

## Der zeitliche Verlauf einer Reaktion

Reagiert verdünnte Salzsäure mit Zinkpulver, lässt sich der Reaktionsfortschritt am Volumen des entstehenden Wasserstoffs verfolgen. Die zunächst starke Volumenzunahme wird im Verlauf der Reaktion immer geringer, d.h., für gleiche Zeitintervalle  $\Delta t$  wird die zugehörige Volumenzunahme  $\Delta V$  immer kleiner. Der Quotient aus  $\Delta V$  und  $\Delta t$  kann zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit herangezogen werden. Da bei dieser Reaktion der Volumenzunahme des Wasserstoffs eine Abnahme der Oxoniumionenkonzentration  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  entspricht, kann auch deren zeitliche Veränderung zur Erfassung der Reaktionsgeschwindigkeit dienen.

Sowohl  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  als auch die Konzentrationsabnahme  $\Delta c$  lassen sich aus den Versuchsdaten berechnen (siehe unten).

Da bei diesem Beispiel die Konzentration der Oxoniumionen im Verlauf der Reaktion abnimmt, besitzt  $\Delta c = c(t_1 + \Delta t) - c(t_1)$  ein negatives Vorzeichen. Anstelle der Abnahme der Oxoniumionenkonzentration kann man auch die Zunahme der Zinkionenkonzentration verfolgen. Allgemein wird man bei einer Reaktion dasjenige Edukt oder Produkt zur Messung heranziehen, das sich am einfachsten quantitativ bestimmen lässt.

## Reaktionsgeschwindigkeit

Verfolgt man z.B. die Konzentration eines sich bildenden Stoffes, so kann man die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit  $\bar{v}$  im Zeitintervall  $\Delta t$  angeben durch:

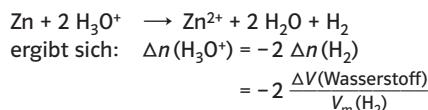
$$\bar{v} = \frac{c(t_1 + \Delta t) - c(t_1)}{\Delta t} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Die auf diese Weise ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit ist ein Mittelwert, dessen Größe von der gewählten Zeitspanne  $\Delta t$  abhängt. Wird die Konzentrationsabnahme eines reagierenden Stoffes bestimmt, so ist  $\Delta c$  negativ. Damit die Geschwindigkeit einen positiven Wert annimmt wird in diesem Fall definiert:

$$\bar{v} = - \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

## Berechnung von $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ und $c(\text{Zn}^{2+})$ aus $V(\text{Wasserstoff})$

Bei der Reaktion von Zink und Salzsäure



und damit folgende Konzentrationsänderung:

$$\Delta c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{\Delta n(\text{H}_3\text{O}^+)}{V(\text{Salzsäure})} = -2 \frac{\Delta V(\text{Wasserstoff})}{V_m(\text{H}_2) \cdot V(\text{Salzsäure})}$$

Die Konzentration  $c_t(\text{H}_3\text{O}^+)$  zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  lässt sich mithilfe der Ausgangskonzentration  $c_0(\text{H}_3\text{O}^+)$  berechnen:

$$c_t(\text{H}_3\text{O}^+) = c_0(\text{H}_3\text{O}^+) + \Delta c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Aus  $\Delta n(\text{Zn}^{2+}) = \Delta n(\text{H}_2)$  erhält man

$$c_t(\text{Zn}^{2+}) = \frac{V_t(\text{Wasserstoff})}{V_m(\text{H}_2) \cdot V(\text{Salzsäure})}$$



Für das Eintreten einer chemischen Reaktion müssen die Teilchen der Reaktionspartner zusammenstoßen. Um einen erfolgreichen **Zusammenstoß** hervorzurufen, ist eine bestimmte Mindestenergie der Teilchen und die richtige räumliche Orientierung erforderlich. Dieser Mindestenergiebetrag an kinetischer Energie wird als **Aktivierungsenergie** einer Reaktion bezeichnet.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion ist umso größer, je mehr **Zusammenstöße pro Zeiteinheit** in einer bestimmten Volumeneinheit und damit auch je mehr wirksame Zusammenstöße stattfinden.

Bei Reaktionen, die zwischen Stoffen in **verschiedenen Phasen** ablaufen, ist die Größe der Oberfläche (der Zerteilungsgrad) von ausschlaggebender Bedeutung, da nur die Teilchen reagieren können, die an der Oberfläche miteinander zusammenstoßen. In der Praxis versucht man z.B. durch feines Pulverisieren die Oberfläche zu vergrößern. Der größtmögliche Zerteilungsgrad für einen Stoff liegt vor, wenn er z.B. in Lösung in Form seiner Moleküle oder Ionen vorliegt. Daher strebt man an, möglichst viele Reaktionen in einem geeigneten Lösungsmittel ablaufen zu lassen.

Die Erhöhung der Anzahl der Zusammenstöße kann auf zwei Wegen erfolgen:

- Durch die Erhöhung der Teilchenanzahl der Reaktionspartner pro Volumeneinheit, d.h. durch die Erhöhung der **Konzentration**.
- Durch die Erhöhung der kinetischen Energie der Teilchen, d.h. durch die Erhöhung ihrer **Geschwindigkeit**. Sie stoßen dadurch zum einen häufiger, zum anderen aber auch heftiger zusammen, was die Wahrscheinlichkeit eines wirksamen Zusammenstoßes zusätzlich erhöht. Mit steigender Temperatur nimmt also der Anteil der Teilchen zu, die eine für einen erfolgreichen Zusammenstoß notwendige **Mindestenergie** aufweisen. Aus der Erfahrung ergibt sich folgende Regel: Bei vielen Reaktionen bewirkt eine Temperaturerhöhung um 10 °C etwa eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit (RGT-Regel).

**Katalysatoren** erhöhen die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen, indem sie ihre Aktivierungsenergie herabsetzen. Ihre Wirkung beruht meist darauf, dass der Katalysator mit einem der Edukte eine oder mehrere Zwischenverbindungen eingeht, sodass damit ein anderer Reaktionsweg mit niedrigerer Aktivierungsenergie ermöglicht wird. Bei der Bildung des Produkts aus den Zwischenverbindungen wird der Katalysator wieder freigesetzt.



## Chemisches Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz

Bei einer Reaktion im Gleichgewichtszustand ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion (dynamisches Gleichgewicht). Für diese Reaktionen gilt das Massenwirkungsgesetz (MWG): „Für jedes chemische Gleichgewicht ist das Produkt aus den Konzentrationen der rechts in der Reaktionsgleichung stehenden Teilchen dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der links stehenden Teilchen bei einer Temperatur konstant“.

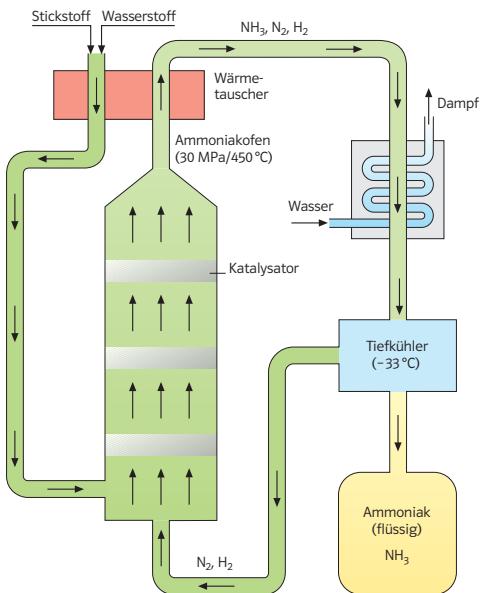
Mithilfe des MWG können Reaktionen im Gleichgewichtszustand quantitativ erfasst werden. So lassen sich bei bekannter Stoffmengenkonzentration durch Einsetzen die **Gleichgewichtskonstante** für eine bestimmte Temperatur oder bei bekannter Konstante und bekannten Ausgangskonzentrationen die Stoffmengenkonzentrationen der beteiligten Stoffe im Gleichgewichtszustand berechnen. Wichtig bei der Berechnung ist, dass Stoffmengenkonzentrationen eingesetzt werden müssen.

## Das Prinzip von Braun und Le Chatelier

Die Lage des chemischen Gleichgewichts (und damit die Konzentrationen der beteiligten Stoffe im Gleichgewicht) lässt sich von außen durch eine Änderung der Stoffmengen, durch Zufuhr oder Entzug von thermischer Energie und bei Reaktionen, an denen Gase beteiligt sind, durch Änderung des Volumens beeinflussen, sofern sich die Teilchenanzahl in der Gasphase bei der Reaktion ändert. Die Zufuhr eines Reaktionspartners verschiebt ein Gleichgewicht in die Richtung, die einen Teil dieser Komponente verbraucht. Die Wegnahme eines Reaktionspartners verschiebt ein Gleichgewicht in die Richtung, die einen Teil der Komponente entstehen lässt. Entzug von thermischer Energie begünstigt die exotherme Reaktion, Zufuhr von thermischer Energie die endotherme Reaktion. Eine Vergrößerung des Volumens begünstigt die Reaktion, die zu mehr Teilchen in der Gasphase führt, eine Verringerung wirkt sich umgekehrt aus.

1887 und 1888 formulierten Braun und Le Chatelier ein Prinzip, das die Gesetzmäßigkeiten bei der Verschiebung eines Gleichgewichts zusammenfasste: „Übt man auf ein im Gleichgewicht befindliches chemisches System Zwang aus durch Zufuhr bzw. Entzug von thermischer Energie, durch Änderung des Volumens oder der Stoffmengen, so verschiebt sich das Gleichgewicht in die Richtung, in der die Folgen des Zwangs (Temperatur-, Druck- und Konzentrationsänderung) verringert werden.“ Mit diesem „**Prinzip vom kleinsten Zwang**“ lässt sich also die Richtung der Gleichgewichtsverschiebungen bei einer Beeinflussung des Gleichgewichts angeben. Mit dem MWG lassen sich Gleichgewichte und Gleichgewichtsverschiebungen quantitativ beschreiben.





Die Ammoniaksynthese verläuft unter starker Wärmeentwicklung, deshalb ist der Katalysator in Rohren oder in mehreren Schichten angeordnet. Das kalte Synthesegas aus Stickstoff und Wasserstoff wird durch Kompressoren auf den Reaktionsdruck gebracht.

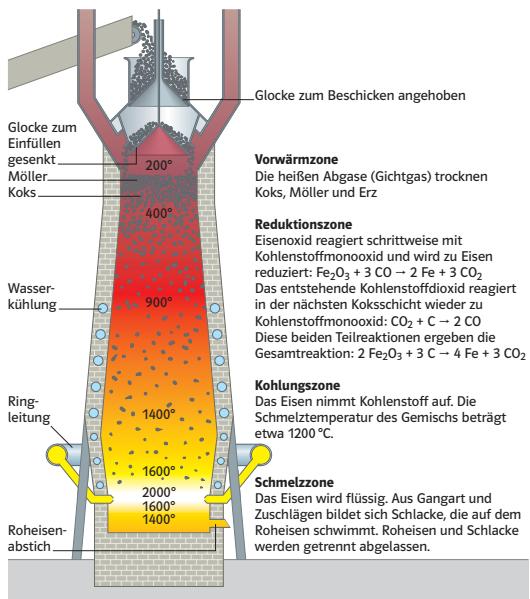
Erst nach Durchlaufen eines Wärmetaustauschers mit dem austretenden heißen Gasgemisch kommt das nun erhitze Synthesegas in den Kontakt Raum mit dem Katalysator. So wird die vorgesehene Reaktionstemperatur eingehalten. Reaktoren mit einer Tagesproduktion von 1500 Tonnen Ammoniak haben eine Höhe von 30 m bei einem Innendurchmesser von 2,4 m und einer Masse von 400 Tonnen. Als Katalysator dienen 6 bis 20 mm dicke, poröse Eisenkörpern, denen noch Metallocide beigemischt sind. Moderne Reaktoren enthalten bis zu 100 Tonnen Katalysator.

Das Synthesegas kommt etwa 30 Sekunden mit dem Katalysator in Berührung. In dieser kurzen Zeit stellt sich nicht das Gleichgewicht mit der maximalen Ammoniakausbeute ein. Es ist wirtschaftlicher, die Gase rasch über den Katalysator strömen zu lassen, da der Verzicht auf den maximalen Ammoniakanteil durch die viel größeren

Gasmengen überkompensiert wird. Die Synthese wird im Kreislauf betrieben, da so das gebildete Ammoniak durch Kühlung als Flüssigkeit abgetrennt und das Synthesegas wieder in den Synthesereaktor geführt wird. Meist durchströmt das Gas zur Ausbeutesteigerung noch einen zweiten Synthesereaktor.



Das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid bei Anwesenheit von glühendem Kohlenstoff nennt man Boudouard-Gleichgewicht. Es stellt ein typisches heterogenes Gleichgewicht dar, bei dem bei der Formulierung des Massenwirkungsgesetzes die als konstant anzusehende Konzentration (Aktivität) des Feststoffes nicht berücksichtigt werden muss. Große Bedeutung besitzt das Boudouard-Gleichgewicht beim Hochofenprozess.



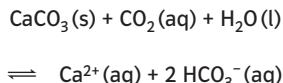
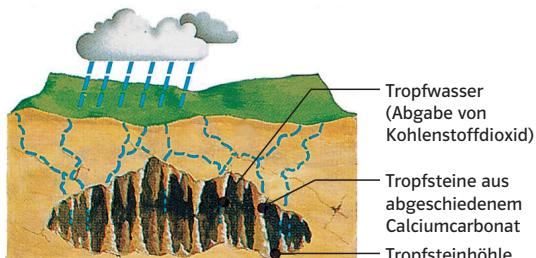
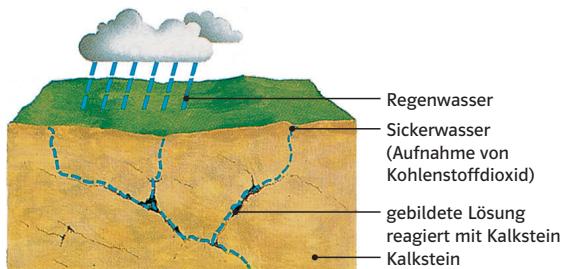
Aufbau eines Hochofens und Reaktionszonen

Der Hochofen arbeitet nach dem Gegenstromprinzip: Möller und Koks wandern kontinuierlich einem heißen Gasstrom entgegen. Im Bereich der Windformen (Verbrennungs- und Schmelzzone) reagiert der Sauerstoff des Heißwinds mit dem Kohlenstoff des Kokses zu Kohlenstoffdioxid. Diese stark exotherme Reaktion liefert den Hauptteil der Wärme im Hochofen. Das gebildete Kohlenstoffdioxid wird beim Aufstieg durch den glühenden Koks wieder zu Kohlenstoffmonoxid reduziert, dabei bildet sich das Boudouard-Gleichgewicht aus. Die Lage dieses Gleichgewichts ist temperaturabhängig, bei 900–1000 °C liegt fast ausschließlich Kohlenstoffmonoxid vor.

Dieses reduziert die Eisenoxide und wird dabei selbst zu Kohlenstoffdioxid oxidiert, das wiederum in der nächsten Koksschicht zu Kohlenstoffmonoxid reduziert wird. Diese Vorgänge wiederholen sich, bis weiter oben im Hochofen bei Temperaturen bis ca. 700 °C nach dem Boudouard-Gleichgewicht der Anteil von Kohlenstoffdioxid überwiegt. Bei der Bildung von Kohlenstoffdioxid entsteht fein verteilter Kohlenstoff, der im unteren Teil des Schachtes, in dem die Temperatur ausreichend hoch ist, auch unmittelbar als Reduktionsmittel wirken kann.



## Der natürliche Kreislauf des Kalks



Regenwasser nimmt beim Durchgang durch die Luft Kohlenstoffdioxid auf und erhält dadurch einen pH-Wert von etwa 5,7. Das **Bodenwasser** ist darüber hinaus durch Huminsäuren und durch Kohlenstoffdioxid aus dem Abbau organischen Materials **sauer**. Kommt dieses Wasser mit Kalkstein in Berührung, reagiert das schwer lösliche Calciumcarbonat zu hydratisierten Calcium- und Hydrogen-carbonationen. Dabei stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein.

Die durch gelöstes Calciumcarbonat hervorgerufene **Wasserhärte** bezeichnet man als temporäre Härte, da sie durch Kochen (Gleichgewichtsverschiebung!) beseitigt werden kann. Sind daneben noch Sulfationen gelöst, z.B. durch Lösen von Gips,  $\text{CaSO}_4$ , so wird die dadurch hervorgerufene Wasserhärte als permanente Härte bezeichnet, da sie durch Kochen nicht beseitigt werden kann. Beide „Härtungen“ zusammen ergeben die Gesamthärte des Wassers.

### Auswirkungen des harten Wassers

Seife kann ihre Waschwirkung (Oberflächenspannung herabsetzen, Schmutz dispergieren) nur ausüben, wenn freie, hydratisierte Seifenionen

vorliegen. Dies kann man z.B. daran erkennen, dass weiches Wasser mit etwas Seife geschüttelt, Schaum erzeugt. Im Gegensatz dazu erfolgt dies in hartem Wasser nicht, man beobachtet jedoch weiße Flöckchen von Kalkseife. Erst wenn alle  $\text{Ca}^{2+}$ - (und  $\text{Mg}^{2+}$ )-Ionen zu Kalkseife reagiert haben, können weitere Seifenanionen ihre Waschwirkung entfalten. Die Folge ist ein **hoher Seifenverbrauch**, bevor die Waschwirkung überhaupt einsetzt. Gelegentlich lagern sich die Kristalle der Kalkseife auch im Gewebe als harte Krusten ab, sodass das Gewebe im Laufe der Zeit vergraut, verfilzt und brüchig wird, da die Ablagerungen einzelne Fasern der Fäden zerschneiden. Auch verliert die Wäsche ihre Saugfähigkeit.

Die Gleichgewichtsverschiebung durch das Erhitzen von hartem Wasser führt zu **Kalkablagerungen** in Gefäßen, auf Heizstäben und in Rohren. Die Ablagerungen führen zu einer wesentlich schlechteren Übertragung von thermischer Energie auf die aufzuheizende Flüssigkeit, dies zieht einen höheren Energieverbrauch und schließlich auch Defekte nach sich. In Rohren wird der Querschnitt verengt, sodass weniger Wasser fließen kann.



