivkohle usw.

Der Kohlenstoff ist mit ca. 0,09 Massenprozent an der 14. Stelle der häufigsten Elemente auf der Erdoberfläche. Neben den eher seltenen elementaren Modifikationen Diamant und Graphit kommt er in großen Mengen gebunden in Carbonaten vor, darunter z.B.  $CaCO_3$  (Kalkstein, Marmor),  $MgCO_3$  (Magnesit) und  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$  (Dolomit). In der Luft ist Kohlenstoff in Form von  $CO_2$  enthalten. Ein erheblicher Teil des Kohlenstoffs ist in der Biosphäre gebunden, da der Kohlenstoff das Grundgerüst aller organischen Moleküle bildet und damit der Grundbaustein des Lebens ist. Große Mengen des Kohlenstoffs sind in Form von fossilen Brennstoffen wertvolle biogene (aus Lebewesen entstandene) Rohstoffe. Dazu gehört das Erdöl, das Erdgas (beide bestehen im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffgemischen) und die Kohle. Die verschiedenen Kohlearten (Steinkohle, Braunkohle usw.) bestehen aus elementarem Kohlenstoff in unterschiedlichem Anteil. Diese Kohlenstoffsubstanzen sind die Rohstoffe für die organische-chemische Industrie und wichtige Energieträger. Die Verbrennung dieser fossilen Brennstoffe versorgt die Menschheit mit enormen Mengen nutzbarer Energie. Das dabei entstehende zusätzliche  $CO_2$  in der Atmosphäre wird aber für die derzeit zu beobachtende Klimaerwärmung verantwortlich gemacht und ist deshalb problematisch.

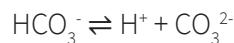
### Einige Kohlenstoffverbindungen

Das eben erwähnte  $CO_2$  ist neben CO eines von zwei Kohlenstoff-Oxiden. Beide Kohlenstoffoxide sind bei Normalbedingungen Gase. Im Kohlenstoffdioxid sind die beiden Sauerstoffatome durch Doppelbindungen an das zentrale Kohlenstoffatom gebunden. Das entstehende Molekül ist linear und reagiert mit Wasser schwach sauer. Formal ist  $CO_2$  das Anhydrid der „Kohlensäure“ ( $H_2CO_3$ ) die aber nicht stabil ist. Die saure Reaktion in Wasser ist auf die Bildung von Hydrogencarbonat zurückzuführen:



Da in der Atmosphäre  $CO_2$  vorhanden ist, reagiert mit Luft in Berührung stehendes Wasser wie z.B. Regenwasser oder an Luft destilliertes Wasser deshalb immer leicht sauer (pH 5-6). Nur  $CO_2$ -freies, reines

Wasser hat einen pH-Wert von 7. Das Hydrogencarbonat-Ion kann in basischen Lösungen ein weiteres Proton abspalten und so in das Carbonat-Ion übergehen:



Die beiden Anionen bilden zwei Reihen von Salzen, die Carbonate und die Hydrogencarbonate. Da die Kohlensäure nur eine schwache Säure ist, setzen diese Salze bei Kontakt mit starken Säuren wiederum  $\text{CO}_2$  frei. Tropft man z.B. auf kalkhaltiges Gestein verdünnte Salzsäure, so wird  $\text{CO}_2$ -Gas freigesetzt – ein wichtiger Schnelltest für Geologen:

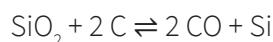


Im Kohlenstoffmonooxid (CO) hat der Kohlenstoff die Oxidationszahl +II und ist mit einer Dreifachbindung an den Sauerstoff gebunden. Beim Einatmen ist CO hochgiftig, da das CO-Molekül stärker an das Hämoglobin bindet als der Sauerstoff und damit der lebensnotwendige Sauerstofftransport im Blut unterbunden wird. Kohlenmonoxid (kurz für Kohlenstoffmonooxid) entsteht bei der Verbrennung von Kohlenstoffhaltigen Brennstoffen unter Sauerstoffmangel und sorgt immer wieder für tödliche Unfälle beim Umgang mit schlecht gewarteten Verbrennungsheizungen.

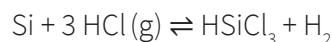
### 3.7.2. Das Silicium

Elementares Silicium ist ein grauer Festkörper mit metallischem Glanz. Er kristallisiert in derselben Struktur wie Diamant, seine Eigenschaften sind aber deutlich unterschiedlich. Silicium ist weniger hart (Mohs-Härte 6,5) und relativ spröde, d.h. es zerbricht leicht bei mechanischer Beanspruchung. Dies liegt an der deutlich geringeren Bindungsenergie der Si-Si Einfachbindung. Si ist kein reines Nichtmetall mehr sondern zählt zu den Halbmetallen, was sich unter anderem durch seinen Metallglanz und seine Halbleitereigenschaften (Bandlücke 1,1 eV) bemerkbar macht. Kristallines Silicium kann durch das Dotieren mit Fremdatomen die (wie Phosphor) mehr, oder (wie Aluminium) weniger Valenzelektronen aufweisen in sogenannte n- oder p-Halbleiter umgewandelt werden. Diese dotierten Siliciumhalbleiter haben eine viel kleinere Bandlücke und bilden die Basis der Halbleitertechnologie.

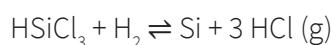
Silicium ist mit ca. 26 Massenprozent das zweithäufigste Element auf der Erdoberfläche und in Verbindung mit Sauerstoff als Quarz bzw. Silikatgestein der Grundbaustoff der Erdkruste. Si kommt nicht natürlich als Reinelement vor. Es wird durch die Reduktion von Quarzsand,  $\text{SiO}_2$ , mit Kohlenstoff im elektrischen Lichtbogen, also bei sehr hohen Temperaturen gewonnen.



Aufgrund der hohen Temperatur von ca. 1800 °C entsteht dabei Kohlenmonoxid statt  $\text{CO}_2$ . Das entstehende Si enthält noch einige Verunreinigungen. Für die Verwendung in der Halbleiterindustrie muss es nachgereinigt werden. Dazu wird Si zuerst mit HCl-Gas bei 300°C zu Trichlorsilan umgesetzt:



wobei auch Wasserstoff entsteht. Das flüssige Trichlorsilan wird anschließend durch fraktionierte Destillation sorgfältig gereinigt und danach bei höher Temperatur nach der umgekehrten Reaktion wieder zu reinem Si zersetzt:

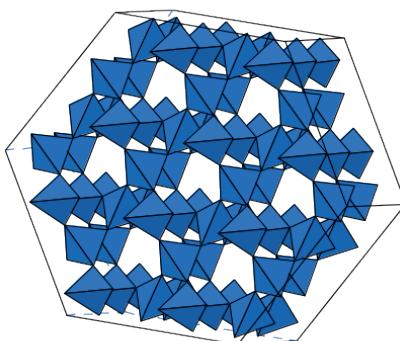


Dabei wird Silicium in der einer Reinheit von 99,99999 %, auch als Si (8N) bezeichnet, erhalten. In einem weiteren Schritt wird daraus durch Kristallziehen aus der Schmelze das für die Halbleiterindustrie wichtige einkristalline Silicium erzeugt. Die so erzeugten Kristalle können bis zu 2 m lang und 30 cm im Durchmesser sein. Sie werden in dünne Scheiben geschnitten (sogenannte Wafer) und daraus in aufwendigen Dünnschichtverfahren Computerchips erzeugt.