Bei der Verbrennungsenthalpie handelt es sich um die Reaktionsenthalpie der Reaktion eines Stoffes mit Sauerstoff. Die Reaktionsenthalpien werden aus den molaren Bildungsenthalpien der an der Reaktion beteiligten Stoffportionen berechnet, hierbei gilt allgemein:

$$\Delta_r H = \sum_i \Delta n_i \cdot \Delta_f H_m$$

Die Reaktionsenthalpie ist die Summe der Produkte aus Stoffmenge und molarer Bildungsenthalpie der Reaktionsteilnehmer.

Die Vorgehensweise soll am Beispiel der Verbrennung von Propan erläutert werden. Zur Berechnung müssen die molaren Bildungsenthalpien der Verbindungen gegeben sein, die der Elemente in ihrem stabilsten Zustand ist null. Wenn bei der Reaktion Wasser entsteht, muss angegeben sein, ob dessen Aggregatzustand flüssig oder gasförmig ist (beim Kondensieren entsteht zusätzlich Kondensationswärme, die man dann berücksichtigen muss). Ferner benötigt man noch die Reaktionsgleichung:



Der Angabe einer Reaktionsenthalpie liegt immer eine Reaktionsgleichung zugrunde. Es ist zweckmäßig, die Reaktionsenthalpie für die Stoffmengen anzugeben, deren Beträge den Faktoren der Reaktionsgleichung entsprechen. Reagiert z.B. 1mol Propan mit 5mol Sauerstoff, so ist  $\Delta n(C_3H_8) = -1\text{ mol}$  und  $\Delta n(O_2) = -5\text{ mol}$ , da bei der Reaktion 1mol Propan und 5mol Sauerstoff „verbraucht“ werden. Dabei werden 3mol Kohlenstoffdioxid und 4mol Wasserdampf gebildet, es ist also  $\Delta n(CO_2) = +3\text{ mol}$  und  $\Delta n(H_2O(g)) = +4\text{ mol}$ .

Die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta_r H^\circ$  für die Reaktion ergibt sich mit den Tabellenwerten der molaren Standardbildungsenthalpien aus folgender Summe:

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= -1\text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^\circ(C_3H_8) - 5\text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^\circ(O_2) + 3\text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^\circ(CO_2) + 4\text{ mol} \cdot \Delta_f H_m^\circ(H_2O(g)) \\ &= -1\text{ mol}(-104\text{ kJ/mol}) - 5\text{ mol}(0\text{ kJ/mol}) + 3\text{ mol}(-393\text{ kJ/mol}) + 4\text{ mol}(-242\text{ kJ/mol}) \\ &= +104\text{ kJ} - 1179\text{ kJ} - 968\text{ kJ} = -2043\text{ kJ}\end{aligned}$$

Bei ganz exakter Berechnung müsste noch berücksichtigt werden, dass die Bildungsenthalpien und damit auch die Reaktionsenthalpien temperaturabhängig sind und die Verbrennungsreaktionen üblicherweise nicht bei Standardbedingungen ablaufen. Die dadurch verursachten Abweichungen sind jedoch so gering, dass sich die Standardreaktionsenthalpien mit einem sehr kleinen Verlust an Genauigkeit auf die entsprechenden Reaktionen bei anderen Temperaturen übertragen lassen.



Die Reaktionsenthalpie beim Verbrennen eines Stoffes kann in **Verbrennungskalorimetern** ermittelt werden. Der Stoff reagiert im Sauerstoffstrom zu heißen, gasförmigen Verbrennungsprodukten. Diese werden durch eine Kühlspirale geleitet und geben dabei ihre Wärme an das Wasser ab. Allerdings wird dabei häufig ein kleiner Teil der Verbrennungsenthalpie nicht erfasst, z.B. beim Einbringen der brennenden Stoffportion und beim Ableiten der nicht vollständig abgekühlten Verbrennungsgase. Werden elementare Stoffe, wie Kohlenstoff oder Schwefel, mit reinem Sauerstoff verbrannt, so kann aus der gemessenen Wärmemenge die molare Bildungsenthalpie  $\Delta_f H$  ermittelt werden.

Für die Umsetzung gilt: Die vom gesamten System aufgenommene und experimentell bestimmbarer Wärme ist dem Betrag nach gleich der **Reaktionswärme  $Q$** . Sie setzt sich aus der vom Wasser aufgenommenen Wärme  $Q_W$  und der vom Kalorimetergefäß aufgenommenen Wärme  $Q_K$  zusammen:

$$Q = Q_W + Q_K = c_W \cdot m_W \cdot \Delta T + C_K \cdot \Delta T = (c_W \cdot m_W + C_K) \Delta T$$

Es bedeuten

$m_W$ : Masse des Wassers;  $\Delta T$ : Temperaturdifferenz zwischen Endtemperatur  $T_2$  und Anfangstemperatur  $T_1$ ;  $\Delta T = T_2 - T_1$ ;  $c_w = 4,1868 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ : spezifische Wärmekapazität des Wassers, gerundet  $4,19 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ ;  $C_K$  ist die Wärmekapazität des Kalorimetergefäßes. Sie wird vor der eigentlichen Messung experimentell ermittelt.

### Bestimmung der Wärmekapazität $C_K$ :

Gießt man 100 g Wasser von  $60^\circ\text{C}$  in ein mit 100 g Wasser von  $20^\circ\text{C}$  gefülltes Kalorimeter, so erhält man nicht 200 ml Wasser von  $40^\circ\text{C}$ , sondern von einer etwas niedrigeren Temperatur. Das warme Wasser erwärmt nicht nur das kalte Wasser, sondern auch das Kalorimeter. Nimmt dieses bei einer **Temperaturerhöhung um  $\Delta T$**  die Wärme  $Q$  auf, so ist der Quotient  $Q/\Delta T = C_K$ , die Wärmekapazität des Kalorimeters. Um diese zu bestimmen, wird Wasser der Masse  $m_1$  und der Temperatur  $T_1$  eingefüllt. Danach wird eine gleich große Portion warmen Wassers der Temperatur  $T_2$  hinzugefügt und die Mischungstemperatur  $T_{\text{misch}}$  gemessen. Das warme Wasser gibt die Wärme  $Q_2$  ab ( $Q_2$  ist negativ>):

$$Q_2 = c_w \cdot m_2 \cdot (T_{\text{misch}} - T_2)$$

Das kältere Wasser und das Gefäß nehmen Wärme auf:

$$Q_1 = (c_W \cdot m_1 + C_K) \cdot (T_{\text{misch}} - T_1)$$

Mit  $Q_1 + Q_2 = 0$  (Energieerhaltung) ergibt sich eine Gleichung, die nach  $C_K$  aufgelöst werden kann:

$$C_K = -\frac{c_w \cdot m_2 \cdot (T_{\text{misch}} - T_2)}{(T_{\text{misch}} - T_1)} - c_W \cdot m_1$$

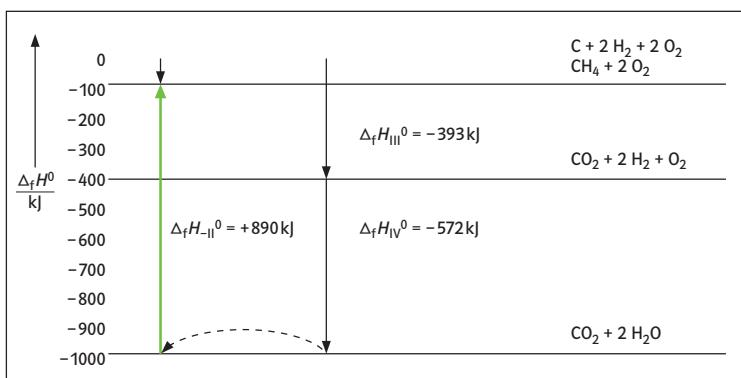


Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit einer Anwendung des Satzes von Hess: „Die Enthalpieänderung zwischen zwei Zuständen ist unabhängig vom Reaktionsweg“. Diese Formulierung ist ein „Spezialfall“ des Energieerhaltungssatzes (oder Ersten Hauptsatzes der Energetik), der besagt, dass die Summe aller Energiearten in einem isolierten System konstant ist.

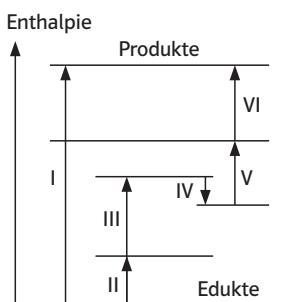
Wenn also zum Beispiel bei zwei verschiedenen Reaktionsführungen die Ausgangs- und die Endzustände jeweils miteinander übereinstimmen, dann muss die Enthalpieänderung für beide Vorgänge gleich sein, unabhängig davon, über welche Zwischenschritte oder auf welchen Wegen der Endzustand erreicht wurde. Hieraus ergibt sich auch, dass die Enthalpieänderungen für eine Hin- und Rückreaktion im Betrag gleich, im Vorzeichen aber verschieden sind.

Enthalpediagramm  
zur Bestimmung der Bildungs-  
enthalpie von Methan

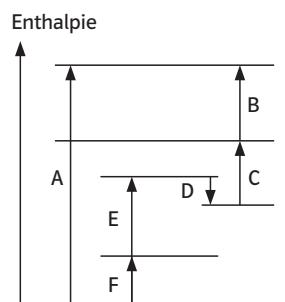
Zwei gedachte Wege zur Bildung von Methan aus den Elementen



Daraus resultiert, dass die Summe aller Enthalpieänderungen bei einer Folge von chemischen Reaktionen gleich null ist, wenn am Ende der Ausgangszustand wieder vorliegt. Eine solche Reaktionsfolge bezeichnet man als Kreisprozess.



Satz von Hess  
Für die Enthalpieänderung gilt  
 $I = II + III + IV + V + VI$



Energieerhaltungssatz  
für Enthalpieänderungen  
in einem Kreisprozess  
 $A + B + C + D + E + F = 0$

Enthalpieänderung in einem Kreisprozess



Die Reaktionsenthalpie ist die Summe der Produkte aus Stoffmengenänderung und molarer Standard-Bildungsenthalpie der Reaktionsteilnehmer:

$$\Delta_r H = \sum_i \Delta n_i \cdot \Delta_f H_{m_i}$$

Die Reaktionsentropie ist die Summe der Produkte aus Stoffmengenänderung und molarer Standard-entropien der Reaktionsteilnehmer:

$$\Delta_r S = \sum_i \Delta n_i \cdot S_{m_i}$$

Bei der Berechnung muss beachtet werden, dass die molaren Standard-Entropien der Elemente nicht null sind.

Die freie Standard-Reaktionsenthalpie wird mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung berechnet, dabei ist  $T$  die Temperatur der thermodynamischen Standardbedingungen ( $T = 298 \text{ K}$ ):

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

Aus tabellierten Werten der freien Standard-Bildungsenthalpien  $\Delta_f G_m^\circ$  kann man die freien Reaktionsenthalpien direkt berechnen:

$$\Delta_r G = \sum_i \Delta n_i \cdot \Delta_f G_{m_i}$$

Da für die Verbrennung von Ethanol  $\Delta_r G^\circ < 0$  ist, liegt eine exergonische Reaktion vor, das heißt, diese Reaktion verläuft bei der Temperatur  $T$  (hier: Standardbedingungen) spontan. Damit ist ausgesagt, dass diese Reaktion prinzipiell abläuft, über die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufs und eine eventuell erforderliche Aktivierung wird jedoch nichts gesagt. So reagieren z.B. Ethanol und Sauerstoff bei Standardbedingungen ohne Aktivierung nicht miteinander.

Die Feststellung, ob eine Reaktion bei einer bestimmten Temperatur möglich ist oder nicht, ist für die Chemie von grundlegendem Erkenntniswert. Prinzipiell kann eine chemische Reaktion ablaufen, wenn die Entropie in System und Umgebung insgesamt zunimmt, d.h., sie kann auch ablaufen, wenn die Entropie des Systems für sich abnimmt, dann muss jedoch die Zunahme der Entropie der Umgebung überwiegen.

Die Entropieänderung bei einer Reaktion ist

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta_r S + \Delta S_{\text{umg}} = \Delta_r S - Q/T > 0$$

Bei konstantem Druck und Temperatur gilt:

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta_r S - \Delta_f H/T \text{ bzw. } -T \Delta S_{\text{ges}} = -T \Delta_r S + \Delta_r H$$

Für das Produkt  $-T \Delta_r S_{\text{ges}}$  hat der amerikanische Chemiker J. W. Gibbs eine neue Zustandsgröße, die freie Enthalpie  $G$  eingeführt, man erhält so die Gibbs-Helmholtz-Gleichung:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

Daraus folgt für spontan ablaufende (exergonische) Reaktionen  $\Delta S_{\text{ges}} > 0 \iff \Delta_r G < 0$ .

Nicht spontan ablaufende Reaktionen sind endergonische Reaktionen, für diese gilt  $\Delta_r G > 0$ .



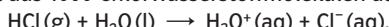
Diese Rücktitration besitzt eine große Bedeutung bei der **Bestimmung des Kalkgehalts von Böden**. Dieser spielt für die landwirtschaftliche Nutzung und für eine sinnvolle und gezielte Düngung eine Rolle. Auch die Belastbarkeit des Bodens durch sauren Regen hängt wesentlich von seinem Kalkgehalt ab, der aus der Verwitterung von kalkhaltigem Gestein herrührt, auf dem der Boden entstanden ist. Die Berechnung um die Rücktitration wird zunächst dadurch vereinfacht, dass die eingesetzten sauren und alkalischen Lösungen die **gleichen Konzentrationen** besitzen. Da nach der Neutralisationsgleichung  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$  ein Oxoniumion mit *einem* Hydroxidion reagiert, reagieren auch gleiche Stoffmengen der Ionen miteinander. Gleich große Volumenportionen mit gleichen Stoffmengenkonzentrationen besitzen gleiche Stoffmengen an reagierenden Teilchen.

Beispiel:  $V(\text{Salzsäure}) = 50 \text{ ml}$ ;  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/l}$

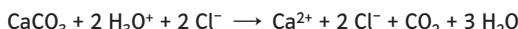
Mit  $c = n/V$  und  $n = c \cdot V$  ergibt sich  $n(\text{H}_3\text{O}^+) = 1 \text{ mol/l} \cdot 0,05 \text{ l} = 0,05 \text{ mol}$ .

Entsprechend ist bei  $V(\text{Natronlauge}) = 50 \text{ ml}$  und  $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol/l}$  auch  $n(\text{OH}^-) = 0,05 \text{ mol}$ .

Die verwendete Relation  $n(\text{HCl}) = n(\text{H}_3\text{O}^+)$  gilt allgemein nur für einprotonige starke Säuren. Hintergrund ist die Protolysereaktion, die zu den Oxoniumionen führt und nur bei starken Säuren zu 100% abläuft, sodass z.B. aus 1000 Chlorwasserstoffmolekülen auch 1000 Oxoniumionen entstehen:



Den Bezug von der durch die Reaktion verbrauchten Volumenportion an Salzsäure zu der ehemals vorliegenden Kalkportion erhält man über die **Stoffmengenrelation**, die auf der Basis der Reaktionsgleichung aufgestellt werden kann:



Man erkennt, dass eine Elementargruppe Calciumcarbonat mit zwei Oxoniumionen reagiert. Entsprechend ist die Stoffmengenrelation:

$$\frac{n(\text{CaCO}_3)}{n(\text{H}_3\text{O}^+)} = \frac{1}{2} \Rightarrow n(\text{CaCO}_3) = \frac{1}{2} \cdot n(\text{H}_3\text{O}^+)$$

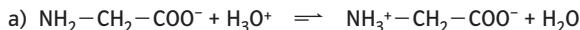
Daraus lässt sich die Masse des enthaltenen Kalks und anschließend der **Massenanteil des Kalks** an der Probe berechnen. Dieser Zahlenwert kann als Dezimalzahl oder in Prozent angegeben werden (0,91 oder 91%).



Die Titrationskurve von Glycin zeigt zwei Abschnitte, in denen sich der pH-Wert nur geringfügig verändert. Hier liegen Puffergleichgewichte vor. In dem Abschnitt dazwischen verändert sich der pH-Wert sprunghaft. Es liegt nahezu keine Pufferwirkung vor.

Eine entsprechende Lage der Wendepunkte ergäbe sich auch bei der umgekehrten Titration einer alkalischen Lösung der Aminosäure mit Salzsäure.

Dafür lassen sich die folgenden Puffergleichgewichte formulieren, auf die die Henderson-Hasselbach-Gleichung angewandt werden kann:



$$\text{pH}_2 = \text{p}K_{\text{s}2} + \lg \left\{ \frac{c(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-)}{c(\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-)} \right\}^*$$

Für  $c(\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-) = c(\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-)$ , also am Wendepunkt 3,

gilt  $\text{pH}_2 = \text{p}K_{\text{s}2}$  (= 9,78, Literaturwert)

und



$$\text{pH}_1 = \text{p}K_{\text{s}1} + \lg \left\{ \frac{c(\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-)}{c(\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-COOH})} \right\}^*$$

Für  $c(\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-) = c(\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-COOH})$ , also am Wendepunkt 1,

gilt  $\text{pH}_1 = \text{p}K_{\text{s}1}$  (= 2,35, Literaturwert)

\*) Die geschweiften Klammern geben an, dass nur der Zahlenwert der Konzentrationen eingesetzt wird.



**Säure- und Basekonstanten.** Will man die Stärke verschiedener Säuren bzw. Basen miteinander vergleichen, muss man ihre Reaktionen mit der derselben Base bzw. Säure betrachten. Als Bezugsbase und Bezugssäure hat man den Ampholyten **Wasser** gewählt. Wendet man das Massenwirkungsgesetz auf das Gleichgewicht einer Säure bzw. Base mit Wasser an, so erhält man:

Reaktion einer Säure HA mit Wasser:



Reaktion einer Base B mit Wasser:



Massenwirkungsgesetz:

$$K_1 = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$

Massenwirkungsgesetz:

$$K_2 = \frac{c(\text{HB}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}$$

Wie beim Ionenprodukt des Wassers kann in verdünnter wässriger Lösung die Konzentration des Wassers als konstant angesehen werden und mit der Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  bzw.  $K_2$  zu einer neuen Konstanten  $K_S$  bzw.  $K_B$  zusammengefasst werden.

$$K_S = K_1 \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

$$K_B = K_2 \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{HB}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})}$$

Die Gleichgewichtskonstanten  $K_S$  und  $K_B$  bezeichnet man als **Säurekonstante** bzw. **Basekonstante**. Beide Konstanten sind von der Art der Säure bzw. Base und von der Temperatur abhängig, jedoch unabhängig von der Konzentration der Säure oder Base.