### Einige Silicium Verbindungen

Das Oxid des Silicium,  $\text{SiO}_2$  (Quarz), ist eine wichtige natürlich vorkommende Verbindung. In Kristallform als sogenannter Bergkristall kann er oft in Gesteinsklüften gefunden werden. Reiner Quarz ist farblos, kann aber durch metallische Verunreinigungen gefärbt sein und gilt dann z.B. als Rosenquarz oder Amethyst als Halbedelstein. Kleine Quarzkristalle kommen in vielen Gesteinen vor und bilden nach der Erosion dieser Gesteine Quarzsand der in riesigen Mengen verfügbar ist und den Ausgangsstoff der Siliciumchemie bildet. Zum Unterschied vom analogen  $\text{CO}_2$  besteht  $\text{SiO}_2$  nicht aus Molekülen sondern aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus Si-O Einfachbindungen. Das Si-Atom ist im Quarz  $\text{sp}^3$  hybridisiert und tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen umgeben. Die Sauerstoffe überbrücken wiederum jeweils zwei  $\text{SiO}_4$  Tetraeder.

Die entstehende dreidimensionale Netzwerkstruktur kommt in verschiedenen Modifikationen ( $\alpha$ - Quarz,  $\beta$ -Quarz, etc.) vor (siehe Abbildung 3.12.). Die unterschiedliche Bindungssituation erklärt die eklatanten Unterschiede von  $\text{CO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ . Das molekulare  $\text{CO}_2$  ist bei Normalbedingungen ein Gas,  $\text{SiO}_2$  mit seiner dreidimensionalen Netzwerkstruktur ist dagegen ein sehr stabiler und harter Festkörper der erst bei 1725 °C aufschmilzt.



**Abbildung 3.12.** Struktur von  $\alpha$ -Quarz. Gezeigt ist die Verknüpfung der tetraedrischen  $\text{SiO}_4$  Einheiten.

Die Silikate sind formal die Salze der Kieselsäure  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Wie die Orthophosphorsäure kann auch die Orthokieselsäure zu größeren Einheiten kondensieren wobei Wasser abgespalten wird. Die Anionen dieser polymeren Kieselsäuren finden sich in allen Silikatmineralen. Der Grundbaustein ist dabei wie im Quarz immer der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder der über Sauerstoffbrücken zu größeren Einheiten verknüpft sein kann. Allerdings tragen die entstehenden Einheiten hier immer negative Ladungen. Die Silikatminerale machen gemeinsam den Hauptbestandteil der Gesteine aus die uns umgeben. Je nach Polymerisationsgrad der Silikationen kann man folgende Silikattypen unterscheiden:

1. Inselsilikate enthalten einzelne  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Ionen
2. Gruppensilikate enthalten dimere Einheiten  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$
3. Ringsilikate enthalten ringförmige Einheiten wie z.B.  $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$
4. Bandsilikate enthalten kettenförmige Einheiten wie z.B.  $[\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}]_n$
5. Schichtsilikate enthalten anionische Schichten  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}]_n$

Als Kationen kommen in diesen Silikatmineralien fast alle Metallkationen vor die in der Erdkruste vorhanden sind, wobei die häufigen Metallkationen wie  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  usw. natürlich besonders oft vertreten sind. Das Endglied der Kondensation der Kieselsäure ist ein dreidimensionales Netzwerk von  $SiO_4$  wie es z.B. im sogenannten Silikagel durch Entwässerung von verdünnter Kieselsäure und anschließender Trocknung des porösen Feststoffs erhalten werden kann. Silikagel lagert  $H_2O$ -Moleküle an seiner Oberfläche an und kann deshalb als Trocknungsmittel verwendet werden.

Im einfachsten Fall wird Glas durch das gemeinsame Aufschmelzen von  $SiO_2$  (als Netzwerkbildner) mit  $Na_2O$ ,  $K_2O$  und  $CaO$  (als sogenannte Netzwerkwandler) erzeugt. Die Oxide der Netzwerkwandler entstehen dabei direkt in der Schmelze aus den Carbonaten  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  und  $CaCO_3$  unter  $CO_2$  Entwicklung. Beim Abkühlen erstarrt diese Schmelze ohne zu kristallisieren. Die Struktur von Gläsern ist die einer unterkühlten Flüssigkeit. Es existiert lokale Nahordnung, aber keine strenge Fernordnung wie im kristallinen Festkörpern. Der Netzwerkbildner  $SiO_2$  bildet ein aus verknüpften  $SiO_4$ -Tetraedern aufgebautes anionisches Netzwerk in dem die Kationen der Netzwerkwandler eingebaut sind.



Eine weitere technisch bedeutende Gruppe von Verbindungen sind die sogenannten Silicone. Das sind polymere Kieselsäurederivate mit -Si-O-Si- Bindungen wobei zusätzlich organische Molekülgruppen wie Methyl (- $CH_3$ ) an das Si gebunden sind. Silicone sind anorganische Polymere die in großer Menge für verschiedene Anwendungen synthetisiert werden. Je nach Vernetzungsgrad der Grundeinheiten spricht man von Ölen, Harzen oder Elastomeren auf Siliconbasis. Verwendung finden Silicone sowohl als Schmiermittel (Siliconöle) als auch in Form von Isoliermaterial, Dichtungen, Schläuchen usw.

### 3.8. Die Metalle

Im bisherigen Text von Kapitel 3 wurden nacheinander die Elemente der 8., 7., 6., 5. und 4. Hauptgruppe vorgestellt. Dem folgt nun eine kurze Gesamtdarstellung der Metalle die den Großteil der Elemente des Periodensystems ausmachen. Metallisch sind sämtliche Alkalimetalle (1. Hauptgruppe) und Erdalkalimetalle (2. Hauptgruppe), alle Elemente der 3. Hauptgruppe mit Ausnahme des Bor (B), sämtliche Nebengruppenelemente (Gruppe 3 - 12 des Periodensystems) sowie die f-Elemente (Lanthanoide und Actinoide). Damit sind etwa 80% der Elemente Metalle. Den Metallen gemeinsam ist ein Bündel von speziellen Eigenschaften. Dazu zählen:

- Der metallische Glanz
- Die Oberfläche des Metalls reflektiert das Licht spiegelnd
- Metalle lassen praktisch kein Licht passieren, d.h. sie sind völlig undurchsichtig (opak)
- Die Verformbarkeit (Duktilität)
- Metalle können (in bestimmtem Maße) plastisch verformt werden ohne zu zerbrechen
- Die gute Leitfähigkeit für Strom und Wärme
- Metalle sind grundsätzlich elektrische Leiter deren Widerstand bei Erhöhung der Temperatur zunimmt. Bei den sogenannten Halbmetallen (z.B. Si, Ge, As) ist es genau umgekehrt: ihr elektrischen Widerstand nimmt mit steigender Temperatur ab.

Die meisten Metalle kristallisieren in einer der folgenden drei Metallstrukturen (siehe Kapitel 1.1.18.): Cu-Typ (kubisch flächenzentriert), Mg-Typ (hexagonal dicht gepackt) und W-Typ (kubisch-dicht), benannt nach den Elementen Kupfer, Magnesium und Wolfram.