**Säure- und Basekonstante** sind ein Maß für die Säure- und Basestärke. Je höher der  $K_S$ - bzw. der  $K_B$ -Wert ist, umso stärker ist die Säure bzw. Base.

Statt der Konstanten  $K_S$  und  $K_B$  gibt man häufig die mit  $-1$  multiplizierten dekadischen Logarithmen ihrer Zahlenwerte an:

Säureexponent:

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

$$K_S = 10^{-\text{p}K_S} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Baseexponent:

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

$$K_B = 10^{-\text{p}K_B} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Je kleiner der  $\text{p}K_S$ - bzw.  $\text{p}K_B$ -Wert ist, desto größer ist die Stärke einer Säure bzw. einer Base.  $\text{p}K_S$ - und  $\text{p}K_B$ -Werte ermöglichen eine Einteilung von Säuren und Basen nach ihrer Stärke.

Der  $\text{p}K_S$ -Wert einer Säure HA und der  $\text{p}K_B$ -Wert ihrer korrespondierenden Base  $\text{A}^-$  hängen in einfacher Weise voneinander ab:

$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$$

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

$$K_S \cdot K_B = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

$$\text{bzw.: } \text{p}K_S + \text{p}K_B = \text{p}K_W = 14$$

Das Produkt aus  $K_S$ - und  $K_B$ -Wert eines korrespondierenden Säure-Base-Paares ergibt stets den Wert des Ionenproduktes des Wassers: Bei  $25^\circ\text{C}$  ist dieses  $K_S \cdot K_B = K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$ .

Ist also der  $\text{p}K_S$ -Wert einer Säure bekannt, so kann man mit der Gleichung  $\text{p}K_S + \text{p}K_B = \text{p}K_W = 14$  den  $\text{p}K_B$ -Wert der korrespondierenden Base berechnen (und umgekehrt). Aus der Gleichung geht auch hervor:

Je stärker eine Säure ist, umso schwächer ist ihre korrespondierende Base.

Je stärker die Base ist, umso schwächer ist ihre korrespondierende Säure.



Am Äquivalenzpunkt beträgt der Salzsäureverbrauch  $V(\text{Salzsäure}) = 25 \text{ ml}$ . Es lässt sich mit den Angaben des Textes und der Volumenermittlung auch die Ausgangskonzentration  $c_0(\text{NH}_3)$  berechnen.



$$\frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{HCl})} = \frac{1}{1} = \frac{c_0(\text{NH}_3) \cdot V(\text{Ammoniaklösung})}{c_0(\text{HCl}) \cdot V(\text{Salzsäure})}$$

$$c_0(\text{NH}_3) = \frac{c_0(\text{HCl}) \cdot V(\text{Salzsäure})}{V(\text{Ammoniaklösung})} = \frac{1 \text{ mol/l} \cdot 25 \text{ ml}}{25 \text{ ml}} = 1 \text{ mol/l}$$

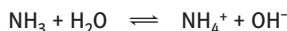
Man kann nun auch den pH-Wert am Äquivalenzpunkt berechnen, wenn der  $K_s$ -Wert  $K_s(\text{NH}_4^+) = 10^{-9,25} \text{ mol/l}$  bekannt ist. Da die entstandene Lösung von Ammoniumchlorid ein Volumen  $V = 50 \text{ ml}$  hat, ist die Konzentration  $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,5 \text{ mol/l}$ .

Wegen  $K_s = \frac{c(\text{NH}_3) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{NH}_4^+)}$  und  $c(\text{NH}_3) \approx c(\text{H}_3\text{O}^+)$  ist  $c^2(\text{H}_3\text{O}^+) = K_s \cdot V(\text{NH}_4\text{Cl})$

Daraus folgt:  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{10^{-9,25} \text{ mol/l} \cdot 0,5 \text{ mol/l}} = 10^{-4,78} \text{ mol/l}$

$$\text{pH} = 4,78$$

Auch der pH-Wert der Ausgangslösung lässt sich berechnen.



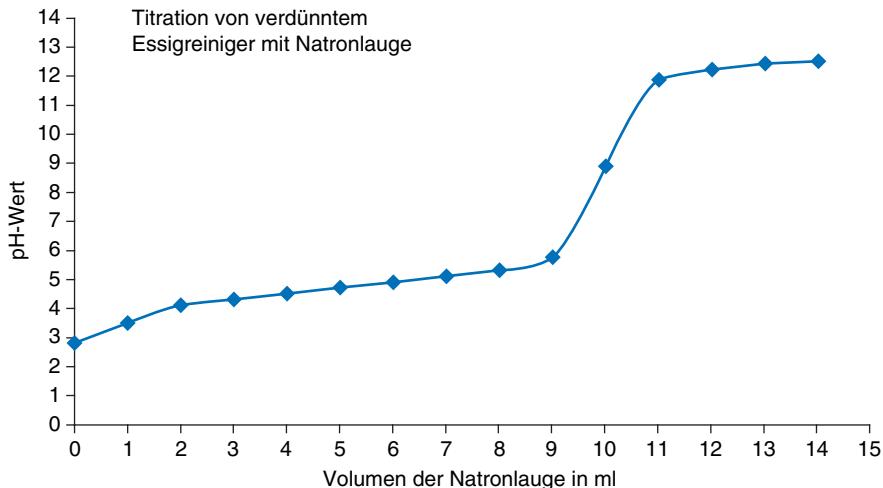
$$K_B = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c_0(\text{NH}_3)} = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c_0(\text{NH}_3)}$$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{K_B \cdot c_0(\text{NH}_3)} = \sqrt{10^{-4,75} \text{ mol/l} \cdot 1 \text{ mol/l}} = 10^{-2,88} \text{ mol/l}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2}{10^{-2,88} \text{ mol/l}} = 10^{-11,12} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 11,12$$





### Beschreibung und Deutung der Titrationskurve

Die Titrationskurve beginnt bei einem pH-Wert  $\text{pH} = 2,8$ . Die Kurve verläuft bis zur Zugabe von ca. 9 ml Natronlauge flach, d.h., der pH-Wert verändert sich wenig. Nach der Zugabe von 9 ml Natronlauge erfolgt ein pH-Sprung von 5,7 auf 11,8 bei der Zugabe von 11 ml Natronlauge. Nach weiterer Zugabe der Natronlauge verläuft die Kurve wieder flach, der pH-Wert verändert sich nur wenig.

### Erklärung des Kurvenverlaufs

Der pH-Wert der Ausgangslösung hängt von der Säurestärke und der Konzentration der Essigsäure ab. Die schwache Säure, die Essigsäure, reagiert mit der Natronlauge. Die Reaktionsgleichung lautet:



Am Äquivalenzpunkt, an dem die Stoffmenge der Essigsäure  $n(\text{HAc})$  der Stoffmenge des zugegebenen Natriumhydroxids  $n(\text{NaOH})$  entspricht, liegt bei einer Zugabe von etwa 10,2 ml Natronlauge, der pH-Wert ist  $\text{pH} \approx 9$ . Der Äquivalenzpunkt fällt also nicht mit dem Neutralpunkt  $\text{pH} = 7$  zusammen. Dieses liegt daran, dass am Äquivalenzpunkt eine Natriumacetat-Lösung vorliegt. Die Acetationen reagieren in einer Gleichgewichtsreaktion in geringem Ausmaß mit dem Wasser:  $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^-$

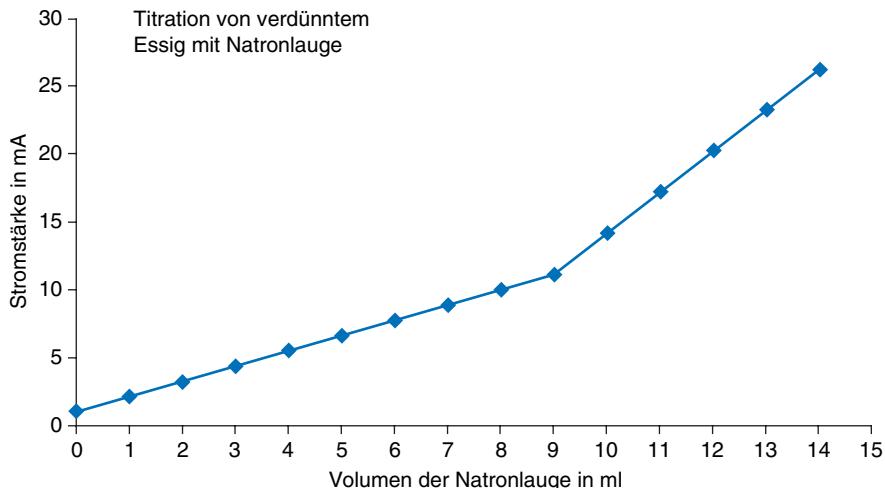
Die Lösung ist deshalb am Äquivalenzpunkt alkalisch. Der pH-Wert wird bei weiterer Zugabe der Natronlauge im Wesentlichen durch die  $\text{OH}^-$ -Ionen der Natronlauge bestimmt.

Bei einer Zugabe von etwa 5,1 ml Natronlauge liegt der Halbäquivalenzpunkt vor.

Für diesen Punkt gilt:  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_s$  bzw.  $\text{pH} = pK_s$ . Der pH-Wert liegt hier zwischen 4,7 und 4,8, also liegt der  $K_s$ -Wert zwischen  $10^{-4,7} \text{ mol/l}$  und  $10^{-4,8} \text{ mol/l}$  bzw. der  $pK_s$ -Wert zwischen 4,7 und 4,8.



## Deutung der Leitfähigkeitsgrafik von Essigsäure im Essig



Der Graph besteht aus zwei Geraden, die bei der Zugabe von  $V(\text{Natronlauge}) = 9 \text{ ml}$  einen Schnittpunkt aufweisen. Hier liegt der **Äquivalenzpunkt**. Die Steigung der ersten Geraden ist kleiner als die der zweiten Geraden.

Vor der ersten Zugabe der Natronlauge wird die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von der geringen Konzentration an Acetat- und Oxoniumionen bestimmt. Essigsäure ist eine schwache Säure.



Bei der Zugabe der Natronlauge reagiert die Essigsäure mit der Natronlauge



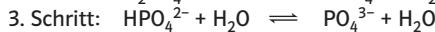
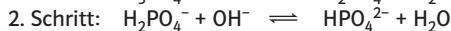
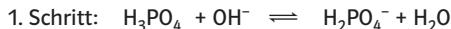
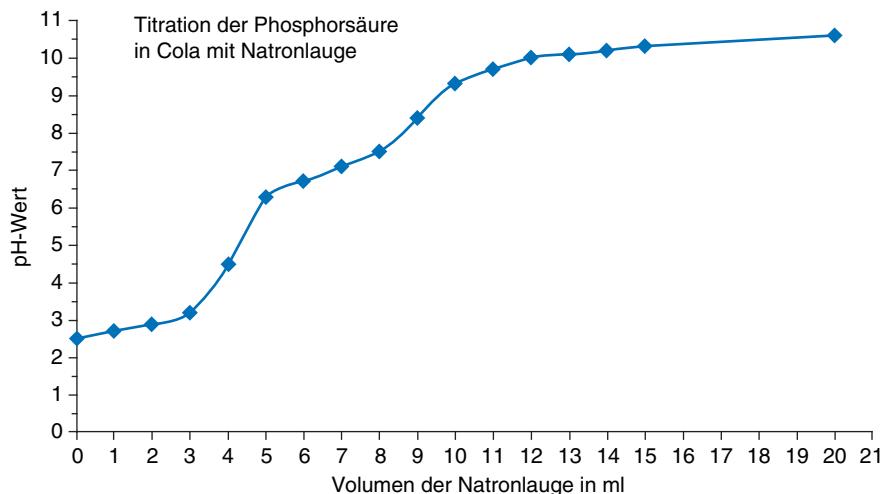
Die elektrische Leitfähigkeit wird von der Acetationen-, der Natriumionen- und der Oxoniumionenkonzentration bestimmt. Am Äquivalenzpunkt wird die Leitfähigkeit im Wesentlichen von der Acetat- und Natriumionenkonzentration bestimmt. Die Oxonium- und Hydroxidionenkonzentration aus dem Ionenprodukt des Wassers ist am Äquivalenzpunkt sehr klein. Nach dem Erreichen des Äquivalenzpunktes kommen zusätzlich Natrium- und Hydroxidionen in die Lösung und erhöhen die elektrische Leitfähigkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit ist abhängig von der Ionensorte (ihrer Ladung, ihrer Beweglichkeit) und ihrer Konzentration. Die Gesamtleitfähigkeit einer Lösung ergibt sich additiv aus den Leitfähigkeiten der Ionen. Besonders große Ionenbeweglichkeiten und damit auch Leitfähigkeiten weisen die Oxonium- und die Hydroxidionen auf.



## Schrittweise Protonenabgabe

Es gibt Teilchen wie z.B.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_2\text{S}$ , die bei der Abgabe eines Protons in korrespondierende Basen übergehen, die ihrerseits als Säuren reagieren können.



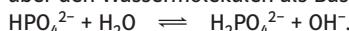
Bei der vollständigen Reaktion mit einer starken Base gibt das  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Molekül alle drei Protonen ab. Man spricht deshalb bei solchen Teilchen auch von mehrprotonigen Säuren.

## Beschreibung und Deutung der Titrationskurve

Die Titrationskurve beginnt bei einem pH-Wert  $\text{pH} = 2,5$  und steigt bis zur Zugabe von 3 ml Natronlauge nur sanft an. Es erfolgt dann ein pH-Sprung von 3,2 auf 6,3. Bei einer Zugabe von  $V(\text{NaOH}) = 4,3 \text{ ml}$  liegt der erste Äquivalenzpunkt, d.h., dass an diesem Punkt die Stoffmenge der Phosphorsäure  $n(\text{H}_3\text{PO}_4)$  der Stoffmenge des zugegebenen Natriumhydroxids  $n(\text{NaOH})$  entspricht:  $n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{NaOH})$ . Bis zum ersten Äquivalenzpunkt läuft im Wesentlichen die folgende Reaktion ab:  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ . Der pH-Wert des ersten Äquivalenzpunktes  $\text{pH} = 4,6$  liegt im sauren Bereich. Die  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Teilchen reagieren mit Wassermolekülen als Säure.  $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ .

Bei der weiteren Zugabe der Natronlauge steigt die Titrationkurve wieder sanft an. Es erfolgt dann nach der Zugabe von etwa 8 ml Natronlauge erneut ein pH-Sprung. Der Wendepunkt dieses zweiten pH-Sprungs entspricht dem zweiten Äquivalenzpunkt. Im Wesentlichen ist die folgende Reaktion abgelaufen:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ .

Der pH-Wert des zweiten Äquivalenzpunktes liegt im alkalischen Bereich, weil die  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Teilchen gegenüber den Wassermolekülen als Base reagieren:



Der dritte Äquivalenzpunkt liegt oberhalb von  $\text{pH} = 12$ , deshalb ist eine sprunghafte pH-Änderung nicht mehr möglich.



Salze sind im festen Zustand kristalline Verbindungen, die aus Ionen aufgebaut sind. Beim Lösen in Wasser können die Kationen und Anionen der Salze mit dem Ampholyten Wasser als Brönstedsäuren oder -basen reagieren.

### Kationen als Säuren

Kationen, die die korrespondierenden Säuren schwacher Basen sind, können als Brönstedsäuren reagieren. Einige Metallionen wie  $\text{Al}^{3+}$ (aq)- und  $\text{Fe}^{3+}$ (aq)-Ionen bilden auch saure Lösungen.



Der Säurecharakter beruht darauf, dass Wassermoleküle, die die nächsten Nachbarn sind, durch das mehrfach positiv geladene Metallion so stark polarisiert werden, dass es zur Abspaltung eines Protons kommen kann. Lösungen von hydratisierten Metallionen sind umso stärker sauer, je höher die Ladung und je kleiner der Radius, d.h. je größer die Ladungsdichte des Ions ist. Hydratisierte Alkali- und Erdalkalimetallionen haben aufgrund ihrer geringen Ladungsdichte eine so geringe Säurestärke, dass man das Ausmaß der Säure-Base-Reaktion mit Wasser als vernachlässigbar ansehen kann.

### Anionen als Basen

Anionen, die korrespondierende Basen schwacher Säuren sind, reagieren gegenüber Wasser als Brönstedbasen. Sie bilden alkalische Lösungen. Die Anionen sehr starker bzw. starker Säuren sind sehr schwache bzw. schwache Basen, sie gehen deshalb keine Säure-Base-Reaktionen mit den Wassermolekülen ein.

### Neutrale Salzlösungen

Die wässrige Lösung eines Salzes ist nur dann neutral, wenn weder die Kationen noch die Anionen mit Wassermolekülen in merklichem Ausmaß reagieren (z. B.  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ) oder wenn die Säurestärke der einen Ionenart gleich der Basestärke der anderen ist (z. B.  $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ ).



## Der Pufferbereich von Puffersystemen

$$\text{pH} = \text{p}K_S + \lg \left\{ \frac{c(A^-)}{c(\text{HA})} \right\} \quad (\text{Henderson-Hasselbalch-Gleichung})$$

Aus dieser **Puffergleichung** geht hervor, dass der pH-Wert einer Pufferlösung gleich dem  $\text{p}K_S$ -Wert der schwachen Säure ist, wenn die Gleichgewichtskonzentration der Säure  $c(\text{HA})$  und der korrespondierenden Base  $c(A^-)$  gleich sind.

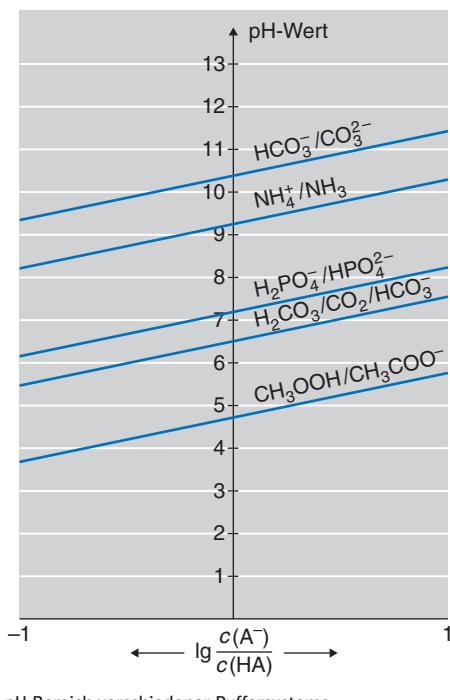
Für  $c(\text{HA}) = c(A^-)$  folgt:  $\text{pH} = \text{p}K_S + \lg 1 = \text{p}K_S + 0$

$$\text{pH} = \text{p}K_S$$

Im Bereich des pH-Wertes  $\text{pH} = \text{p}K_S$  erfolgt die Pufferung.

In der Praxis setzt man häufig die Säure und die Base im Stoffmengenverhältnis 1:1 ein. Bei diesem Verhältnis kann man in guter Näherung für die Gleichgewichtskonzentration  $c(A^-)$  und  $c(\text{HA})$  die Ausgangskonzentrationen  $c_0(A^-)$  und  $c_0(\text{HA})$  einsetzen.

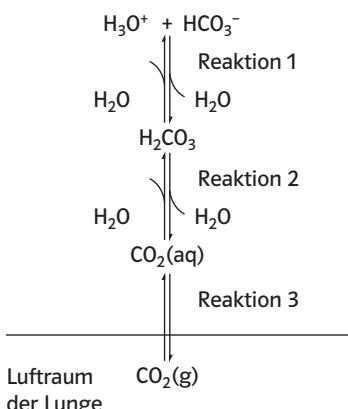
Ein **Puffersystem** kann nicht beliebig viele Oxoniumionen oder Hydroxidionen neutralisieren. Die Fähigkeit zur Pufferung ist erschöpft, wenn der große Teil der schwachen Säure zur korrespondierenden Base oder diese zur Säure reagiert hat. Daher sind zwei Eigenschaften eines Puffersystems zu unterscheiden. Die eine ist die Unempfindlichkeit des pH-Wertes gegen die Zugabe von Oxonium- bzw. Hydroxidionen. Die andere beschreibt, wie viele Oxonium- bzw. Hydroxidionen das System verkraftet, ohne dass der Bereich, in dem die Pufferung erfolgt, verlassen wird.



pH-Bereich verschiedener Puffersysteme



## Das Kohlenstoffdioxid-Hydrogencarbonat-System des Blutes



Das Blut wird zum Teil durch das Kohlenstoffdioxid-Hydrogencarbonat-System ( $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ ) gepuffert. Das Kohlenstoffdioxid im Luftraum der Lunge befindet sich im Gleichgewicht mit dem Hydrogencarbonat des Blutes, das durch die Lungenkapillaren fließt. An diesem Puffersystem sind drei Gleichgewichtsreaktionen beteiligt. Gelangen Oxoniumionen durch das Gewebe ins Blut, können sich Kohlensäuremoleküle bilden, diese zerfallen zum größten Teil in Kohlenstoffdioxid- und Wassermoleküle. Erhöht sich die Konzentration des gelösten Kohlenstoffdioxids, wird auch die Konzentration und damit der Druck des Kohlenstoffdioxids im Luftraum der Lunge größer. Das zusätzliche Kohlenstoffdioxid wird dann ausgeatmet. In die umgekehrte Richtung laufen die Gleichgewichtsreaktionen ab, wenn Hydroxidionen in das Blut gelangen und mit Oxoniumionen zu Wasser reagieren.

Über die Häufigkeit und Tiefe des Einatmens und Ausatmens von Kohlenstoffdioxid können diese Gleichgewichte schnell nachgeregelt werden, sodass der pH-Wert des Blutes weitgehend konstant bei 7,4 gehalten werden kann. Sinkt der pH-Wert des Blutes des Menschen unter 7,0 oder steigt er über 7,8, treten irreparable Zellschäden ein. Eine kleine Änderung des pH-Wertes hat auch einen großen Einfluss auf die enzymkatalysierten Reaktionen.

Der pH-Wert des Blutes liegt bei 7,4. Liegt der pH-Wert tiefer als 7,35, so spricht man von einer Acidose, liegt er höher als 7,45 von einer Alkalose.



Zur Ermittlung der Oxidationszahl ordnet man die Elektronen einer Atombindung ganz dem elektronegativeren Bindungspartner zu und gibt die so erhaltene hypothetische Ladung mit einer römischen Zahl an. Ein Minuszeichen wird verwendet, wenn die Ladung des gedachten Ions negativ ist. Bei Molekülen muss die Summe der Oxidationszahlen aller Atome gleich null sein, bei Ionen entspricht die Summe der Oxidationszahlen der Ionenladung. Bindungselektronen zwischen gleichen Atomen werden geteilt. Bei den Elementen erhalten die Atome die Oxidationszahl Null. Aufgrund der Elektronegativitätswerte der Atome ergeben sich zur Festlegung der Oxidationszahlen in Verbindungen einige einfache Regeln, die in der nachfolgend angeführten Reihenfolge anzuwenden sind:

Für Moleküle aus zwei Atomsorten lassen sich die Oxidationszahlen auch ohne Kenntnis der Strukturformel, allein aus den Elektronegativitätsunterschieden der Atomsorten angeben. Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome muss null sein, dabei ist zu beachten, dass die Oxidationszahl jeweils mit der Anzahl der Atome in der Summenformel multipliziert werden muss.  
Bestehen Moleküle aus mehr als zwei Atomsorten, ist zur Ermittlung der Oxidationszahlen oft die Strukturformel erforderlich. Auch hier werden die bindenden Elektronenpaare dem elektronegativeren Bindungspartner zugeordnet.

1. Ein **Metallatom**  
bekommt stets eine **positive** Oxidationszahl;  
das **Fluoratom**  
bekommt stets die Oxidationszahl **-I**.
2. Das **Wasserstoffatom**  
bekommt die Oxidationszahl **+I**.
3. Das **Sauerstoffatom**  
bekommt die Oxidationszahl **-II**.
4. Ein **Halogenatom**  
bekommt die Oxidationszahl **-I**.

Die Summe der Oxidationszahlen ist bei Ionen gleich der Ionenladungszahl. Eine fehlende Oxidationszahl eines Atoms in einem zusammengesetzten Ion lässt sich daher ermitteln, da den Wasserstoffatomen die Oxidationszahl I und den Sauerstoffatomen die Oxidationszahl -II zukommt. Für die Wasserstoffatome gilt dies fast immer und für die Sauerstoffatome meistens. Bei Verhältnisformeln von Salzen ist die Oxidationszahl der Metallionen gleich ihrer Ladungszahl.



## Formulierung von Redoxgleichungen

Durch die Einführung der Oxidationszahl können auch komplizierte Redoxgleichungen leicht formuliert werden, da sich mithilfe der Oxidationszahlen erkennen lässt, welches Atom bei einer Redoxreaktion oxidiert und welches reduziert wird.

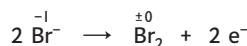
**Oxidation** liegt vor bei einer Erhöhung der Oxidationszahl; **Reduktion** liegt vor bei einer Erniedrigung der Oxidationszahl.

Es ist zweckmäßig, zunächst *Teilgleichungen* für die Oxidation und die Reduktion aufzustellen. Die Formulierung in Teilgleichungen bedeutet dabei nicht, dass bei den Reaktionen freie Elektronen entstehen bzw. verbraucht werden.

Gleichungen dieser Art geben nur die stöchiometrischen Verhältnisse, nicht jedoch den Verlauf einer Reaktion wieder. Zur Formulierung einer Redoxgleichung ist die Kenntnis der Redoxpaare erforderlich. Die Faktoren in der Reaktionsgleichung ergeben sich dann als Folge der Oxidationszahldifferenzen innerhalb der Redoxpaare. Ionen, die an der Reaktion nicht beteiligt sind, brauchen in den Gleichungen nicht aufgeführt zu werden. Es bietet sich das nachfolgende schrittweise Vorgehen an.

Beispiel: Reaktion von Bromat mit Bromid in einer sauren Lösung zu Brom (Aufgabe 1)

1. Aufstellen der Teilgleichung für die Oxidation: Angabe des Redoxpaars und Ermittlung des Elektronenübergangs aus den Oxidationszahlen



2. Aufstellen der Teilgleichung für die Reduktion: Angabe des Redoxpaars und Ermittlung des Elektronenübergangs aus den Oxidationszahlen



Anschließend Durchführung des Ladungsausgleichs in saurer Lösung durch Hinzufügen von  $\text{H}^+$ -Ionen (in alkalischer Lösung durch Hinzufügen von  $\text{OH}^-$ -Ionen) und Richtigstellung der Gleichung:



3. Aufstellen der Gesamt-Redoxgleichung: Ermitteln des kleinsten gemeinsamen Vielfachen der Anzahl der Elektronen in den Teilgleichungen (die Anzahl der bei der Oxidation abgegebenen Elektronen ist gleich der Anzahl der bei der Reduktion aufgenommenen), dann Multiplikation der Teilgleichungen mit den entsprechenden Faktoren und Addition der Teilgleichungen:



Heute ist in Fleckensalz und in Vollwaschmitteln hauptsächlich Natriumpercarbonat enthalten, das die „Perborat-Bleiche“ mit Natriumperborat zunehmend verdrängt hat.

Die Reaktionsgleichung zur Freisetzung des Wasserstoffperoxids in Wasser ist vereinfacht, eigentlich läuft beim Lösen in Wasser eine Protolysereaktion ab, wodurch das stöchiometrische Verhältnis zwischen Percarbonat und Wasserstoffperoxid jedoch nicht verändert wird:



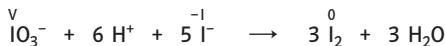
Die Bearbeitung der Aufgabe zur Bestimmung des Massenanteils zerfällt in mehrere Teile:

Zunächst muss über den Verbrauch an Kaliumpermanganatlösung bei der Redoxtitration die Stoffmenge an Wasserstoffperoxid in einer 10-ml-Probe berechnet werden. In einem nächsten Schritt muss daraus die Stoffmenge Natriumpercarbonat berechnet werden, die im ersten Schritt berechnete Stoffmenge Wasserstoffperoxid liefert. Nach Umrechnen auf die 100-ml-Probe kann daraus der Massenanteil des Natriumpercarbonats im Fleckensalz berechnet werden. Je nach Produkt können dies von  $w = 15\%$  bis  $w = 70\%$  sein.

Die Reaktion von Permanganationen mit Wasserstoffperoxidmolekülen wird durch  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen katalysiert, die sich bei dieser Reaktion aber erst in einem zunächst unkatalysierten Reaktionsschritt bilden. Man spricht von Autokatalyse, da die Reaktion durch ein eigenes Reaktionsprodukt katalysiert wird und sich daher selbst beschleunigt.



## Die Redoxreaktion



ist ein Beispiel für eine **Redoxkomproportionierung** oder **Redoxsymproportionierung**. Die Iodatome der Ausgangsstoffe weisen unterschiedliche Oxidationsstufen (V und -1) auf. Nach der Reaktion liegen die Iodatome in einer Oxidationsstufe (0) vor.

Von einer **Redoxdisproportionierung** spricht man, wenn ein Teil der Atome gleicher Art oxidiert und der andere Teil der Atome gleicher Art reduziert werden und damit in eine höhere bzw. eine niedrigere Oxidationsstufe übergehen. Ein Beispiel für eine Redoxdisproportionierung ist die Herstellung von Natronbleichlauge durch Einleiten von Chlor in Natronlauge.



Allgemein nennt man Teilchen, die in Abhängigkeit vom Redoxpartner Elektronen abgeben oder aufnehmen können, **redoxamphoter**. Eisen(II)-Ionen reagieren mit Silberionen zu Eisen(III)-Ionen und Silberatomen. Zinkatome sind in der Lage, Eisen(II)-Ionen zu Eisenatomen zu reduzieren. Eisen(II)-Ionen sind redoxamphoter. Chlormoleküle bzw. Chloratome und Iodmoleküle bzw. Iodatome sind ebenfalls redoxamphotere Teilchen.

Speisesalz wird nicht mit Kaliumiodid oder Natrium-iodid versetzt, weil Iodid unter dem Einfluss von Licht, Feuchtigkeit und Sauerstoff leicht zu Iod oxidiert wird. Das Iod sublimiert leicht. Ein mit Iodid versetztes Speisesalz weist keine sehr lange Haltbarkeit auf.

Die **Schilddrüse** benötigt zur Produktion der Schilddrüsenhormone Thyroxin und Triiodthyronin den Baustein Iod. **Iodmangel** kann zur Kropfbildung führen. Ein ausgeprägter Iodmangel hat auch eine Unterfunktion der Schilddrüse zur Folge, die sich durch eine Minderproduktion von Thyroxin und Triiodthyronin auszeichnet. Da die Schilddrüsenhormone wesentliche Funktionen in der Regulation von Stoffwechselprozessen übernehmen, resultieren aus einer Schilddrüsenunterfunktion schwere Stoffwechsel- und Entwicklungsstörungen.



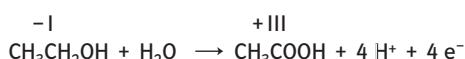
Für die Formulierung von Redoxgleichungen s. Karte „22 Formulieren von Redoxgleichungen“. Für die Permanganometrie von Ethanol lassen sich die folgenden Redoxgleichungen aufstellen. Es bietet sich das nachfolgende schrittweise Vorgehen an.

### 1. Aufstellen der Teilgleichung für die Oxidation:

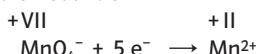
- Angabe des Redoxpaars und Ermitteln des Elektronenübergangs aus den Oxidationszahlen



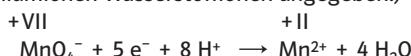
- Ausgleich der Anzahl der Sauerstoffatome durch Hinzufügen von Wassermolekülen und Durchführen des Ladungsausgleichs



### 2. Aufstellen der Teilgleichung für die Reduktion:

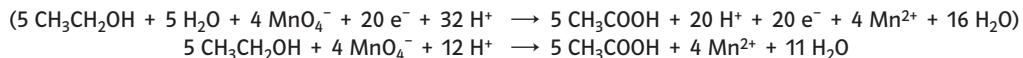
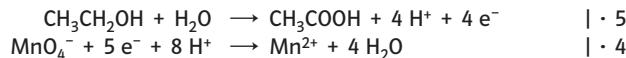


- Ausgleichen der Anzahl der Sauerstoffatome durch Hinzufügen von Wassermolekülen und Durchführung des Ladungsausgleichs in saurer Lösung durch Wasserstoffionen (Bei Redoxreaktionen werden vereinfachend für Oxoniumionen Wasserstoffionen angegeben.)



### 3. Aufstellen der Redoxgleichung (Gesamtgleichung):

- Ermitteln des kleinsten gemeinsamen Vielfachen der Anzahl der Elektronen in den Teilgleichungen  
(Die Anzahl der bei der Oxidation abgegebenen Elektronen ist gleich der Anzahl der bei der Reduktion aufgenommenen Elektronen.)
- Multiplikation der Teilgleichungen mit den entsprechenden Faktoren
- Addition der Teilgleichungen



Ein wesentliches Beurteilungskriterium für den Zustand eines Gewässers ist sein Gehalt an organischen Verschmutzungen. Will man über die Gesamtverschmutzung eines Gewässers durch organische Stoffe Aussagen treffen, so kann man diese Stoffe oxidieren. Der Verbrauch an Oxidationsmittel gibt dann Aufschluss über den Grad der Verschmutzung.

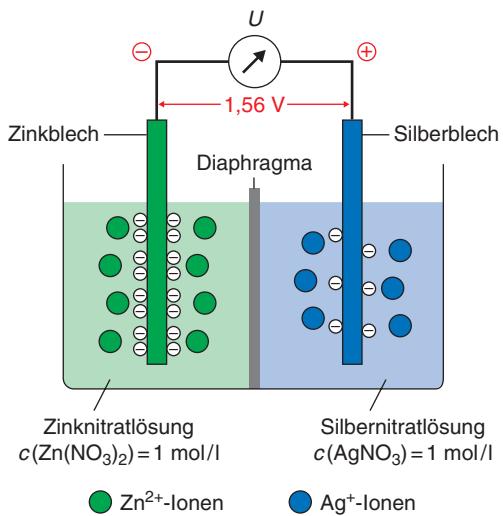
Durch Kaliumpermanganat werden organische Stoffe wie Kohlenhydrate, Phenole weitgehend, Eiweißprodukte zum geringen Teil, Waschmittel kaum oder nicht oxidiert, andererseits werden einige anorganische Verbindungen oxidiert. Bei einer Wasseruntersuchung ist die Oxidierbarkeit mit Kaliumpermanganat ein Gradmesser für die Verschmutzung.

Beurteilung der organischen Verschmutzung eines Gewässers:

$m (\text{KMnO}_4)$ in mg 1 l Wasserprobe	Beurteilung
$\leq 10$	sehr sauber
$> 10 \leq 20$	fast sauber
$> 20 \leq 30$	leicht verschmutzt
$> 30 \leq 60$	stark verschmutzt
$> 60 \leq 100$	sehr stark verschmutzt
$> 100 \leq 250$	abwasserähnlich
$> 250$	ungeklärtes Abwasser

Wenn für eine Wasserprobe mit dem Volumen 1 l 38 mg Kaliumpermanganat zur Oxidation gebraucht werden, ist das Gewässer stark verschmutzt.





Das Zustandekommen der Spannung eines galvanischen Elementes von der Art des Zink-Silber-Elements lässt sich anschaulich darstellen (siehe Abb.). Jedes Metall besitzt die Fähigkeit, in wässriger Lösung Ionen zu bilden. Diese als Lösungstension (von lat. tendere, streben) bezeichnete Fähigkeit ist von Metall zu Metall verschieden. Sie hängt von der Energiebilanz bei der Bildung hydratisierter Metallkationen aus dem Metallgitter ab. Das Ausmaß der Ionenbildung hängt auch davon ab, wie groß die Konzentration dieser Ionen bereits ist. Treten aus der Metalloberfläche Metallionen in die Lösung über, so bleiben Elektronen im Metall zurück, das sich dadurch negativ auflädt. Durch die Ionenbildung entsteht an der Grenze zwischen Metall und Lösung ein elektrisches Feld, welches die Bildung weiterer Ionen behindert. Umgekehrt besteht auch die Tendenz, dass Metallkationen durch das elektrische Feld wieder zum Metall zurückgeführt werden und dort Elektronen aufnehmen. Es bildet sich schließlich ein für jedes

Metall charakteristisches dynamisches Gleichgewicht aus, das zur Bildung einer **Doppelschicht** aus Ionen und Elektronen führt. Infolge der Teilchenbewegung ist die Doppelschicht nicht völlig starr, sondern diffus.