*Diese Kristallstrukturen sind hochsymmetrisch und gewährleisten eine dichte Atomanordnung mit hohen Koordinationszahlen.*



Die Koordinationszahl  $Z$  (Zahl der nächsten Nachbarn eines Atoms) ist beim Cu- und Mg-Typ 12 und beim W-Typ 8. Zum Vergleich: in der bereits besprochenen Diamantstruktur ist die Koordinationszahl 4. In ihren sonstigen physikalischen Eigenschaften unterscheiden sich die Metalle aber erheblich. Die Schmelzpunkte schwanken z.B. zwischen -39 °C beim Quecksilber (Hg) und 3410 °C beim Wolfram (W). Die meisten Metalle lassen sich leicht zu Kationen oxidieren und kommen in Salzen kationisch vor. Dabei können vor allem die Nebengruppenmetalle viele unterschiedliche Oxidationsstufen einnehmen. Kationen der Nebengruppen sind oft gefärbt und verleihen vielen Mineralien und Salzen ihre besondere Farbe.

Die vielen Gemeinsamkeiten der Metalle erklären sich aus dem gemeinsamen Bindungstyp, der **metallischen Bindung**.



*Anders als in kovalenten Verbindungen sind die bindenden Elektronen nicht in konkreten bindenden Orbitalen zwischen den Atomen lokalisiert, sondern sie sind in Festkörper delokalisiert.*



Ihre bindende Wechselwirkung ist daher nicht in einer bestimmten Raumrichtung entlang einer Bindungsachse festgelegt. Das klassische, bereits Ende des 19. Jahrhunderts entwickelte Bindungsmodell für Metalle geht von einem „Elektronengas“ aus das zwischen den regelmäßig angeordneten und positiv geladenen Atomrumpfen des metallischen Festkörpers frei beweglich ist. Dieses Modell kann die meisten Metalleigenschaften gut erklären, ist aber schon lange von dem quantenmechanisch begründeten Energiebändermodell abgelöst. Aus dem Vorhandensein einer delokalisierten, in alle Raumrichtungen gleichermaßen wirksamen Metallbindung lässt sich die Verformbarkeit der Metalle ableiten. Die elektrische Leitfähigkeit wird verständlich wenn man die Bindungselektronen als beweglich versteht. Und die speziellen metallischen Strukturen werden verständlich wenn man berücksichtigt, dass es eben keine speziellen Bindungsrichtungen gibt wo bindende Elektronenpaare lokalisiert sind. Es kann also die Koordinationszahl erhöht und damit die Packungsdichte der Atome optimiert werden.

Für die Menschheit sind metallische Werkstoffe unentbehrlich. Die Entdeckung und Nutzbarmachung der Metalle hat die Technologie entscheidend geprägt sodass ganze Zeitalter der Menschheitsgeschichte nach Metallen benannt sind (Bronzezeit, Eisenzeit). Metalle kommen in der Natur fast nur gebunden vor. Sie bilden die Kationen in Oxiden, Sulfiden, Silikaten, Carbonaten usw. die uns als Mineralien in Gesteine umgeben. Es sind daher chemische Prozesse notwendig um die reinen Metalle aus speziellen Gesteinen (den Erzen) zu erzeugen. Es gibt einige wenige Ausnahmen: die sogenannten Münzmetalle Gold (Au), Silber (Ag) und Kupfer (Cu) kommen auch gediegen vor und sind daher die ersten Metalle die die Menschheit

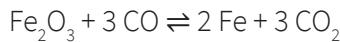
kennengelernt hat. Die meisten anderen Metalle werden aus Oxiden und Sulfiden durch Reduktion gewonnen. Für fast alle Metalle im Periodensystem gibt es heute spezielle Anwendungen. Sie werden entweder als Reinmetalle, in Form von metallischen Legierungen oder in Verbindungen genutzt. Der Grad der Nutzung hängt dabei auch von der Verfügbarkeit ab. Einige Metalle, z.B. das Rhenium (Re) sind extrem selten und kommen nur für Spezialanwendungen zum Einsatz. Andere Metalle wie das Eisen (Fe) und das Aluminium (Al) sind in riesigen Mengen verfügbar und eignen sich deshalb für Massenanwendungen.

### 3.8.1. Einige wichtige Gebrauchsmetalle

Das Eisen (Fe) ist das mit Abstand wichtigste Gebrauchsmetall. Es ist mit 4,7 Massenprozent am Aufbau der Erdkruste beteiligt und damit das 4. häufigste Element. Eisen wird durch Reduktion aus oxidischen Erzen gewonnen, wobei besonders  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zur Eisengewinnung verwendet werden. In großen Industrieanlagen, den sogenannten Hochöfen, wird das zerkleinerte Eisenerz mit Kohle, Luft und sogenannten Schlackenbildnern zu flüssigem Roheisen umgesetzt. Die Prozessenergie liefert dabei die Verbrennung der Kohle, wobei bei den hohen Temperaturen im Hochofen im sogenannten Boudouard-Gleichgewicht Kohlenstoffmonooxid entsteht:



Das entstehende gasförmige Kohlenstoffmonooxid ist das Reduktionsmittel zur Erzeugung von metallischem Eisen. Dieser Prozess läuft im Hochofen stufenweise ab, kann aber durch die folgende Gesamtreaktionsgleichung zusammengefasst werden:

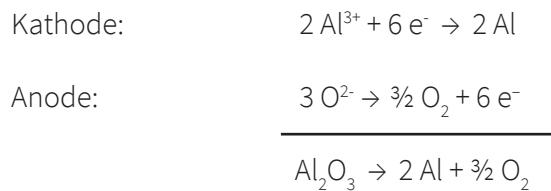


Das reduzierte Roheisen fällt bei den hohen Temperaturen im Hochofen (ca. 1600 °C) flüssig an und enthält noch viele Verunreinigungen wie z.B. C, Si, Mn, P und S. Flüssig ist auch die sogenannte Schlacke ein Abfallprodukt, das aus den Gesteinsbeimengungen des Eisenerzes entsteht. Das Roheisen wird in einem weiteren Schritt oxidativ im Stahlkonverter von seinen Verunreinigungen befreit. Durch spezielle Wärmebehandlungen und den Zusatz von Legierungsmetallen wie Cr, Ni, Mn, V, usw. können aus dem gereinigten Roheisen über 2000 verschiedene Stahlsorten erzeugt werden. Als Stahl bezeichnet man dabei alle Legierungen deren Hauptbestandteil das Eisen ist. Die enorme Vielseitigkeit der Stahlsorten macht das Eisen zum weitesten wichtigsten Metall.

Ein weiteres wichtiges Gebrauchsmetall ist das Aluminium (Al). Das Element Aluminium ist sogar noch häufiger als das Eisen (ca. 9%; damit dritthäufigstes Element in der Erdkruste). Aluminium lässt sich aber nur mit modernen chemischen Verfahren aus seinen Oxiden reduzieren und ist daher erst im 20. Jahrhundert zum Gebrauchsmetall geworden. Erzeugt wird es aus Bauxit einem Erz mit der ungefähren Zusammensetzung  $\text{AlO(OH)}$  das Verunreinigungen von Fe und Si enthält. In einem ersten Schritt wird aus Bauxit reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erzeugt indem man das Aluminium in einem basischen Aufschluss selektiv aus dem Bauxit herauslöst, als  $\text{Al(OH)}_3$  (Aluminiumhydroxid) ausfällt und zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  glüht wobei Wasserdampf frei wird.

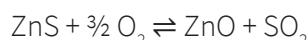


Aus dem so gewonnenen Aluminiumoxid wird das Metall durch die sogenannte Schmelzfluss-Elektrolyse gewonnen. Das Hauptproblem ist dabei der hohe Schmelzpunkt von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Man setzt  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (Kryolith) zu und vermindert so den Schmelzpunkt von über 2000 °C auf ca. 950 °C. Aus dieser Schmelze wird durch Elektrolyse Al und  $\text{O}_2$  erzeugt:

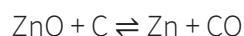


Aluminium hat einen für Metalle niedrigen Schmelzpunkt (660 °C) und fällt deshalb flüssig an. Es ist ein Leichtmetall und wird überall dort verwendet wo es auf Gewichtsreduktion ankommt, z.B. in der Luftfahrt. Aluminium wird durch das Legieren mit Elementen wie Si, Cu oder Mg gehärtet. Bei seiner Herstellung wird sehr viel elektrischer Strom verbraucht weshalb die Aluminiumerzeugung hauptsächlich in Ländern stattfindet die viel (billigen) Strom zur Verfügung haben.

Weitere wichtige Gebrauchsmetalle sind z.B. das Kupfer (Cu), das Nickel (Ni) und das Zink (Zn). Diese Metalle sind wesentlich seltener und kommen hauptsächlich als Sulfide vor. Vor ihrer Reduktion zum Metall müssen sie zuerst vom Sulfid zum Oxid umgesetzt werden. Diesen Vorgang nennt man Rösten. Als Beispiel sei hier das Zink genannt das als Mineral Zinkblende,  $\text{ZnS}$ , abgebaut wird. Die Zinkblende wird mit Sauerstoff in einer Röstreaktion zu Zinkoxid umgesetzt:



Das entstehende saure Gas  $\text{SO}_2$  muss, wie schon in Kapitel 3.5.2. diskutiert aus Gründen der Luftreinhaltung aus dem Abgas entfernt werden. Das entstandene Zinkoxid wird in einem zweiten Schritt mit Kohlenstoff reduziert wobei das Zinkmetall wegen seines niedrigen Siedepunkts von ca. 900 °C gasförmig anfällt. Es kann durch Destillation von Begleitmetallen gereinigt werden.



Die genannten Metalle werden in vielen Fällen zu besonderen Legierungen weiterverarbeitet. Legierungen von Kupfer und Zink werden beispielsweise als Messing bezeichnet und sind zur Erzeugung von Ziergegenständen und im Apparatebau in Verwendung.



## 4. Appendix

Präfix	Abkürzung	Faktor
exa-	E	$10^{18}$
peta-	P	$10^{15}$
tera-	T	$10^{12}$
giga-	G	$10^9$
mega-	M	$10^6$
kilo-	k	$10^3$
hecto-	h	$10^2$
deca-	da	$10^1$
deci	d	$10^{-1}$
centi-	c	$10^{-2}$
milli-	m	$10^{-3}$
micro-	$\mu$	$10^{-6}$
nano-	n	$10^{-9}$
pico-	p	$10^{-12}$
femto-	f	$10^{-15}$
atto-	a	$10^{-18}$

**Tabelle 4.1.** Tabelle der Präfixe.

Größe	Einheit	Einheiten-zeichen	in anderen SI-Einheiten ausgedrückt	in SI-Basis-Einheiten ausgedrückt
ebener Winkel	Radiant <sup>[N 2]</sup>	rad	m/m	1
Raumwinkel	Steradiant <sup>[N 3]</sup>	sr	m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>	1
Frequenz	Hertz	Hz		s <sup>-1</sup>
Kraft	Newton	N	J/m	m·kg·s <sup>-2</sup>
Druck	Pascal <sup>[N 4]</sup>	Pa	N/m <sup>2</sup>	m <sup>-1</sup> ·kg·s <sup>-2</sup>
Energie, Arbeit, Wärmemenge	Joule	J	N·m; W·s	m <sup>2</sup> ·kg·s <sup>-2</sup>
Leistung	Watt	W	J/s; V·A	m <sup>2</sup> ·kg·s <sup>-3</sup>
elektrische Ladung	Coulomb	C		s·A
elektrische Spannung (elektrische Potentialdifferenz)	Volt	V	W/A; J/C	m <sup>2</sup> ·kg·s <sup>-3</sup> ·A <sup>-1</sup>
elektrische Kapazität	Farad	F	C/V	m <sup>-2</sup> ·kg <sup>-1</sup> ·s <sup>4</sup> ·A <sup>2</sup>
elektrischer Widerstand	Ohm	Ω	V/A	m <sup>2</sup> ·kg·s <sup>-3</sup> ·A <sup>-2</sup>
elektrischer Leitwert	Siemens	S	1/Ω	m <sup>-2</sup> ·kg <sup>-1</sup> ·s <sup>3</sup> ·A <sup>2</sup>
magnetischer Fluss	Weber	Wb	V·s	m <sup>2</sup> ·kg·s <sup>-2</sup> ·A <sup>-1</sup>
magnetische Flussdichte, Induktion	Tesla	T	Wb/m <sup>2</sup>	kg·s <sup>-2</sup> ·A <sup>-1</sup>
Induktivität	Henry	H	Wb/A	m <sup>2</sup> ·kg·s <sup>-2</sup> ·A <sup>-2</sup>
Celsius-Temperatur	Grad Celsius <sup>[N 5]</sup>	°C		K
Lichtstrom	Lumen	lm	cd·sr	cd
Beleuchtungsstärke	Lux	lx	lm/m <sup>2</sup>	m <sup>-2</sup> ·cd
Radioaktivität	Becquerel	Bq		s <sup>-1</sup>
Energiedosis	Gray	Gy	J/kg	m <sup>2</sup> ·s <sup>-2</sup>
Äquivalentdosis	Sievert	Sv	J/kg	m <sup>2</sup> ·s <sup>-2</sup>
katalytische Aktivität	Katal	kat		s <sup>-1</sup> ·mol

**Tabelle 4.2.** Abgeleitete Einheiten.

Säuren, Basen und Salze			
HCN	Blausäure	CN <sup>-</sup>	-cyanid
HO CN	Cyansäure	OCN <sup>-</sup>	-cyanat
HSCN	Rhodansäure	SCN <sup>-</sup>	-thiocyanat (rhodanid)
HN <sub>3</sub>	Stickstoffwasserstoffsäure	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-azid
HNO <sub>2</sub>	Salpetrige Säure	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-nitrit
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-nitrat
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff	S <sup>2-</sup>	-sulfid
		HS <sup>-</sup>	hydrogensulfid
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Schwefelige Säure	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-sulfit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-sulfat
HCl	Salzsäure	Cl <sup>-</sup>	-chlorid
HClO	Hypochlorige Säure	ClO <sup>-</sup>	-hypochlorit
HClO <sub>2</sub>	Chlorige Säure	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-chlorit
HClO <sub>3</sub>	Chlorsäure	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-chlorat
HClO <sub>4</sub>	Perchlorsäure	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-perchlorat
HF	Flusssäure	F <sup>-</sup>	-fluorid
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Phosphorsäure	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-phosphat
		HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-hydrogenphosphat
		H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-dihydrogenphosphat
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Borsäure		
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kohlensäure	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-carbonat
		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-hydrogencarbonat
CH <sub>3</sub> COOH	Essigsäure	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-acetat
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Oxalsäure	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-oxalat
HCOOH	Ameisensäure	HCOO <sup>-</sup>	-formiat
NH <sub>3</sub>	Ammoniak	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammonium
NaOH	Natriumhydroxid		
KOH	Kaliumhydroxid		
		OH <sup>-</sup>	-hydroxid
		CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-chromat
		MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-permanganat
		O <sup>2-</sup>	-oxid
		O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	-peroxid
		Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	-dichromat
		H <sup>-</sup>	-hydrid