Mit der Ausbildung der Doppelschicht lässt sich das Zustandekommen der Spannung beim Zink-Silber-Element erklären. An der Silberelektrode gehen weit weniger Ionen in die Lösung über als an der Zinkelektrode. Auf der Silberelektrode bleiben somit weniger Elektronen zurück, d.h., es herrscht dort ein geringerer „Elektronendruck“.

Verbindet man die Elektroden durch einen Draht miteinander, so werden die Elektronen vom Ort höheren Elektronendrucks (Zink) zum Ort niedrigeren Elektronendrucks (Silber) verschoben. Der Elektronenfluss hört auf, wenn der Unterschied im Elektronendruck nicht mehr vorhanden ist. In der  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$ -Halbzelle nimmt durch Bildung der positiv geladenen Zinkionen die Konzentration der positiven Ladungsträger zu. In der  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Halbzelle nimmt durch die Reduktion der Silberionen die

Konzentration der positiven Ladungsträger ab. Durch eine Wanderung positiv und negativ geladener Ionen durch die Membran kann ein **Ladungsausgleich** erfolgen.

Die Veränderung des Potentials in der Silberhalbzelle durch Verringerung der Konzentration der Silberionen lässt sich auch am Nernst'schen Gesetz für Metallhalbzellen ablesen:

$$E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + \frac{0,059 \text{ V}}{1} \cdot \lg [c(\text{Ag}^+)]$$

Eine kleine Konzentration an Silberionen bedeutet einen negativen Logarithmus und damit ein gegenüber dem Standardpotential kleineres Potential.

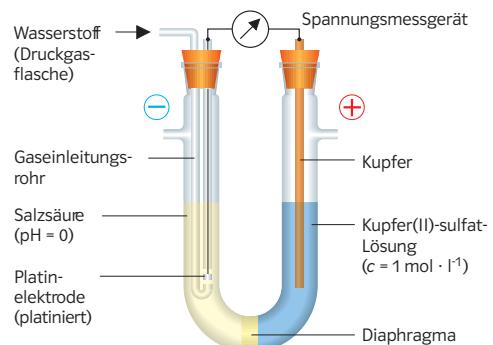
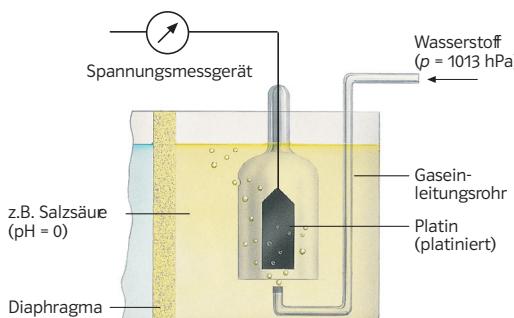
Allgemein gilt für Metallhalbzellen und die Wasserstoffelektrode: Eine kleinere Ionenkonzentration als in den Standardbedingungen bedeutet ein negativeres Potential, eine größere Konzentration ein positiveres Potential der Halbzelle. Bei Nichtmetallelektronen ist es umgekehrt.



Nach internationaler Übereinkunft nimmt man als Bezugshalbelement eine Platinenelektrode, deren Oberfläche durch aufgebrachtes, fein verteiltes Platin stark vergrößert ist. Diese platinierte Platin-elektrode taucht bei  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$  in eine Lösung der Oxoniumionenkonzentration  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1\text{ mol/l}$  ( $\text{pH} = 0$ ) und wird von Wasserstoff unter einem Druck von  $p = 1013\text{ hPa}$  umspült. Die Spannung zwischen einem Halbelement unter Standardbedingungen und dem Bezugshalbelement (Standardwasserstoffelektrode) heißt Standardredoxpotential, kurz Standardpotential.

Standardpotentiale werden mit dem Symbol  $E^0$  gekennzeichnet und in Volt angegeben. Standardbedingungen sind: Konzentration  $c = 1\text{ mol/l}$  bzw. Druck  $p = 1013\text{ hPa}$  für alle Reaktionsteilnehmer, Temperatur  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ .

**Elektrochemische Spannungsreihe.** Halbelemente, d.h. verschiedene korrespondierende Redoxpaare, können nach den Standardpotentialen in einer Reihe angeordnet werden. Standardpotentiale von Halbelementen, die den Minuspol darstellen, wenn sie mit der Standardwasserstoffelektrode kombiniert werden, bekommen ein negatives Vorzeichen. Man erhält die elektrochemische Spannungsreihe. Dem Redoxpaar  $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$  wird definitionsgemäß das Standardpotential  $E^0 = 0\text{ V}$  zugeordnet. Bei der Messung von Standardpotentialen für Redoxpaare wie z. B.  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$  oder  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ist wie bei dem Bezugshalbelement  $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$  eine Elektrode zur Ableitung bzw. Zuleitung der Elektronen erforderlich (Ableiteelektrode). Meist dient dazu eine Platinenelektrode, diese weist eine geringe chemische Angreifbarkeit auf.



## Formen der Nernst-Gleichung

Die Nernst-Gleichung wird für Standardbedingungen (25 °C, 1013 hPa) oft in der folgenden Form angegeben:

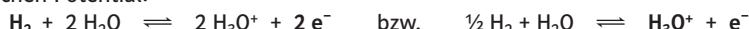
$$E(\text{Red/Ox}) = E^\circ(\text{Red/Ox}) + \frac{0,059V}{z} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{ox})}{c(\text{red})} \right\}$$

Red: Teilchen in der reduzierten Form

Ox: Teilchen in der oxidierten Form

z: Anzahl der je Teilchen übertragenen Elektronen

Dabei ist es unerheblich, ob sich z auf das Teilchen in der reduzierten oder oxidierten Form bezieht. Beide folgende Darstellungen des Gleichgewichtes führen rechnerisch beispielsweise zum gleichen elektrochemischen Potential:



Im Falle der linken Reaktionsgleichung wird – wie im MWG – die Konzentration von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen quadriert (s. Abschnitt Lösungen).

Für Redoxsysteme wie  $\text{M}/\text{M}^{z+}$  bzw.  $\text{H}_2/2 \text{H}_3\text{O}^+$  lässt sich für die Teilchen in der reduzierten Form keine Konzentration angeben. Hier nimmt die Nernst-Gleichung die folgende Form an:

$$E(\text{M}/\text{M}^{z+}) = E^\circ(\text{M}/\text{M}^{z+}) + \frac{0,059V}{z} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{M}^{z+})}{1} \right\}$$

bzw.

$$E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = E^\circ(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) + \frac{0,059V}{z} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{1} \right\}$$

Für Redoxsystem wie  $\text{OH}^-/\text{O}_2$  bzw.  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$  lässt sich für die Moleküle ebenfalls keine Konzentration angeben. Hier findet am Beispiel des Redoxpaars  $\text{OH}^-/\text{O}_2$  die folgende Form der Nernst-Gleichung Anwendung:

$$E(\text{OH}^-/\text{O}_2) = E^\circ(\text{OH}^-/\text{O}_2) + 0,059V \cdot \lg \left\{ \frac{1}{c(\text{OH}^-)} \right\}$$

$$E(\text{OH}^-/\text{O}_2) = E^\circ(\text{OH}^-/\text{O}_2) - 0,059V \cdot \lg \{c(\text{OH}^-)\}$$

Treten  $\text{H}_3\text{O}^+$ - bzw.  $\text{OH}^-$ -Ionen in einer Teilgleichung für ein Redoxsystem (z.B.  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$ ) auf und damit auch im Quotienten des MWG, ist das Redoxpotential pH-abhängig.

Für das Redoxsystem  $\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-$  wird die Nernst-Gleichung wie folgt formuliert:

$$E(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) = E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{MnO}_4^-) + \frac{0,059V}{5} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} \right\}$$

Der Ausdruck im Argument des Logarithmus entspricht der Formulierung des MWG.

Permanganationen wirken daher in stark saurer Lösung wesentlich stärker oxidierend als in schwach saurer Lösung.



Die ersten quantitativen Untersuchungen von Elektrolysen wurden durch Michael Faraday 1834 durchgeführt.

Dabei zeigte sich, dass die Massen der abgeschiedenen Stoffportionen und ihre Stoffmengen dem Produkt aus Stromstärke und Zeit, also der geflossenen Ladung proportional sind:

$$n \sim I \cdot t \quad n \sim Q_{\text{el}}$$

Wenn  $z$  die Anzahl der Elektronen ist, die für die Abscheidung eines Teilchens an der Elektrode übertragen werden, so gilt

$$Q = I \cdot t = N \cdot e \cdot z \quad e = 1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

die elektrische Ladung an, die für die Abscheidung von  $N$  Teilchen erforderlich ist.

Mit  $N = n \cdot N_A$  (Avogadrokonstante,  $N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$ ) folgt:

$$Q = I \cdot t = n \cdot N_A \cdot e \cdot z = n \cdot F \cdot z$$

$$F = N_A \cdot e = 96485 \text{ A} \cdot \text{s/mol} = 96485 \text{ C/mol} \text{ (Faraday-Konstante)}$$

Um also  $n = 1 \text{ mol}$  einfach geladener Ionen an einer Elektrode zu entladen, ist die Ladung

$$Q = 1 \text{ mol} \cdot F = 96485 \text{ C} \text{ erforderlich.}$$

Aus  $Q = I \cdot t$  und  $Q = n \cdot F \cdot z$  ergibt sich die Formulierung des **1. Faraday-Gesetzes**:

$$I \cdot t = n \cdot F \cdot z \iff n = I \cdot t / F \cdot z$$

Damit lässt sich auch die Berechnung zur Bestimmung der Ionenladung des Kupferions in Kupfersulfat zusammenfassen:

$$m(\text{Kupfer, abgeschieden}) = 0,21 \text{ g}; \quad M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g/mol}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,21 \text{ g} \cdot \text{mol}}{63,5 \text{ g}} = 3,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n = \frac{I \cdot t}{F \cdot z} \iff z = \frac{I \cdot t}{F \cdot n} = \frac{2 \text{ A} \cdot 316 \text{ s} \cdot \text{mol} \cdot 1000}{96485 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot 3,31 \text{ mol}} \approx 2,$$

d.h., die Schreibweise für das Kupferion in Kupfersulfat ist  $\text{Cu}^{2+}$ .



Die Spannungsmessung mithilfe einer galvanischen Zelle kann natürlich auch dazu genutzt werden, die unbekannte Konzentration einer Ionenart zu bestimmen. Dieses soll im Folgenden an dem bekannten Beispiel dargestellt werden.

$$\Delta E = E(\text{Pluspol}) - E(\text{Minuspol})$$

$$\Delta E = E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - E(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+})$$

gesucht:  $c(\text{Fe}^{2+})$

$$\Delta E - E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = -E(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+})$$

$$1,21\text{V} - (0,8\text{V} + 0,059\text{V}/1 \cdot \lg 10^{-1}) = -(-0,41\text{V} + 0,059\text{V}/2 \lg \{c(\text{Fe}^{2+})\})$$

$$1,21\text{V} - 0,741\text{V} - 0,41\text{V} = -0,059\text{V}/2 \lg \{c(\text{Fe}^{2+})\}$$

$$0,059\text{V} = -0,059\text{V}/2 \lg \{c(\text{Fe}^{2+})\}$$

$$-2 = \lg \{c(\text{Fe}^{2+})\}$$

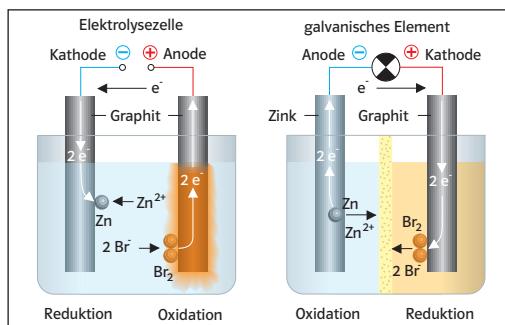
$$10^{-2} \text{ mol/l} = c(\text{Fe}^{2+})$$

Dieses ist ein Beispiel für eine **potentiometrische Analyse**. Sie ermöglicht die Konzentrationsbestimmung aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit des elektrochemischen Potentials, der Spannung der galvanischen Zelle. Die eine Halbzelle weist eine Messelektrode auf, deren Potential von der unbekannten Konzentration der Ionenart abhängt. Die zweite Halbzelle stellt die Bezugshalbzelle dar. Diese wird auch verkürzt als **Bezugselektrode** bezeichnet. Die Bezugselektrode weist ein konstantes Potential auf. Im obigen Beispiel ist die Ag/Ag<sup>+</sup>-Halbzelle die Bezugshalbzelle. Die Eisenelektrode ist die „Indikatorelektrode“, ihr Potential hängt von der Konzentration der Eisen(II)-Ionen ab. Die Spannung muss mit einem Spannungsmessgerät mit einem sehr hohen Innenwiderstand gemessen werden. Das hochohmige Messgerät ist notwendig, damit die Messung möglichst stromlos erfolgt.

Die Bezugshalbzelle und die Indikatorelektrode können in der Technik zu einer **Einstabmesskette** verbunden sein. Ein Beispiel für eine solche Einstabmesskette ist die Glaselektrode zur pH-Wert-Messung.



## Elektrolyse



Vergleich einer Elektrolysezelle mit einem galvanischen Element

Eine Elektrolyse ist die Umkehrung der in einem galvanischen Element freiwillig unter Abgabe von elektrischer Energie ablaufenden Redoxreaktion. Die Elektrolyse wird durch Zufuhr von elektrischer Energie erzwungen. Elektrodenreaktionen laufen nur ab, solange die Gleichspannungsquelle ange-

### Vorgänge bei der Elektrolyse:

Pluspol	$2 \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^-$	Oxidation
Minuspol	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	Reduktion
	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{l})$	Redoxreaktion

### Vorgänge im galvanischen Element:

Pluspol	$\text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$	Oxidation
Minuspol	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	Reduktion
	$\text{Zn}(\text{s}) + \text{Br}_2(\text{l}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Br}^-(\text{aq})$	Redoxreaktion

legt ist, d.h., solange sie elektrische Arbeit verrichtet. Unterbricht man die Elektrolyse, so kann man feststellen, dass zwischen den Elektroden noch eine Spannung bleibt: Durch die Abscheidung der Elektrolyseprodukte verändern sich die Graphitelektroden an ihrer Oberfläche, im abgebildeten Beispiel sind sie zu einer Zink- und einer Bromelektrode geworden, d.h., es ist ein galvanisches Element entstanden, das aus einer Zn/Zn<sup>2+</sup>-Halbzelle und einer Br<sup>-</sup>/Br<sub>2</sub>-Halbzelle besteht.

## Polarisationsspannung – Zersetzungsspannung (am Beispiel der Salzsäure-Elektrolyse)

Bei der Elektrolyse steigt erst ab einer bestimmten Spannung die Stromstärke deutlich an und an den Elektroden ist erst ab einer bestimmten Spannung eine Abscheidung von Gasen zu beobachten. Von da an nimmt die Stromstärke linear mit der Spannung zu, entsprechend dem Ohmschen Gesetz  $I = U/R$ . Die zur Abscheidung der Elektrolyseprodukte erforderliche Mindestspannung heißt Zersetzungsspannung  $U_z$ , sie kann aus der Stromstärke-Spannungs-Kurve ermittelt werden. Zum Kurvenverlauf:

Bereits bei einer geringen Spannung werden kleinste Portionen Wasserstoff und Chlor an den Platinalektroden abgeschieden und dort adsorbiert. Dadurch sind die Platinalektroden zu einer Wasserstoff- und einer Chlorelektrode geworden, sie sind polarisiert. Es ist somit ein galvanisches Element entstanden, dessen Spannung, die Polarisationsspannung, der angelegten äußeren Spannung entgegen gerichtet ist.

Der festgestellte schwache Strom heißt Diffusionsstrom, da ständig ein Teil der adsorbierten Gase in die Lösung diffundiert und Gase dann erneut

an den Elektroden abgeschieden werden. Erhöht man die angelegte Spannung, so nimmt mit steigendem Partialdruck der Gase auch die Polarisationsspannung zu, bis die Partialdrücke Atmosphärendruck erreichen (sichtbare Gasblasen!). Die maximale Polarisationsspannung lässt sich aus der Spannung des entsprechenden galvanischen Elements (hier: Pt/H<sub>2</sub>/HCl//HCl/Cl<sub>2</sub>/Pt) berechnen. Die Zersetzungsspannung muss also mindestens so groß sein wie die Spannung des entsprechenden galvanischen Elements.

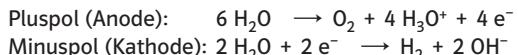
Überpotentiale, hervorgerufen durch kinetische Hemmungen von Elektrodenreaktionen bei Redoxpaaren, führen zu einer Überspannung. Sie haben am Pluspol ein positives, am Minuspol ein negatives Vorzeichen. Betroffen sind v.a. Redoxpaare mit Gasen. Die Überpotentiale hängen ab von der Art und Oberflächenbehandlung des Elektrodenmaterials, von der Temperatur, von der Stromdichte und von der Art und Konzentration der vorhandenen Ionen.



Den einzelnen Elektrodenvorgängen kann man Abscheidungspotentiale zuordnen, welche den Beträgen nach mindestens den Redoxpotentialen der betreffenden korrespondierenden Redoxpaare entsprechen. Wird eine Natriumsulfatlösung an Platinelektroden elektrolysiert, entstehen als Reaktionsprodukte Wasserstoff und Sauerstoff. Es findet also keine Reduktion von Natriumionen und keine Oxidation von Sulfationen statt. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass die Elektrolyseprodukte aus dem Lösungsmittel Wasser gebildet werden. Aufgrund des Autoprotolyse-Gleichgewichts  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  existieren in jeder Elektrolytlösung neben Ionen des Elektrolyten auch Oxoniumionen und Hydroxidionen, welche an den Elektroden reduziert bzw. oxidiert werden können. Man kann die Elektrodenreaktionen aber auch als direkte Oxidation und Reduktion von Wassermolekülen formulieren:

Bei der Elektrolyse werden an der Anode (Pluspol) bzw. Kathode (Minuspol) zuerst die Teilchen oxidiert bzw. reduziert, welche die kleinste Differenz zwischen den Abscheidungspotentialen ergeben: Es läuft der Gesamtvorgang ab, welcher die kleinste Zersetzungsspannung erfordert.