Tabelle 4.3. Säuren, Basen und Salze

Substanz	Löslichkeitsprodukt
$\text{BaCO}_3$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
$\text{CaCO}_3$	$4,7 \cdot 10^{-9}$
$\text{MgCO}_3$	$1 \cdot 10^{-5}$
$\text{PbCl}_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{PbCl}_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{CaF}_2$	$3,9 \cdot 10^{-11}$
$\text{Al(OH)}_3$	$5 \cdot 10^{-33}$
$\text{Ca(OH)}_2$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
$\text{Fe(OH)}_3$	$6 \cdot 10^{-38}$
$\text{Mg(OH)}_2$	$8,9 \cdot 10^{-12}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,3 \cdot 10^{-32}$
$\text{CaSO}_4$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
$\text{ZnS}$	$2,5 \cdot 10^{-22}$
$\text{NaHCO}_3$	$1,2 \cdot 10^{-3}$

**Tabelle 4.4.** Löslichkeitsprodukte verschiedener Salze bei 25 °C.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
IA	IIA	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	VIII B	IB	IB	IB	II B	III A	VA	VI A	VII A	VIII A	
Alkalimetalle	Erdalkalimetalle																	
1	1.008	H	Wasserstoff	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
6.941	9.012	Li	Be	Beryllium														
		Lithium			11	12	24.31											
		Na	Mg	Magnesium	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
		39.10	40.08	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Al	
		Kalium	Calcium	Scandium	Titan	Vanadium	Chrom	Mangan	Eisen	Cobalt	Nickel	Kupfer	Zink	Gallium	Silicium	Phosphor	Aluminium	
		37	38	39	40	41	92.91	95.94	42	43	44	45	46	47	48	49	50	
		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Rhodium	Palladium	Palladium	Palladium	Palladium	Germanium	Indium	
		55	56	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	98.91	98.91	101.07	102.91	106.40	107.87	112.41	114.82	118.69	121.75
		Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
		87	88	89	104	105	106	107	108	108	109	110	111	112	113	114	115	116
		(223.02)	(226.03)	(227.03)	(265)	(271)	(270)	(277)	(277)	(271)	(281)	(280)	(285)	(286)	(288)	(289)	(290)	(293)
		Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	
		Francium	Radium	Actinium	Rutherfordium	Dubnium	Seaborgium	Bohrium	Hassium	Mendelevium	Darmstadtium	Roentgenium	Copernicium	Nihonium	Flerovium	Moscovium	Livermorium	
		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	
		140.12	140.91	144.24	(146.92)	150.40	151.96	152.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97	176.00	177.00	
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Lu	Lu	
		Cer	Fräseodym	Neodym	Prometium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutetium	Yttrium	Yttrium	
		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	
		232.04	231.04	238.03	237.05	(244..06)	(243..06)	(247.07)	(247.07)	(251..08)	(252..08)	(257..10)	(259..10)	(262..11)	(264..11)	(266..11)	(268..11)	
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Lu	Lu	
		Thorium	Protactinium	Uran	Neptunium	Plutonium	Americium	Curium	Berkelium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendeleium	Nobelium	Lawrencium	Nobrium	Lawrencium	

Abbildung 4.1. Das Periodensystem.



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1.	Ein Wassermolekül, bestehend aus einem Sauerstoff und zwei Wasserstoffatomen.....	9
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.2.	Klassifizierung der Stoffe.....	9
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.3.	Brom in verschiedenen Aggregatzuständen.....	10
	zusammengestellt von Evelyn Fülop: Bromine_sphere.jpg, W. Oelen, CC-BY-SA 3.0, <a href="https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bromine_sphere.jpg">https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bromine_sphere.jpg</a> ; CNX_Chem_18_11_Gases.jpg, OpenStax, CC-BY 4.0, <a href="https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNX_Chem_18_11_Gases.jpg">https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CNX_Chem_18_11_Gases.jpg</a> ; Bromine layer on the inner surface of the vial is thinner.jpg, Hi-Res Images of Chemical Elements, CC-BY 3.0, <a href="https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bromine_layer_on_the_inner_surface_of_the_vial_is_thinner.jpg">https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bromine_layer_on_the_inner_surface_of_the_vial_is_thinner.jpg</a> .	
Abbildung 1.4.	Die Atommodelle nach Rutherford und Bohr.....	11
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.5.	Beispiel der Darstellung von Aluminium im Periodensystem. ....	12
	erstellt von Wolfgang Kandioller	
Abbildung 1.6.	Verschiedene Energieübergänge erzeugen unterschiedliche Spektrallinien. ....	14
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.7.	Der Welle-Teilchen-Dualismus. ....	14
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.8.	s-, p- und d-Orbitale. ....	16
	erstellt von Evelyn Fülop und Christian Schröder	
Abbildung 1.9.	Die Darstellung mit Orbitaldiagrammen für Helium (Ordnungszahl 2). Die Elektronenkonfiguration ist $1s^2$ , die Pfeile zeigen die Spinrichtung der Elektronen an.....	17
	erstellt von Wolfgang Kandioller	
Abbildung 1.10.	Die Konfigurationsbezeichnung für Helium. Die Hauptquantenzahl ist 1. Die Nebenquantenzahl $l = 0$ wird entsprechend mit dem Buchstaben s und die Gesamtelektronenanzahl 2 wird als Hochzahl dargestellt.....	18
	erstellt von Wolfgang Kandioller	
Abbildung 1.11.	Atomorbitalbesetzung des Kohlenstoffs mit der Elektronenkonfiguration ( $1s^2 2s^2 2p_2$ ), Bor ( $1s^2 2s^2 2p_1$ ) und Stickstoff ( $1s^2 2s^2 2p_3$ ). ....	18
	erstellt von Wolfgang Kandioller	
Abbildung 1.12.	Die Edelgaskonfiguration für Argon. Alle Außenschalen sind vollbesetzt. Dies ist energetisch besonders günstig und macht Edelgase unter Normalbedingungen unreakтив.....	19
	erstellt von Wolfgang Kandioller	
Abbildung 1.13.	Das Periodensystem der Elemente. In den Zeilen (Perioden) sind die Elemente aufsteigend nach Ordnungszahlen geordnet. Chemisch ähnliche Elemente stehen in derselben Spalte (Gruppe). ....	19
	erstellt von Martin Marker	

Abbildung 1.14.	Die Bildung eines Lithium Kations durch Elektronenabgabe (oben) und die Fluoridionenbildung durch Aufnahme eines Elektrons (unten).....	22
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.15.	Generelle Tendenzen für die Ionisierungsenergie innerhalb des PSE.....	23
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.16.	Ausschnitt aus der Struktur eines Natriumchlorid Kristalls. Jedes Natrium-Ion (orange) ist von sechs Chlorid-Ionen (grün) umgeben und umgekehrt. Die Koordinationszahl (KZ) ist somit 6.....	24
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.17.	Darstellung der Elektronenverteilung in einem Wasserstoffmolekül.....	25
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.18.	Übergang zwischen Ionen- und kovalenter Bindung. ....	26
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.19.	Formalladungen für a) das Ammonium-Ion (Gesamtladung +1) und b) das Kohlenmonoxid-Molekül (Gesamtladung 0).....	29
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.20.	Ausgewählte Molekülstrukturen mit Namen, Elementarzelle, 3D-Bild, allgemeiner Summenformel und Beispiel.....	30
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.21.	Die Molekülstrukturen von Methan ( $\text{CH}_4$ ), Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ).....	31
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.22.	Die drei Metallgittertypen von unten nach oben: Die hexagonal-dichte Packung, die kubisch-dichte Packung und die kubisch-flächenzentrierte Packung.....	32
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.23.	Der Zusammenhang zwischen Stoffmenge (n), Masse (m), Volumen (V), Teilchenanzahl (N) und der molaren Masse (M). ....	33
	erstellt von Wolfgang Kandioller	
Abbildung 1.24.	Ein Phasendiagramm. Wandert man entlang der x-Achse aus dem Gasbereich nach links kommt man erst in den flüssigen Aggregatzustand und dann in den festen. ....	37
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.25.	Energieabgabe in Form von Wärme während einer Reaktion in einem Kalorimeter.....	38
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.26.	Exotherme und endotherme Reaktion bildlich dargestellt. Während einer exothermen Reaktion wird Energie in Form von Wärme frei, während einer endothermen Reaktion muss Energie in Form von Wärme zugeführt werden.....	38
	erstellt von Evelyn Fülop	

Abbildung 1.27.	Der Satz von Hess gezeigt am Beispiel der Umwandlung von Kohlenstoff und Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid. Die Gesamtreaktionsenthalpie beträgt immer -393,5 kJ/mol und ist unabhängig vom Reaktionsweg. ....	39
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.28.	Für Gleichgewichtsreaktionen an denen Gase beteiligt sind, wird die Gleichgewichtskonstante in Paritaldrücken ausgedrückt. ....	40
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.29.	Diagramm der potentiellen Energie für eine Reaktion $A_2 + X_2 \rightleftharpoons [A_2X_2] \rightarrow 2AX$ ....	41
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.30.	Die Energiediagramme für eine nicht katalysierte (links) und eine katalysierte Reaktion (rechts). ....	43
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.31.	Das Phasendiagramm für Wasser. ....	43
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.32.	Die drei Aggregatzustände von Wasser und die Bezeichnung der Prozesse, die zu einer physikalischen Veränderung des Stoffes führen. ....	44
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.33.	Die Zusammenhänge zwischen $K_s$ und $K_B$ eines konjugierten Säure-Base-Paars. ....	53
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.34.	Bild einer galvanischen Zelle bestehend aus einem Elektrolyten, einer Zink- und einer Kupfer-Elektrode. ....	60
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.35.	Galvanische Zelle mit einer Norm-Wasserstoff-Elektrode und einer Kupferelektrode. ....	61
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 1.36.	Die Elektrolyse einer wässrigen Kupfer(II)-sulfat-Lösung zwischen Kupferelektroden. ....	64
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.1.	Unterschiedliche Formeldarstellungen des 1-Propanols. ....	67
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.2.	Einteilung der Kohlenwasserstoffe in einige wichtige Gruppen. ....	67
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.3.	Konfigurationsisomere von Molekülen mit der Summenformel $C_5H_{12}$ . ....	69
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.4.	Funktionsisomere von zwei Molekülen mit der Summenformel $C_3H_8O$ . ....	69
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.5.	Keto-Enol-Tautomerie am Beispiel des Acetons. ....	70
	erstellt von Evelyn Fülop	

Abbildung 2.6.	Keto-Enol-Tautomerie des Pentan-2,4-dions.....	70
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.7.	Valenzisomere Hex-1-en und Cyclohexan.....	70
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.8.	Z/E-Isomerie von But-2-en.....	70
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.9.	Chiralität ist ein am Griechischen angelehntes Kunstwort, das „Händigkeit“ bedeutet. Diese beruht darauf, dass sich die rechte und linke Hand nicht zur Deckung bringen lassen und sich somit wie Bild und Spiegelbild verhalten. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration werden die Prioritäten der Substituenten nach den Ordnungszahlen vergeben [Br (1); Isopropyl (2); Methyl (3); Wasserstoff (4)]. Dann wird das Molekül so gedreht, dass der Substituent mit der kleinsten Priorität (Wasserstoff) nach hinten steht und ein gedachter Kreis vom Substituenten der Priorität 1 über Priorität 2 zur Priorität 3 gezogen wird. Dieser geht im vorliegenden Fall im Uhrzeigersinn und somit liegt ein (R)-2-Brom-3-methylbutan vor.....	72
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.10.	Enantiomere und Diastereomere des 2,3-Dihydroxypentans.....	72
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.11.	Benennung verzweigter Alkane. ....	73
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.12.	Isolierte Doppelbindungen liegen so vor, dass es zu keiner Überlappung der p-Orbitale zwischen den beiden Doppelbindungen kommt. Bei konjugierten Doppelbindungen überlappen die p-Orbitale der Doppelbindungen miteinander. Kumulierte Doppelbindungen liegen direkt nebeneinander und gehen beide von einem sp-hybridisierten Kohlenstoffatom aus. ....	74
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.13.	Nachweis von Doppelbindungen durch die Addition von Brom (Br <sub>2</sub> ). ....	74
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.14.	Ethan, Ethen und Ethin als typische Vertreter der Alkane, Alkene und Alkine mit einer Darstellung der überlappenden p-Orbitale.....	75
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.15.	Benzen als Skelettformel mit Wasserstoffatomen, sowie Bindungslängen und Bindungswinkel; als Darstellung mit p-Orbitalen und mit Verdeutlichung der Orbitalüberlappung und der daraus resultierenden Mesomerie (s. Abbildung 3.16.).....	76
	erstellt von Evelyn Fülop	

Abbildung 2.16.	Energiebetrachtung der Mesomerieenergie mit hypothetischen mesomeren Grenzstrukturen (A und B) und der Delokalisierung dargestellt als Mesomeriestabilisierung. Die reale Struktur des Benzen-Moleküls stellt eine Überlagerung der beiden Grenzstrukturen dar. Keine der beiden mesomeren Grenzformeln (A und B) kann die wirkliche Struktur alleine wiedergeben. ....	76
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.17.	Toluol (i), Isopropylbenzen (Cumen) (ii), 1,2-Dimethylbenzen (ortho-Xylen) (iii), 1,3-Dimethylbenzen (meta-Xylen) (iv), 1,4-Dimethylbenzen (para-Xylen) (v), Brombenzen (vi), Nitrobenzen (vii), Benzen-sulfonsäure (viii) und 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) (ix).....	77
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.18.	Mechanismus der katalytischen Bromierung von Benzen. ....	78
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.19.	Ausgewählte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Heteroaromat. ....	79
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.20.	Ausgewählte Halogenalkane. ....	80
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.21.	Mechanismus der radikalischen Substitution ( $S_R$ ) am Beispiel der Chlorierung von Methan.....	82
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.22.	Ethanol (i) ist ein primärer Alkohol, 2-Propanol (Isopropanol) (ii) ist ein sekundärer Alkohol und 2-Methylpropan-2-ol (tert-Butanol) (iii) ist ein tertiärer Alkohol. Weiterhin: 1,2-Propandiol (iv) und 1,2,3-Propantriol (Glycerin) (v).....	82
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.23.	Negativer induktiver Effekt (-I-Effekt) am Beispiel eines Halogenalkans und eines Alkohols. ....	83
Abbildung 2.24.	Bimolekulare nukleophile Substitution ( $S_N2$ ) am Beispiel der Umsetzung von Brommethan mit einem OH <sup>-</sup> -Ion. Die Reaktionsgeschwindigkeit (v) hängt von der Konzentration beider Reaktionspartner ab.....	84
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.25.	Monomolekulare nukleophile Substitution ( $S_N1$ ) am Beispiel der Umsetzung von 2-Iod-2-methylpropan mit einem OH <sup>-</sup> -Ion. Die Reaktionsgeschwindigkeit (v) hängt nur von der Konzentration des Halogenalkans ab. ....	84
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.26.	Inversion der Konfiguration bei einer $S_N2$ -Reaktion. ....	85
	erstellt von Evelyn Fülop	