Die Existenz von Überpotentialen ermöglicht zahlreiche Elektrolysen mit der Abscheidung unedler Metalle aus wässrigen Lösungen, die aufgrund der Redoxpotentiale der korrespondierenden Redoxpaare nicht möglich wären, wie z.B. die Elektrolyse von Zinkchlorid in neutraler Lösung an Graphitelektroden. Dabei scheiden sich Zink an der Kathode und Chlor an der Anode ab. Wasserstoff bzw. Sauerstoff werden aufgrund der höheren Überspannung an Graphitelektroden nicht abgeschieden.



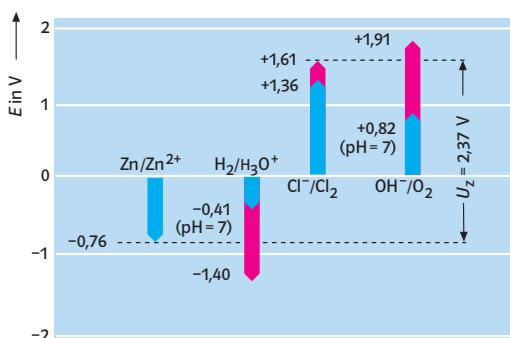
Das tatsächliche Abscheidungspotential  $E_A$  an einer Elektrode ergibt sich aus der Summe des Redoxpotentials  $E(\text{Red/Ox})$  und dem Überpotential  $E_{\bar{U}}$ :

$$E_A = E(\text{Red/Ox}) + E_{\bar{U}}.$$

Aus den Abscheidungspotentialen, d.h. bei Kenntnis der Überpotentiale, lässt sich vorhersagen, welche Elektrodenreaktionen bei einer Elektrolyse zuerst stattfinden. Die Zersetzungsspannung  $U_z$  ergibt sich aus der Differenz der Abscheidungspotentiale:

$$U_z = E_A(\text{Pluspol}) - E_A(\text{Minuspol})$$

$$U_z = E_A(\text{Anode}) - E_A(\text{Kathode})$$



Abscheidungspotentiale zur Elektrolyse einer neutralen Lösung von Zinkchlorid ( $\text{ZnCl}_2$ ) an Graphitelektroden (Stromdichte  $J = 0,1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Rot: Überpotentiale



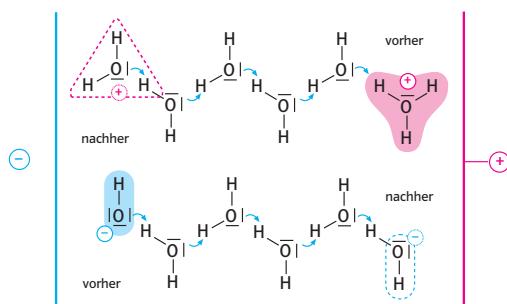
Säure-Base-Titrationen von gefärbten Lösungen sind mit Hilfe von Indikatoren praktisch nicht durchführbar. Neben der Aufnahme einer Titrationskurve mittels eines pH-Meters (**potentiometrische Titration**) kann zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Probelösung im Verlauf der Titration (Leitfähigkeits titration, konduktometrische Titration) dienen. Üblicherweise wird die Stromstärke in Abhängigkeit vom Volumen der Maßlösung gemessen, weil bei konstanter Spannung und Elektrodenanordnung Leitfähigkeit und Stromstärke proportional sind.

Die einzelnen Ionenarten tragen in unterschiedlichem Maße zur Leitfähigkeit bei. Die Einzelleitfähigkeit einer Ionenart nennt man **Ionenäquivalentleitfähigkeit**. Für verdünnte Lösungen setzt sich die Äquivalentleitfähigkeit additiv aus den Beiträgen von Kationen und Anionen zusammen. Beim Vergleich der Ionenäquivalentleitfähigkeiten

ist zu beachten, dass Ionen in wässriger Lösung hydratisiert vorliegen. Kleine sowie mehrfach geladene Ionen sind aufgrund der größeren Ladungsdichte stärker hydratisiert und deshalb weniger beweglich.

Kation	$\lambda^+$	Anion	$\lambda^-$
H <sup>+</sup>	349,7	OH <sup>-</sup>	199,2
Li <sup>+</sup>	38,7	F <sup>-</sup>	55,4
Na <sup>+</sup>	50,1	Cl <sup>-</sup>	76,4
K <sup>+</sup>	73,5	Br <sup>-</sup>	78,14
Ag <sup>+</sup>	61,9	I <sup>-</sup>	76,8
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73,5	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40,9
Mg <sup>2+</sup>	53,0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71,5
Ca <sup>2+</sup>	59,5	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	85,0
Ba <sup>2+</sup>	63,6	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80,0
Cu <sup>2+</sup>	53,6	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44,5
Zn <sup>2+</sup>	52,8	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	68,4

Ionenäquivalentleitfähigkeiten in wässriger Lösung bei  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$  (in  $\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )



Besonders große Ionenbeweglichkeiten und damit auch Ionenäquivalentleitfähigkeiten weisen Oxoniumionen sowie Hydroxidionen auf. Diese Sonderstellung hängt mit der Nahordnungsstruktur des Wassers zusammen. Im Wasser wird durch den Auf- und Abbau von Wasserstoffbrückenbindungen ein rascher Ladungstransport ermöglicht, ohne dass dazu die eigentliche „Wanderung“ von Oxoniumionen oder Hydroxidionen erforderlich ist (siehe Abb.).



## Konzentrationsabhängigkeit der Potentiale

Zwischen dem Potential eines Redoxpaars und den Konzentrationen der an der Redoxreaktion beteiligten Teilchen besteht ein gesetzmäßiger Zusammenhang (Nernst-Gleichung). Aus den Potentialen von Redoxpaaren lassen sich somit Konzentrationen ermitteln. Experimentell ergibt sich das Potential eines Redoxpaars nur durch Messung einer Potentialdifferenz (Spannung) zwischen diesem und einem zweiten Redoxpaar. Dazu muss dessen Potential bekannt sein. Die Messung der Potentialdifferenz erfolgt durch eine Spannungsmessung, bei der zwischen den beiden Halbzellen kein elektrischer Strom fließt. Für das Erfassen einer Konzentration benötigt man eine Elektrode mit bekanntem Potential (Bezugs-elektrode) und eine Elektrode, deren Potential von der zu bestimmenden Konzentration abhängt (Mess-elektrode). Dieses Verfahren zur Konzentrationsermittlung bezeichnet man als Potentiometrie. Damit lassen sich vor allem sehr kleine Konzentrationen erfassen, die durch Titration nicht mehr bestimmt werden können.

Für die Berechnung ist die Nernst-Gleichung für die Konzentrationsabhängigkeit von Potentialen erforderlich. Ihre allgemeine Form lautet:

$$E^0(\text{Red/Ox}) + \frac{0,059\text{ V}}{z} \lg \frac{\{c(\text{Ox})\}}{\{c(\text{Red})\}}$$

so z. B. für das Redoxpaar  $\text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^-$

$$E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = E^0(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) + \frac{0,059\text{ V}}{2} \cdot \lg \left[ \frac{\{c(\text{H}_3\text{O}^+)\}}{\{c(\text{H}_2)\}} \right]$$

Die Konzentration reiner, fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe ist  $c = 1\text{ mol/l}$ ,

eingesetzt:  $E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = E^0(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) + \frac{0,059\text{ V}}{2} \cdot \lg \{c(\text{H}_3\text{O}^+)\}$

Mit  $E^0(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = 0\text{ V}$  folgt:

$$E(\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+) = 0,059\text{ V} \cdot \lg \{c(\text{H}_3\text{O}^+)\} = -0,059\text{ V} \cdot \text{pH}$$

## Das Ionenprodukt des Wassers

Die Anwesenheit von Oxoniumionen und Hydroxidionen in Wasser ist Folge des sehr weit links liegenden Autoprotolysegleichgewichts der Wassermoleküle:



$$\text{MWG: } K = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c^2(\text{H}_2\text{O})}$$

Da die Konzentration der unprotolierten Wassermoleküle gegenüber der der Wassermoleküle, die die Protolysereaktion eingehen, sehr groß ist, wird deren Konzentration als konstant betrachtet und  $c^2(\text{H}_2\text{O})$  in eine neue Gleichgewichtskonstante  $K_w$  miteinbezogen:

$$K \cdot c^2(\text{H}_2\text{O}) = K_w = c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

Das Produkt bezeichnet man als Ionenprodukt des Wassers. Es gilt nicht nur für Wasser, sondern auch für andere verdünnte Lösungen. Daraus folgt, dass die Konzentration der Oxonium- und Hydroxidionen in Lösung voneinander abhängen. Dieses Gleichgewicht ist die Grundlage für die Berechnung von pH-Werten alkalischer Lösungen und die so bedeutende Neutralisationsreaktion.



Die Reihenfolge der Abscheidung von Teilchen an der Elektrode bei der Elektrolyse hängt ab vom entsprechenden Abscheidungspotential  $E_A$  dieser Teilchenart. Dieses setzt sich zusammen aus dem momentanen elektrochemischen Potential (auch unter Berücksichtigung der Konzentration) und dem Überpotential  $E_{\bar{U}}$ . Ferner muss noch die Verringerung der Konzentration während der Elektrolyse berücksichtigt werden. Diese Veränderungen wirken sich jedoch nur aus, wenn die Abscheidungspotentiale zweier Teilchenarten nahe beieinander liegen.

An der Kathode laufen bei der Elektrolyse Reduktionsvorgänge ab, die Teilchen nehmen Elektronen auf. Dies geschieht umso leichter, je geringer der „Elektronendruck“ des Redoxpaars ist, d.h., je positiver bzw. je weniger negativ sein Potential ist. An der Anode laufen Oxidationsvorgänge ab, die Teilchen geben Elektronen ab. Dies erfolgt umso leichter, je größer der „Elektronendruck“ des Redoxpaars ist, d.h., je negativer bzw. je weniger positiv sein Potential ist.

Bei der Oxidation der Chloridionen an der Anode im Aufgabenbeispiel wird durch Verringerung der Konzentration der Ionen das Abscheidungspotential immer positiver (nach Nernst):

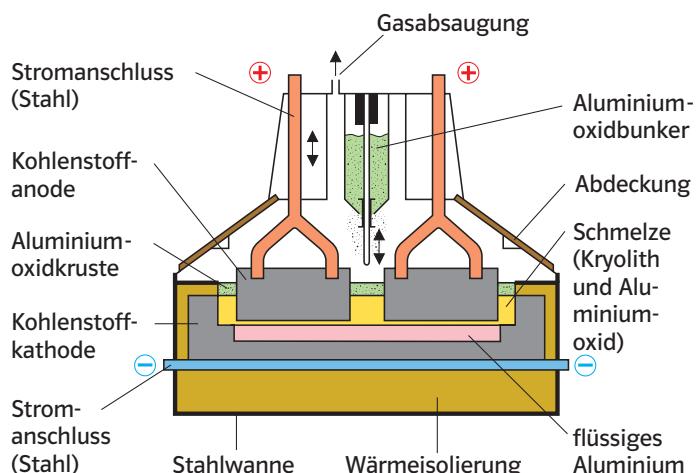
$$E_A(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = 1,38 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{Cl}^-)\}$$

Eine kleiner werdende Konzentration bedeutet ein positiver werdendes Abscheidungspotential.



Die Elektrolysezelle zur Aluminiumgewinnung besteht aus einer eisernen Wanne, die innen mit Graphitsteinen ausgekleidet ist. An ihr scheidet sich das metallische Aluminium ab. Es sammelt sich auf dem Boden der Graphitwanne, wo es von Zeit zu Zeit abgesaugt wird. Durch die Elektrolytschmelze ist es vor der Oxidation geschützt. Als Anoden tauchen Graphitblöcke in die Schmelze ein, die laufend zu Kohlenstoffdioxid bzw. Kohlenstoffmonooxid oxidiert und dadurch verbraucht werden. Elektrolysiert wird bei einer Spannung von etwa 4,5V und einer Stromstärke von 300 000 A. Die beim Stromfluss durch die Elektrolytschmelze erzeugte Wärme sowie die bei der Anodenreaktion frei werdende Reaktionswärme halten die Elektrolytschmelze flüssig. Das Anodengas wird ständig abgesaugt. Das „Hüttenaluminium“ ist nahezu rein ( $w(\text{Al}) \approx 99,9\%$ ) und wird z.B. in Barren gegossen.

Die Herstellung von 1t Aluminium erfordert etwa 2t Aluminiumoxid, bei einem Verbrauch von 0,45 t Graphitanoden und ca. 15 000 kWh. Aluminiumprodukte können wieder eingeschmolzen werden (Aluminiumrecycling). Dazu sind nur 5% der zur Aluminiumerzeugung benötigten Energie erforderlich.



Fahrradlenker, Schlüssel, Autofelgen oder Badarmaturen glänzen wegen ihrer verchromten Oberfläche. Diese **Chromschicht** ist meist sehr dünn und reicht als Rostschutz nicht aus. Gegenstände aus Eisen werden zunächst zum Rostschutz verkupfert, anschließend vernickelt. Die **Nickelschicht** dient als Grundlage für die Chromschicht und ebenfalls als Rostschutz. Werkzeuge werden z.B. durch Vernickeln gegen Verrostung geschützt.

Das **Prinzip des Galvanisierens** ist stets das gleiche: Ein Metall bzw. ein elektrisch leitfähig gemachter Gegenstand wird mit einer dünnen Schicht eines anderen Metalls überzogen. Mit dem Tauchbad-Galvanisieren wird das komplette Objekt in ein Tauchbad gegeben und in diesem galvanisiert. Der zu galvanisierende Gegenstand wird als Kathode mit dem Minuspol der Spannungsquelle verbunden. An den Pluspol wird die Anode angelassen. Beim Verkupfern ist dies eine Kupferplatte und beim Vernickeln eine Nickelplatte.

die Korrosionsbeständigkeit der verzinkten Teile. Zink wird von sauren und alkalischen Lösungen leicht angegriffen. Bei einer glatten Oberfläche der Werkstücke kann die Zinkschicht nach einer blauen Chromatierung „wie verchromt“ aussehen. Man spricht dann von einer dekorativen Verzinkung.

Der Elektrolyt beim **Vergolden** kann unterschiedlich zusammengesetzt sein, er wird bei Zimmertemperatur eingesetzt. Das Vergolden wird meist in der Schmuckindustrie für Brillen, für hochwertige Sanitäramaturen, Uhren und Lampen genutzt. Größere Bedeutung gewinnt das Vergolden auch in der Elektroindustrie und Unterhaltungselektronik (Kontakte).

Beim **Vergolden** und **Versilbern** verwendet man meist eine Edelstahlplatte.

Im Gegensatz zur Kupfer- und Nickelplatte erschöpft sich nach einer gewissen Zeit bei der Verwendung der Edelstahlplatte der Elektrolyt.

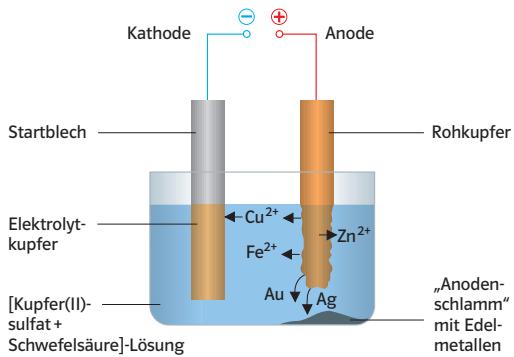
Zum **Korrosionsschutz** von Teilen aus Stahl dient das **galvanische Verzinken**.

Der Elektrolyt kann beim Verzinken unterschiedlich zusammengesetzt sein und eine Temperatur von 20 bis 60 °C haben; der Elektrolyt muss natürlich Zinkionen enthalten. Die Schichtdicken liegen meist zwischen 3 µm und 20 µm. Galvanisch verzinkt werden Schrauben, Muttern, Schlosser, Riegel, Gehäuse, Motorradteile, Gewindestangen, Montagewinkel, Schlauchbänder, Schellen, Scharniere und vieles mehr.

Durch eine anschließende Chromatierung und Versiegelung kann die Farbe der Zinkschicht verändert werden. Es entstehen z.B. blaue, gelbe oder schwarze Oberflächen. Gleichzeitig erhöht sich

Goldschichten zeichnen sich durch absolute Anlaufbeständigkeit aus. Gegen konzentrierte Säuren und Laugen ist Gold beständig. Durch das Mitscheiden von anderen Metallen können Härte und Farbe des Überzuges verändert werden. Wenn eine gute Anlaufbeständigkeit gefordert ist, sollte der Goldanteil mindestens 75% betragen. Für die Elektroindustrie betragen die Schichtdicken 0,1 µm bis 5 µm.



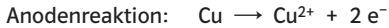


Aus dem Anodenschlamm lassen sich Edelmetalle wie Silber und Gold gewinnen. Dazu muss der Anodenschlamm entwässert und zusammengeschmolzen werden.

Das Metallstück kann dann wie bei der Kupferraffination als Anode geschaltet werden. Als Kathode wird eine Elektrode aus dem zu gewinnenden Metall oder häufig eine Edelstahlelektrode gewählt.

Feinsilber mit einem Silberanteil von 99,95 % bis 99,99 % kann mit der Silberraffinationselektrolyse nach Möbius gewonnen werden.

Die Elektrolyse wird mit einer Spannung von etwa 2,5V durchgeführt, als Elektrolyt dient eine Lösung aus Silbernitrat und Natriumnitrat. Neben den Silberatomen, die zu Silberionen oxidiert werden, werden die noch im Rohsilber enthaltenen Kupferatome zu Kupferionen oxidiert. Wegen des großen Unterschiedes in der Abscheidungsspannung werden aber nur die Silberionen an der Kathode reduziert.



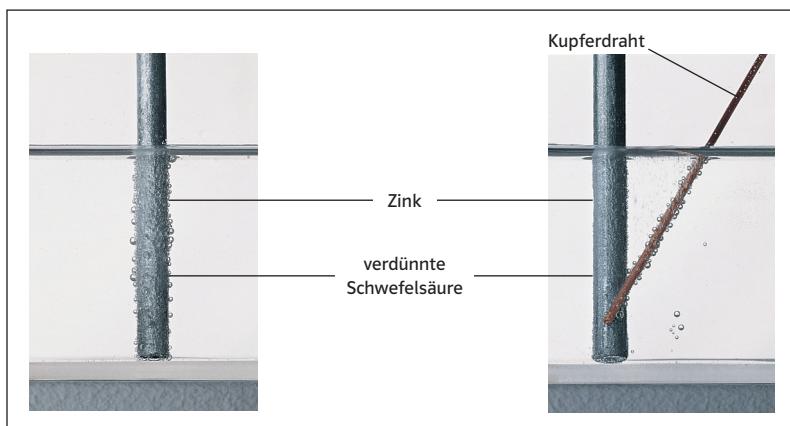
Die Elektrolytlösung reichert sich im Verlauf der Elektrolyse an Kupferionen an, die Silberionenkonzentration nimmt im Elektrolyten ab. Zum Ausgleich muss dem Elektrolyten Silbernitrat zugesetzt werden. Durch wiederholte Elektrolysen kann Feinsilber mit einem Silberanteil von 99,995 % bis 99,999 % erhalten werden.

Die elektrolytische Raffination von Gold nach Wohlwill verläuft in einer Lösung aus Salzsäure und Gold(III)-chlorid mit einer Zellspannung von 1–1,5V. Man erhält Feingold mit einem Goldanteil von 99,95 % bis 99,99 %.  
 Anodenreaktion:  $\text{Au} + 4 \text{Cl}^- \rightarrow [\text{AuCl}_4]^- + 3 \text{e}^-$   
 Kathodenreaktion:  $[\text{AuCl}_4]^- + 3 \text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 4 \text{Cl}^-$



Witterungseinflüsse können Metalle verändern. Man spricht von Korrosion (von lat. corrodere, zer- nagen) und beim Eisen einfach von Rosten. Die Erscheinungsformen der Korrosion sind sehr vielfältig. Man unterscheidet z. B. Flächenkorrosion mit nahezu gleichmäßiger Korrosion auf der gesamten Metalloberfläche und Lochkorrosion, die nur an kleinen Oberflächenbereichen abläuft und „Lochfraß“ erzeugt. Gefährlich sind Risskorrosionen in Stahlkonstruktionen oder Leitungsrohren, vor allem, wenn sie von außen nicht sichtbar sind. Bei der Korrosion von Metallen laufen Redoxreaktionen ab. Der Elektronenübergang kann dabei direkt zwischen den Reaktionspartnern erfolgen, wie beispielsweise bei der Reaktion von Eisen in sauren Lösungen.

In vielen anderen Fällen entstehen kurzgeschlossene galvanische Elemente. Lokalelemente können nicht nur beim Kontakt von Metallen mit unterschiedlichen Redoxpotentialen gebildet werden, sondern auch, wenn das gleiche Metall in Lösungen mit unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen taucht, d. h. durch Bildung von Konzentrationselementen. Außerdem können Lokalelemente entstehen, wenn beim gleichen Metall Stellen mit verschiedener Temperatur vorliegen (Temperaturabhängigkeit des Redoxpotentials) oder Stellen verschiedener Belüftung vorhanden sind (mit unterschiedlicher Sauerstoffkorrosion).



Lokalelementbildung (Kontaktelementbildung)  
Links: Zink in Schwefelsäure. Rechts: Kontakt mit Kupfer

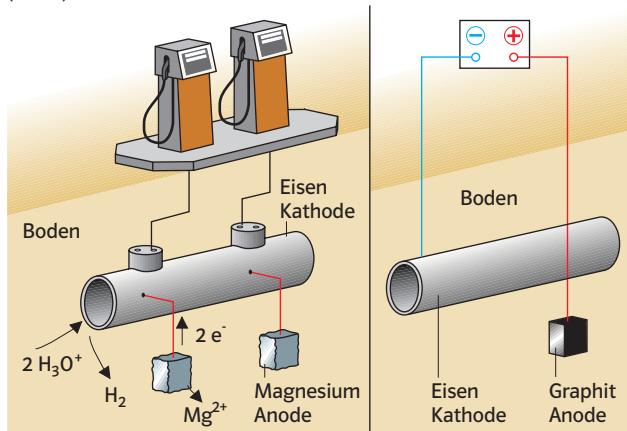


Eisen kann durch einen dünnen, fest haftenden Überzug eines edleren (z.B. Zinn) oder unedleren Metalls (z.B. Zink) geschützt werden. Im ersten Fall beruht die Schutzwirkung darauf, dass das edlere Metall **korrosionsbeständiger** ist und von der Eisenoberfläche Luft und Wasser fern hält. Im zweiten Fall korrodiert das unedlere Metall leichter als Eisen und bildet an der Luft eine schützende **Oxidschicht**. Überzüge aus edleren Metallen schützen allerdings nur so lange, wie der Überzug nicht beschädigt wird. So korrodiert z.B. verzinktes Eisen („Weißblech“) bei Beschädigung des Zinnüberzugs durch Bildung von Lokalelementen rascher als ungeschütztes Eisen. Metallüberzüge können auf vielfältige Weise aufgebracht werden. Besonders wichtig sind das **Galvanisieren**, bei dem das Überzugsmetall elektrolytisch auf dem als Kathode geschalteten Werkstück abgeschieden wird und das **Schmelztauchen**, bei dem das zu schützende Werkstück in eine Schmelze des Überzugsmetalls getaucht wird.

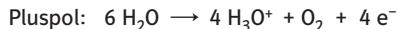
Oberflächenschutzschichten können aber auch z.B. aus Zinkphosphat ( $Zn_3(PO_4)_2$ , farblos), Zinkchromat ( $ZnCrO_4$ , gelb), Mennige ( $Pb_3O_4$ , rot), Lacken, Kunststoffpulvern oder Email erzeugt werden.

Besonders bei unterirdischen Rohrleitungen oder Tanks sowie Stahlkonstruktionen im Meerwasser (Spund-, Schiffswände usw.) wird der **kathodische Korrosionsschutz** angewandt (aktiver Korrosionsschutz). Die Eisenkonstruktion wird mit auswechselbaren Elektroden aus Magnesiumlegierungen oder Zink leitend verbunden. In solchen kurzgeschlossenen galvanischen Elementen bildet das Eisen die Kathode und Magnesium eine sich auflösende Anode („Schutz- oder Opferanode“). Die zu schützende Anlage kann auch mit dem Minuspol einer äußeren Gleichspannungsquelle („Fremdstromanlage“) verbunden werden. Als Anodenmaterial wird u.a. Gusseisen oder Graphit eingesetzt.

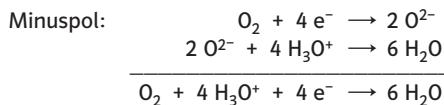
Kathodischer Korrosionsschutz bei einem Tank (links) und einer Rohrleitung (rechts)



**Zur Verwendung der Begriffe Kathode und Anode**  
Vereinbarungsgemäß wird als Kathode stets die Elektrode bezeichnet, an der eine Reduktion stattfindet, die Anode ist die Elektrode, an der eine Oxidation abläuft. Bei elektrolytischen Prozessen ist der Minuspol die Kathode und der Pluspol die Anode. Das trifft auch für das Aufladen des Bleiakkumulators zu. Beim Entladen dagegen findet am Minuspol, der Pb-Elektrode, eine Oxidation und am Pluspol, der  $\text{PbO}_2$ -Elektrode, eine Reduktion statt. Beim Laden bzw. Entladen wird für die Elektroden demnach die Bezeichnung gewechselt. Eine Benennung der Elektroden als „Pluspol“ und „Minuspol“ führt nicht zu Verwechslungen.



Am Minuspol werden die  $\text{O}_2$ -Moleküle dann zu Oxidionen reduziert, die mit Oxoniumionen zu Wassermolekülen reagieren:



### Der ventilregulierte Bleiakkumulator

Gegen Ende des Ladevorganges und beim Überladen kann es vor allem bei Akkumulatoren älterer Bauart in großem Maße zur Entwicklung von Sauerstoff und Wasserstoff kommen. Das ist eine Gefahrenquelle und macht außerdem durch Waserverlust einen erhöhten Wartungsaufwand nötig. Der ventilregulierte Bleiakkumulator verringert diesen Aufwand erheblich. Das Grundprinzip besteht darin, dass der am positiven Pol gebildete Sauerstoff die Zelle nicht verlässt, sondern dem Minuspol zugeführt wird. Das wird durch einen „festgelegten“ gelirten Elektrolyten ermöglicht, der Risse bildet, durch die Sauerstoff sehr schnell diffundieren kann. Es werden auch Glasfasermatte eingesetzt mit Hohlräumen, durch die Sauerstoff hindurch diffundieren kann.

Auf diese Weise wird einerseits die Bildung von Wasserstoffmolekülen verhindert und andererseits werden die gebildeten Sauerstoffmoleküle als Bestandteile von Wassermolekülen dem Elektrolyten wieder zugeführt. Dieser interne Sauerstoffkreislauf ist nicht perfekt, sodass allerdings in großen Abständen doch Wasser nachgefüllt werden muss.



## Definition einer Brennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element, bei dem das Reduktionsmittel („Brennstoff“) und das Oxidationsmittel kontinuierlich von außen zugeführt werden.

## Berechnung der Zellspannung

$$E(H_2/H_3O^+) = E^\circ(H_2/H_3O^+) + 0,059V \cdot \lg [c(H_3O^+)]$$

$$= 0V - 0,059V \cdot pH$$

$$E(OH^-/O_2) = E^\circ(OH^-/O_2) - 0,059V \cdot \lg [c(OH^-)]$$

$$= 0,40V + 0,059V \cdot pOH$$

$$= 0,40V + 0,059V \cdot (14 - pH)$$

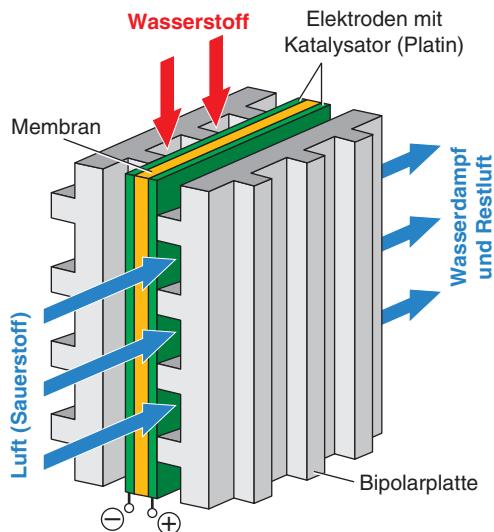
$$= 0,40V + 0,83V - 0,059V \cdot pH$$

$$\Delta E = 1,23V$$

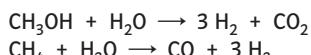
Die maximal zu erwartende Zellspannung beträgt unabhängig vom pH-Wert 1,23V. Durch Reaktionshemmung und unzureichende Geschwindigkeit der Gasdiffusion wird jedoch nur eine geringere Spannung erzielt.

## Weitere Angaben zum Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle

Das zentrale Bauelement ist die Elektroden/Membran-Einheit. Sie besteht aus einer sehr dünnen Membranfolie, die selektiv nur für Protonen durchlässig ist, und beidseitig aufgepressten porösen Elektroden, die mit Platin belegt sind. Darauf wiederum liegt je eine papierartige Gasdiffusionsschicht, die die Zufuhr der Gase ermöglicht, die Anode feucht hält und das an der Kathodenseite gebildete Wasser aufnimmt und abführt. Zu beiden Seiten wird diese Zelleinheit durch eine Bipolarfolie abgedeckt, in die feine Kanäle zur Verteilung der Gase eingefräst sind. Diese Brennstoffzellen sind zu Stapeln (stacks) zusammengefügt, wobei die Bipolarfolien jeweils zwei benachbarten Zellen zur Sauerstoff- bzw. Wasserstoffverteilung dienen.

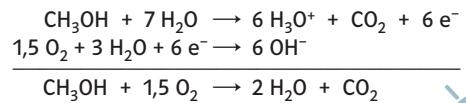


Weitere Typen von Brennstoffzellen. Es gibt zahlreiche Typen von Brennstoffzellen, die sich u.a. durch die Art des Elektrolyten unterscheiden. Die meisten von ihnen arbeiten mit Wasserstoff. Dieser kann z.B. durch Reformieren aus Methanol oder Methan hergestellt werden:



Das entstehende Kohlenstoffmonoxid ist ein Katalysatorgift und muss entfernt werden.

Es ist auch möglich, Methanol direkt, d.h. ohne Reformierung, einzusetzen. Die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC, Direct-Methanol-Fuel-Cell) ist eine Weiterentwicklung der PEM-Brennstoffzelle.

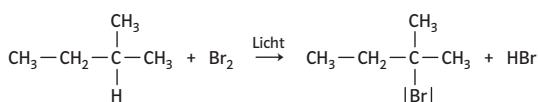


## Zum Ablauf der radikalischen Substitution

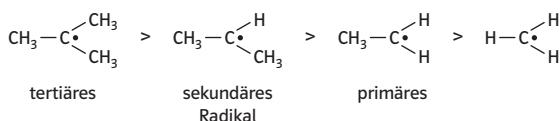
Zunächst wird ein geringer Teil der Clormoleküle durch Licht homolytisch gespalten. Es entstehen Radikale, die aufgrund ihres ungepaarten Elektrons dazu neigen, mit anderen Teilchen Atombindungen einzugehen. Ein Chlorradikal ist in der Lage, eine C–H-Bindung homolytisch zu spalten und eine H–Cl-Bindung zu bilden. Das zurückbleibende reaktive Methylradikal wiederum spaltet ein Clormolekül zu einem Chlormethanmolekül und einem Chlorradikal. Die Schritte der Reaktionskette wiederholen sich, da abwechselnd immer wieder Methyl- und Chlorradikale entstehen. Neben den Kettenfortpflanzungsreaktionen sind noch weitere Reaktionen möglich, die Kombination von Radikalen. Unter Ausbildung eines gemeinsamen Elektronenpaares ergeben sich neue Moleküle. Dadurch enden die Reaktionsketten.

## Halogenierung größerer Alkanmoleküle

Chloriert oder bromiert man komplexere Alkanmoleküle, wie z.B. 2-Methylbutanmoleküle, so erkennt man, dass es bevorzugte Positionen für die Radikalreaktionen gibt. So entsteht bei der Reaktion mit Brom als Hauptprodukt 2-Brom-2-methylbutan:



Man stellt fest, dass sich tertiäre C–H-Bindungen (C–H-Bindungen an einem „tertiären C-Atom“, einem C-Atom, an das noch drei weitere C-Atome gebunden sind) besonders leicht spalten lassen (die Aktivierungsenergie zu ihrer Spaltung ist niedrig), gefolgt von sekundären C–H-Bindungen und schließlich primären C–H-Bindungen. Die Ursache liegt in der Stabilität der tertiären Alkyrradikale, sie sind besonders energiearm, da deren C-Atome mit der Radikalstelle als „Elektronenmangelbereich“ durch die +I-Effekte einer maximalen Anzahl an Alkylgruppen besonders gut stabilisiert werden. Es ergibt sich folgende Reihenfolge der Stabilität der Radikale:



## Bedeutung der Halogenierung

Die Bedeutung dieser Reaktionen liegt darin, die unpolaren und wenig reaktiven Moleküle der Alkane durch Radikale zu einer Reaktion zu zwingen. Die entstehenden Halogenalkane besitzen dann mit den C-Halogen-Bindungen polare Bindungen, die in Folgereaktionen einfach angegriffen und zur Synthese weiterer Produkte genutzt werden können.



Im Gegensatz zu den Reaktionen der Alkane mit Brom oder Chlor, die als Substitutionsreaktionen ( $S_R$ ) nur unter Belichten oder bei hohen Temperaturen über einen radikalischen Mechanismus relativ langsam ablaufen, reagieren Alkene mit Chlor oder Brom schon bei Zimmertemperatur ohne wesentliche Energiezufuhr sehr rasch in einer elektrophilen Additionsreaktion ( $A_E$ ).

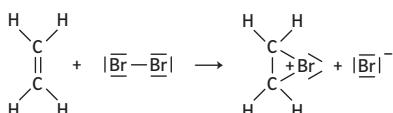
Einen Hinweis darauf, dass der erste Angriff an die Doppelbindung durch ein polarisiertes Brommolekül erfolgt, erbringt der Vergleich der Entfärbungsgeschwindigkeit von Bromwasser und einer Lösung von Brom in einem unpolaren Lösungsmittel durch Ethen. Die raschere Entfärbung von Bromwasser ist auf eine starke Polarisierung des Brommoleküls durch Wasserdipole zurückzuführen. Zusätzlich wird die Bildung von Ionen durch deren Hydratisierung in Wasser energetisch begünstigt. Ohne Lösungsmitteleinfluss erfolgt die Polarisierung durch Zusammenstöße der Brommoleküle

anderen nucleophilen Teilchen Bindungen eingehen. Dies erklärt die Entstehung eines hydrophilen Reaktionsprodukts bei Reaktion (2).

Die Ausbeute an 1,2-Dibromethan kann man dabei erhöhen, indem man die Konzentration der Bromidionen erhöht, also z.B. die Additionsreaktion in Bromwasser, in dem Kaliumbromid gelöst vorliegt, durchführt. Entsprechend ergeben sich folgende Reaktionsprodukte, wenn man die Addition mit Brom, gelöst in einer wässrigen Natriumchloridlösung, durchführt:

In der Lösung vorhandene Teilchen: Brom- und Wassermoleküle, Natrium- und Chloridionen.

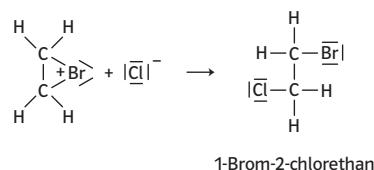
Die Reaktion bis zur Bildung des Bromoniumions verläuft immer gleich:



mit Ethenmolekülen. Stößt ein Brommolekül auf die Ladungswolke der Doppelbindung, so werden die Elektronen des Brommoleküls durch die hohe Ladungsdichte der Doppelbindung etwas verschoben, das Moleköl wird polarisiert. Dann tritt eine Wechselwirkung zwischen dem positivierten Ende des Brommoleküls und den Elektronen der Doppelbindung auf.