Abbildung 2.27.	Inversion und Retention der Konfiguration bei einer $S_N1$ -Reaktion. ....	86
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.28.	Ladungsstabilisierung im Phenolat-Anion. ....	86
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.29.	Strukturen von Brenzkatechin (i), Resorcin (ii), Hydrochinon (iii), Pyrogallol (iv) und Phlorglucin (v). ....	87
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.30.	Strukturen von Diethylether (i), n-Butylmethylether (ii), Diisopropylether (iii), Tetrahydrofuran (iv) und 1,4-Dioxan (v). ....	87
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.31.	Synthese eines Diethylethers aus Ethanol und Bromethan durch eine $S_N$ -Reaktion. ....	87
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.32.	Ethylamin (i) und Phenylamin (Anilin) (ii) sind primäre Amine, Diethylamin (iii) und Ethylmethylamin (iv) sind sekundäre Amine und Triethylamin (v) ist ein tertiäres Amin. ..	88
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.33.	Synthese eines primären Amins aus Ammoniak und einem Bromalkan durch eine $S_N$ -Reaktion. ....	88
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.34.	Methanal (Formaldehyd) (i) und Ethanal (Acetaldehyd) (ii) sind die kleinsten Vertreter der aliphatischen Aldehyde. Benzaldehyd (iii) und der in der Natur vorkommende Aromastoff 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin) (iv) sind aromatische Aldehyde. ....	89
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.35.	Propan-2-on (Dimethylketon, Aceton) (i), Butan-2-on (Ethylmethylketon) (ii), Cyclohexanon (iii) und Methylphenylketon (Acetophenon) (iv). ....	90
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.36.	Campher (i) und 4-(4'-Hydroxyphenyl)-butan-2-on (ii).....	91
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.37.	Methansäure (Ameisensäure) (i) und Ethansäure (Essigsäure) (ii) sind die beiden kleinsten Vertreter der aliphatischen Carbonsäuren; Benzoesäure (iii) ist ein Vertreter der aromatischen Carbonsäuren sowie Butan-1,4-disäure (Bernsteinsäure) (iv) ein Vertreter der Dicarbonsäuren.....	91
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.38.	Dissoziation (Protolyse) einer Carbonsäure in Wasser. ....	92
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.39.	Aldehyd- und Carboxygruppe in Ameisensäure sowie Oxidation zu $\text{CO}_2$ und $\text{H}_2\text{O}$ .....	92
	erstellt von Evelyn Fülop	

Abbildung 2.40.	Prop-2-ensäure (Acrylsäure) (i), Maleinsäure (ii), Fumarsäure (iii), 2-Aminopropansäure (iv), 2-Hydroxypropansäure (v), 2-Oxopropansäure (Brenztraubensäure) (vi) und 3-Brompropansäure (vii). ....	93
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.41.	Benzoësäure (i), Salicylsäure (ii), Phthalsäure (iii), Isophthalsäure (iv) und Terephthalsäure (v).....	93
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.42.	Mechanismus der Carbonsäureesterbildung in saurer Umgebung. ....	94
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.43.	Mechanismus der Carbonsäureesterhydrolyse in basischer Umgebung.....	94
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.44.	Essigsäureethylester (i), Essigsäureisobutylester (ii), Butansäuremethylester (iii) und Butansäureisopentylester (iv). ....	95
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.45.	Allgemeine Strukturen von Carbonsäureamiden (i), Carbonsäurehalogeniden (X = Cl, Br ) (ii) und Carbonsäureanhydriden (iii). ....	95
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.46.	Die sechs möglichen isomeren Tetrosen. Für die Bestimmung von Diatereomeren und Enantiomeren, siehe auch Abbildung 3.10.....	97
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.47.	Halbacetalbildung am Beispiel der D-Glucose. ....	97
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.48.	Bildung der $\beta$ -D-Fructopyranose und der $\beta$ -D-Fructofuranose.....	98
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.49.	Bildung einer glycosidischen Bindung. ....	98
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.50.	Saccharose (i), Lactose (ii) in der $\beta$ -anomeren Form und Maltose (iii) in der $\alpha$ -anomeren Form.....	98
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.51.	Struktur eines Fettes.....	99
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.52.	Strukturen unterschiedlicher C <sub>18</sub> -Fettsäuren.....	100
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 2.53.	Die zwanzig natürlichen L-Aminosäuren, aus denen im menschlichen Körper Peptide und Proteine aufgebaut sind. ....	101
	erstellt von Evelyn Fülop	

Abbildung 3.1.	Die Versuchsanordnung zur Elektrolyse von Wasser im Labormaßstab. ....	105
	erstellt von Martin Marker	
Abbildung 3.2.	Mesomere Grenzstrukturen von Ozon. ....	111
	erstellt von Martin Marker	
Abbildung 3.3.	Das Wassermolekül besitzt eine gewinkelte Struktur, wobei der Sauerstoff $sp^3$ -hybridisiert ist. Die Anordnung der Orbital eim Raum ist verzerrt tetraedrisch. ....	112
	erstellt von Martin Marker	
Abbildung 3.4.	Bindungsmodell einer Wasserstoff-Brücken-Bindung zwischen dem partiell positive geladenen Wasserstoff und dem partiell negative geladenen Sauerstoff zweier Wassermoleküle. ....	113
	erstellt von Martin Marker	
Abbildung 3.5.	Bei der Solvatisierung (bei Wasser als Lösungsmittel als Hydratation bezeichnet), lagern sich die polarisierten Wassermoleküle an die gelösten Ionen an und bilden eine Hydrathülle. ....	114
	erstellt von Martin Marker	
Abbildung 3.6.	Struktur eines Schwefel-Moleküls. Die thermodynamisch stabilste Form ist der $S_8$ -Ring. a) „Schwefelkrone“, b) $S_8$ -Ring von oben, c) Strukturformel (Lewis-Formel). ....	115
	erstellt von Martin Marker	
Abbildung 3.7.	Molekülstruktur von Ammoniak. Die Anordnung des Stickstoffatoms und der 3 Wasserstoffatome entspricht einer dreiseitigen Pyramide, also trigonal-pyramidal (vergleiche Kapitel 1.1.17). ....	119
	erstellt von Martin Marker	
Abbildung 3.8.	Kristallstruktur von schwarzem Phosphor. ....	121
	erstellt von Martin Marker	
Abbildung 3.9.	Struktur des Moleküls $P_4O_{10}$ . ....	123
	erstellt von Martin Marker	
Abbildung 3.10.	Die Kristallstruktur von Diamant. ....	125
	erstellt von Klaus Richter	
Abbildung 3.11.	a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Graphit mit Stapelfolge A-B-A-B; b) Mesomere Grenzstrukturen der delokalisierten $\pi$ -Bindung (Ausschnitt); c) an der $\pi$ -Bindung beteiligte p-Orbitale senkrecht zur Schichtebene. ....	126
	erstellt von Evelyn Fülop	
Abbildung 3.12.	Struktur von $\alpha$ -Quarz. Gezeigt ist die Verknüpfung der tetraedrischen $SiO_4$ Einheiten. ....	128
	erstellt von Klaus Richter	
Abbildung 4.1.	Das Periodensystem. ....	138
	erstellt von Martin Marker	

## Formelverzeichnis

Formel 1.1.	Formel zur Beschreibung des radioaktiven Zerfalls.....	12
Formel 1.2.	Allgemeine Formel für die Halbwertszeit des radioaktiven Zerfalls. ....	13
Formel 1.3.	Formel für die Energie des Photons (E), wobei $h$ das Planck'sche Wirkungsquantum ist und $f$ die Frequenz des Photons.....	15
Formel 1.4.	Zusammenhang zwischen Wellenlänge ( $\lambda$ ) und Impuls ( $\pi$ ) eines Teilchens, wobei $h$ wiederum das Planck'sche Wirkungsquantum ist.....	15
Formel 1.5.	Gleichung für Photonen basierend auf der speziellen Relativitätstheorie ( $p$ ist der Impuls des Photons, $E$ die Energie des Photons und $c$ die Lichtgeschwindigkeit).....	15
Formel 1.6.	Zusammenhang zwischen der Wellenlänge ( $\lambda$ ) des Lichts, der Lichtgeschwindigkeit ( $c$ ) und der Frequenz des Photons ( $f$ ). ....	15
Formel 1.7.	Berechnung der relativen Molekülmasse von Schwefelsäure. ....	21
Formel 1.8.	Berechnung des Dipolmoments.....	27
Formel 1.9.	Der mathematische Zusammenhang zwischen der Stoffmenge ( $n$ ), der Masse ( $m$ ) und der molaren Masse ( $M$ ).....	32
Formel 1.10.	Beispiel zur Berechnung des limitierenden Faktors.....	34
Formel 1.11.	Berechnung von Verdünnungen. ....	35
Formel 1.12.	Die Zustandsgleichung eines idealen Gases oder allgemeine Gasgleichung. ....	36
Formel 1.13.	Die mathematische Definition für die Reaktionsenthalpie $H$ .....	37
Formel 1.14.	Die Reaktionsenthalpie für die Umsetzung von Graphit (C) mit Wasserstoff ( $H_2$ ) kann aus den Reaktionsenthalpien der verschiedenen Teilreaktionen berechnet werden. ....	39
Formel 1.15.	Das Massenwirkungsgesetz (MWG) für die allgemeine Reaktion aus Formel 1.15. ....	39
Formel 1.16.	Die Arrhenius-Gleichung.....	41
Formel 1.17.	Die Reaktionswege für eine nicht katalysierte und eine katalysierte Reaktion. ....	43
Formel 1.18.	Die Lösungsreaktion von festem Silberchlorid zu gelösten Silber- und Chloridionen (oben). Nach Anwendung des Massenwirkungsgesetzes kann die Gleichgewichtskonstante $K$ für diesen Prozess ermittelt werden. ....	47
Formel 1.19.	Die allgemeine Formel des Löslichkeitsproduktes $L$ .....	47
Formel 1.20.	Die Definition für das Ionenprodukt von Wasser bei 25 °C. ....	49
Formel 1.21.	Die Definitionen für den pH-Wert, den pOH-Wert und das Ionenprodukt des Wassers. ....	50
Formel 1.22.	Das Massenwirkungsgesetz für die Dissoziation von Essigsäure in wässriger Lösung. ....	51
Formel 1.23.	Das 1:1 Verhältnis zwischen den $H^+$ Ionen, den $CH_3COO^-$ Ionen und der undissoziierten Essigsäure. ....	51
Formel 1.24.	Die Dissoziationskonstante für das Lösen von $x$ Mol Essigsäure in Wasser.....	51

Formel 1.25.	Die Berechnung des pH-Werts für eine wässrige Lösung mit schwach dissoziierter Essigsäure.....	52
Formel 1.26.	Das Massenwirkungsgesetz für eine Lösung von Ammoniak in Wasser. ....	52
Formel 1.27.	Die vereinfachte Basenkonstante $K_B$ unter der Annahme, dass $c(H_2O)$ konstant ist.....	52
Formel 1.28.	Die Basenkonstante für das Lösen von x Mol Ammoniak in Wasser.....	52
Formel 1.29.	Die Berechnungen zur Ermittlung des pOH-Werts analog zu den Rechnungen für das Auflösen einer schwachen Säure in Wasser.....	53
Formel 1.30.	Zusammenhänge für eine Säure HA und ihre konjugierte Base A; die eine Pufferlösung bilden.....	56

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1.	Klassifizierung von heterogenen Gemischen. Gasförmige Stoffe mischen sich immer homogen miteinander.....	10
Tabelle 1.2.	Tabelle der SI Einheiten inkl. Abkürzungen .....	11
Tabelle 1.3.	Die Orbitale mit ihren Bezeichnungen, Haupt- und Nebenquantenzahlen.....	16
Tabelle 1.4.	Mögliche Werte der Magnetquantenzahl $m$ bei gegebener Nebenquantenzahl $l$ und die sich daraus ergebenden Orbitaltypen mit ihrer Anzahl.....	16
Tabelle 1.5.	A Elektronenaffinität ausgewählter Elemente für die Aufnahme von einem Elektron. B Elektronenaffinität ausgewählter Elemente für die Aufnahme von zwei Elektronen.....	23
Tabelle 1.6.	Relative Elektronegativitäten der Hauptgruppenelemente nach Pauling.....	28
Tabelle 1.7.	Molekülstruktur in Abhängigkeit von der Anzahl der Valenzelektronen in der Valenzschale des Zentralatoms.....	30
Tabelle 1.8.	Zusammensetzung von einigen konzentrierten Reagenzien.....	35
Tabelle 1.9.	Charakteristische Beziehungen für einige Reaktionstypen.....	41
Tabelle 1.10.	Tabelle einiger amphoterer Spezies.....	49
Tabelle 1.11.	Eine Auswahl von Lewis-Säuren und Basen.....	49
Tabelle 1.12.	Die pH-Skala für Lösungen mit Konzentrationen bis 1 mol/L .....	50
Tabelle 1.13.	Einige Säuredissoziationskonstanten und Basenkonstanten bei 25 °C.....	54
Tabelle 1.14.	Dissoziationskonstanten für einige mehrprotonige Säuren in wässriger Lösung. ....	55
Tabelle 1.15.	Die elektrochemische Spannungsreihe (Normalpotentiale bei 25 °C). .....	63
Tabelle 2.1.	Häufig auftretende funktionelle Gruppen in organischen Verbindungen.....	68
Tabelle 2.2.	Auflistung einiger unverzweigter Alkane. ....	73
Tabelle 2.3.	Charakteristische Parameter von Ethan, Ethen und Ethin. ....	75
Tabelle 2.4.	Relative Nukleophilie einiger Anionen und Moleküle in Methanol.....	85
Tabelle 3.1.	Häufigkeit der Elemente auf der Erdoberfläche, Erdkruste (bis 30 km Tiefe), Hydrosphäre, Atmosphäre, Biosphäre.....	102
Tabelle 3.2.	Auszug aus der Zusammensetzung von sauberer und trockener Luft.....	106
Tabelle 3.3.	Die Gruppeneigenschaften der Halogene.....	108
Tabelle 3.4.	Die Eigenschaften der 4. Hauptgruppe.....	124
Tabelle 4.1.	Tabelle der Präfixe. ....	134
Tabelle 4.2.	Abgeleitete Einheiten. ....	135
Tabelle 4.3.	Löslichkeitsprodukte verschiedener Salze bei 25 °C. ....	136
Tabelle 4.4.	Säuren, Basen und Salze .....	137







universität  
wien