Der Verlauf der elektrophilen Addition lässt sich in zwei Teilschritte gliedern: die Bildung eines positiv geladenen Ions nach vorausgegangenem elektrophilen Angriff und die Entstehung des Endprodukts durch einen nucleophilen (von lat. nucleus, Kern) Angriff am Kation. Als nucleophil bezeichnet man Teilchen, die, wie hier das Bromidion, in starke Wechselwirkung zu positivierten Stellen anderer Teilchen treten und zur Bindungsbildung ein Elektronenpaar zur Verfügung stellen. Die im ersten Reaktionsschritt der Addition gebildeten Kationen können außer mit Bromidionen auch mit

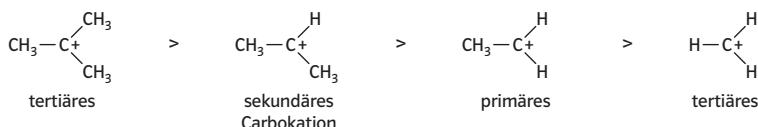
Dieses kann nun von verschiedenen Teilchen nucleophil angegriffen werden, durch Bromidionen, durch Wassermoleküle (siehe Lösung) oder durch Chloridionen:



Das Auftreten mehrerer Additionsprodukte wie oben beschrieben ist ein Beweis für den Ablauf dieses Reaktionsmechanismus in zwei Stufen.

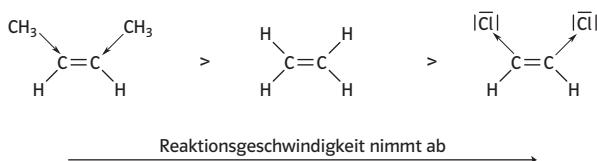


Die Reaktionsabläufe bei der Addition unsymmetrischer Angreifer (z.B. HX; H<sub>2</sub>O) an unsymmetrische Alkene werden durch die „Regel von Markovnikov“ beschrieben: „Bei der Addition eines Protons (oder eines anderen positiven oder positiv polarisierten Teilchens) an eine Doppelbindung eines unsymmetrischen Alkenmoleküls geht das Proton an das Kohlenstoffatom der Doppelbindung, das die meisten Wasserstoffatome besitzt“. Hintergrund dieser Regel ist die unterschiedliche Stabilität der verschiedenen Carbokationen, zu deren Bildung umso weniger Aktivierungsenergie erforderlich ist, je stabiler sie sind:



Je mehr Alkylgruppen die Carbokationen besitzen, desto besser wird ihre Ladungsdichte durch den +I-Effekt der Alkylgruppen verringert.

Elektronische Effekte beeinflussen auch ganz allgemein die Reaktionsgeschwindigkeit von Additionsreaktionen. Man beobachtet z.B., dass im Vergleich zur Addition an Ethen die Reaktion von Brom mit 2-Buten um den Faktor 15 schneller, die Addition an 1,2-Dichlorethen etwa um den Faktor 50 langsamer verläuft:



Die Geschwindigkeit der Additionsreaktionen ist umso größer, je größer der Ladungsgegensatz zwischen Doppelbindung (Ladungsdichte) und elektrophilem Angreifer ist. Die beiden Alkylgruppen im 2-Butenmolekül erhöhen aufgrund ihres +I-Effekts die Ladungsdichte an der Doppelbindung und damit den Ladungsgegensatz zu dem elektrophilen Angreifer. Die beiden Chloratome verringern sie aufgrund ihres -I-Effekts und damit auch den Ladungsgegensatz.



## Mechanismus der nucleophilen Substitution

Für eine nucleophile Substitution muss in einem Molekül eine polare C – X-Bindung vorhanden sein, in der das C-Atom positiv polarisiert, also mit einem elektronegativeren Bindungspartner verbunden ist. Negative Teilchen (Anionen) oder Teilchen mit einer negativen Teilladung, d. h. nucleophile Teilchen, können mit dem Kohlenstoffatom in Wechselwirkung treten. Insgesamt wird das bislang vorhandene Atom oder die Atomgruppe also durch ein nucleophiles Teilchen ersetzt. Man nennt diesen Mechanismus eine nucleophile Substitution ( $S_N$ -Reaktion). Um mit dem Kohlenstoffatom eine neue Bindung eingehen zu können, muss die Bindung zum bisherigen Bindungspartner gespalten werden. Das angreifende nucleophile Teilchen muss zur Ausbildung einer neuen Bindung ein freies Elektronenpaar zur Verfügung stellen. Für den zeitlichen Ablauf dieses Prozesses unterscheidet man modellhaft zwei Extremfälle.

## Bimolekulare nucleophile Substitution, $S_N$ 2

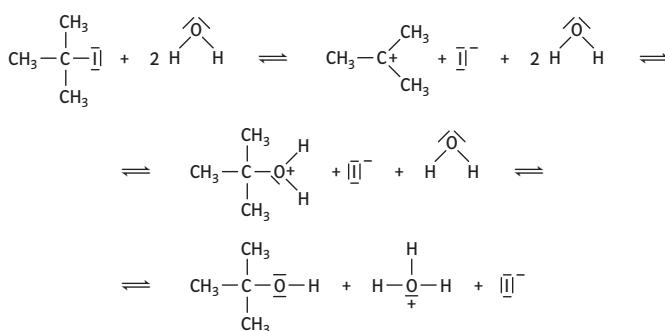
Hierbei lockert sich die Bindung zu dem austretenden Atom gleichzeitig mit der Ausbildung der neuen Bindung. In Übergangszustand liegen die übrigen Substituenten des Kohlenstoffatoms in einer Ebene. Nach dem Austritt des substituierten Atoms liegt wieder eine tetraedrische Struktur vor. Da an der Ausbildung dieses Übergangszustands zwei Teilchen beteiligt sind, nennt man diese Reaktion bimolekulare Substitution.

## Monomolekulare nucleophile Substitution, $S_N$ 1

Hier erfolgt die Bindungsneubildung erst nach vorausgegangener Bindungslösung, d. h., nach der Abspaltung des austretenden Atoms entsteht als Zwischenprodukt ein Carbokation, das dann in einem zweiten Schritt mit dem nucleophilen Angreifer eine Bindung ausbildet. Da an der Bildung des Carbokations nur ein Teilchen beteiligt ist, nennt man diese Reaktion monomolekulare Substitution.

Der Ablauf einer nucleophilen Substitutionsreaktion ist nicht von vornherein auf  $S_N$ 1 oder  $S_N$ 2 festgelegt, sondern ist abhängig von verschiedenen Faktoren, wie z. B. von der Struktur des Alkylrests, genauer: von der Anzahl der Alkygruppen an dem Kohlenstoffatom, an dem die Reaktion ablaufen soll. So neigen Moleküle mit einem primären Kohlenstoffatom im Reaktionszentrum zu einem Ablauf nach  $S_N$ 2, Moleküle mit einem tertiären Kohlenstoffatom im Reaktionszentrum zu einem Ablauf nach  $S_N$ 1, da die Aktivierungsenergie zur Ausbildung des entstehenden tertiären Carbokations wesentlich geringer ist als bei sekundären oder primären C-Atomen. Moleküle mit sekundären C-Atomen nehmen eine Zwischenstellung ein, sie können nach beiden Mechanismen reagieren. Da beim Ablauf nach  $S_N$ 1 das Molekül zuerst in Ionen zerfällt, wird der Ablauf nach  $S_N$ 1 durch gute Solvatisierung in einem hydrophilen Lösungsmittel unterstützt. Auf diese Weise können auch Moleküle mit sekundären C-Atomen zu einem Reaktionsablauf nach  $S_N$ 1 gebracht werden.

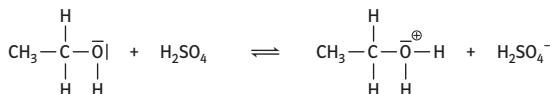
zu Lösung



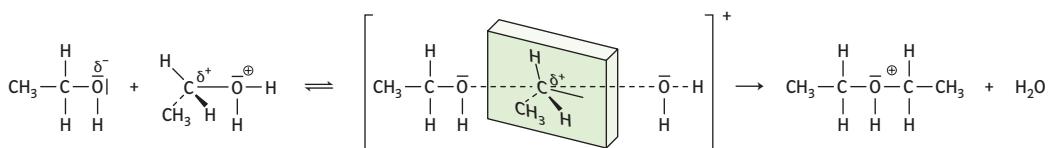
Die Etherbildung verläuft als nucleophile Substitution.

### Reaktionsschritte

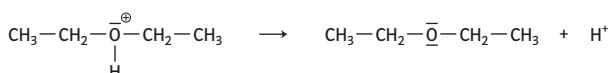
Im ersten Schritt gibt die Schwefelsäure ein Proton an das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe ab, es bildet sich ein Oxoniumion.



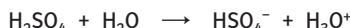
Im nächsten Schritt nähert sich dem Oxoniumion ein Ethanolmolekül. Das Ethanolmolekül weist am Sauerstoffatom eine negative Partialladung und ein freies Elektronenpaar auf, das es zur Ausbildung einer neuen Bindung zur Verfügung stellen kann. Das Oxoniumion weist am C-Atom eine positive Partialladung auf. Es erfolgt die Bildung eines Übergangszustandes. In diesem Übergangszustand liegen die Substituenten des C-Atoms des Oxoniumions, also die beiden Wasserstoffatome und die Methylgruppe, in einer Ebene. Die Bindung zu dem vorgebildeten Wassermolekül hat sich gelockert, gleichzeitig bildet sich eine neue Bindung zu dem Ethanolmolekül aus. Da an der Ausbildung dieses Übergangszustands zwei Teilchen beteiligt sind, nennt man diese Reaktion bimolekulare Substitution ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ).



Das vorgebildete Wassermolekül entfernt sich aus dem Übergangszustand. Das organische Molekül weist noch eine positive Ladung am Sauerstoffatom auf, das die Brücke zwischen den beiden Alkylgruppen bildet.

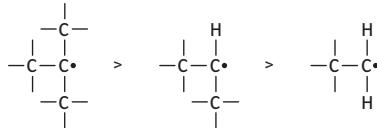


Im letzten Schritt wird ein Proton abgespalten, der Katalysator ist wieder frei geworden. Das Proton wird von einem Wassermolekül bzw. einem Hydrogensulfation aufgenommen. Das Wasser wird von der Schwefelsäure gebunden, wenn von dieser genügend vorhanden ist.



Das „Klopfen“ wird vor allem von geradkettigen Alkanen hervorgerufen. Diese spalten bei hoher Temperatur und hohem Druck vor allem Wasserstoffatome ab, außerdem werden auch C–C-Bindungen getrennt. Die dadurch im Motorzylinder gebildeten Wasserstoff- und Alkylradikale reagieren schon vorzeitig mit dem Sauerstoff und lösen die Frühzündungen aus. Ein Antiklopftmittel reagiert mit diesen unerwünschten Radikalen, indem es selbst in Radikale zerfällt und mit den unerwünschten Radikalen reagiert. Verzweigte Alkane verbrennen, wie auch Alkohole, erheblich kontrollierter.

Tertiäre Alkylradikale sind stabiler als sekundäre, diese wiederum sind stabiler als primäre Alkylradikale.

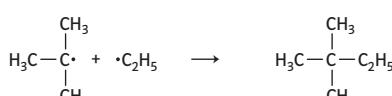
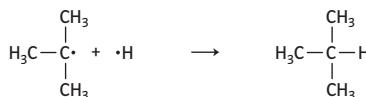


Ein Vergleich der Radikalstabilität kann über die Dissoziationsenergie der Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Wasserstoffatom vorgenommen werden, also der Energie, die für eine homolytische Spaltung dieser Bindung benötigt wird. Je kleiner diese Energie ist, desto leichter wird das Radikal gebildet und umso stabiler ist es.

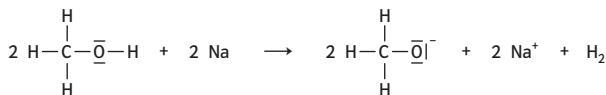


Verbindung/ Bindung	Dissoziationsenergie in kJ/mol
	460
	452
	435
	410
	397
	385
	372
	356

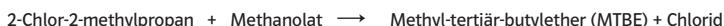
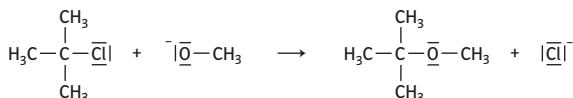
#### Beispiele von Reaktionen der aus MTBE gebildeten Radikale



MTBE lässt sich in geringer Ausbeute auch durch die Williamson-Ethersynthese gewinnen.  
In einer Redoxreaktion werden zunächst die stark nucleophilen Alkoholat-Ionen gebildet.

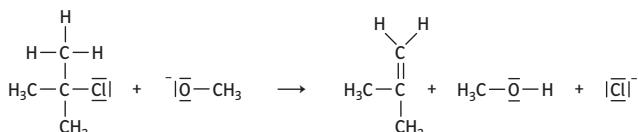


Die Alkoholationen reagieren dann mit einem Halogenalkan in einer nucleophilen Substitutionsreaktion zu dem Ether.



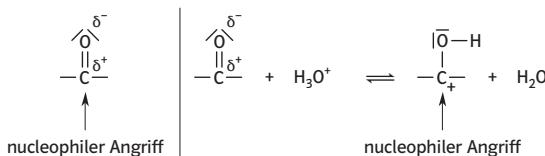
Allerdings führt die Williamson-Ethersynthese nur mit primären Halogenalkanen zu einer angemessenen Ausbeute.

Die Alkoholationen sind starke Basen, sodass als Hauptprodukte in einer Eliminierungsreaktion Alkene entstehen.



Beide Reaktionen gehören vom Mechanismus her zu den nucleophilen Additionsreaktionen ( $A_N$ ) an Carbonylgruppen ( $C=O$ -Doppelbindungen), die in ähnlicher Weise z.B. bei Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Carbonsäureestern und weiteren Carbonsäuredervaten (Sammelbegriff „Carbonylverbindungen“) ablaufen.

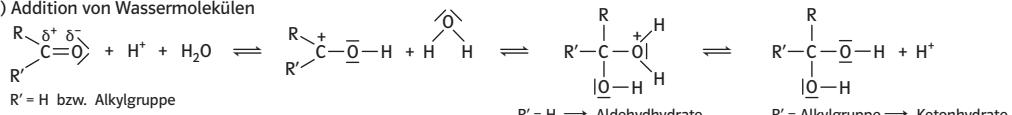
Die jeweiligen Reaktionen beginnen mit einem nucleophilen Angriff an dem positiv polarisierten Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe oder mit einem Angriff eines Protons als Katalysator am negativ polarisierten Sauerstoffatom der Carbonylgruppe, womit die Elektronenlücke für den nucleophilen Angriff am Carbonyl-C-Atom größer wird:



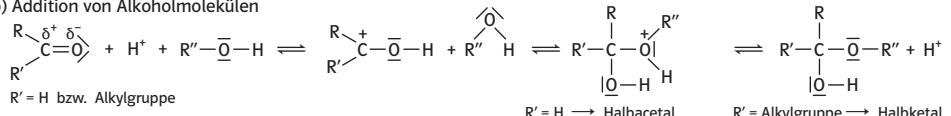
Diese Reaktionen besitzen besonders bei Aldehyden und Ketonen große Bedeutung:

#### Mechanismus der nucleophilen Addition an Carbonylverbindungen

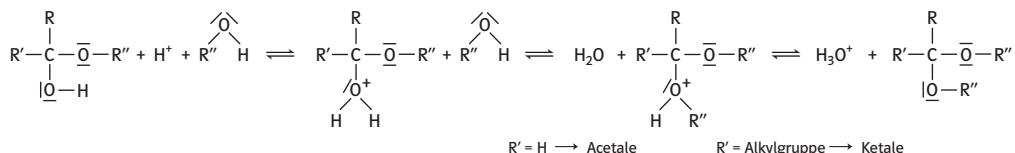
a) Addition von Wassermolekülen



b) Addition von Alkoholmolekülen



In Gegenwart starker Säuren reagieren die Halbacetal- bzw. die Halbketalmoleküle in einer  $S_N$ -Reaktion weiter mit Alkoholmolekülen:



Sie stellen auch die Grundlage dar für die Ringbildung der Monosaccharide und die Verknüpfung der Monosaccharide zu Di-, Oligo- und Polysacchariden.



Der zunehmende Energieverbrauch und die Preissteigerungen bei Erdölprodukten haben zur Suche nach alternativen Kraftstoffen geführt. Dieselkraftstoff kann durch einen aus Rapsöl gewonnenen Kraftstoff, den Rapsölmethylester, ersetzt werden.

Auch Rapsöl selbst lässt sich in speziellen Dieselmotoren einsetzen. Rapsölmethylester hat gegenüber Rapsöl den Vorteil, dass er in den meisten Dieselmotoren, z.B. von Kraftfahrzeugen, eingesetzt werden kann.

### Einige Kennwerte von Rapsöl, Rapsölmethylester und Diesel

Kennwert	Einheit	Rapsöl		Rapsölmethylester DIN 51806		Diesel DIN EN 590	
		min.	max.	min.	max.	min.	max
Dichte bei 15 °C	g/cm³	0,9	0,93	0,875	0,9	0,82	0,845
Cetanzahl		42		49		51	
Viskosität bei 40 °C	mm²/s		38	3,5	5,0	2,0	4,5
Heizwert	MJ/l	35,8		35,2		35,6	

**Dichte.** Da in Dieselmotoren die Kraftstoffmenge volumetrisch dosiert wird, kommt der Dichte eine große Bedeutung zu. Mit zunehmender Dichte steigt der Energiegehalt je Volumeneinheit.

Bei gleichem Einspritzvolumen steigt mit zunehmender Dichte die dem Dieselmotor zugeführte Energie, wodurch der Motor mehr Leistung abgibt.

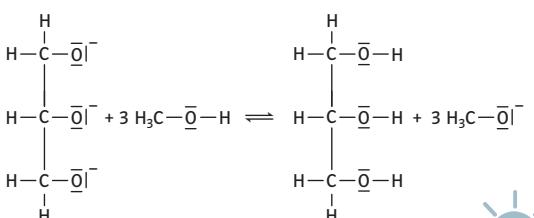
**Cetanzahl.** Die Cetanzahl zeigt die Zündwilligkeit eines Dieselkraftstoffs an. Eine hohe Zündwilligkeit und damit hohe Cetanzahl bedeutet leichten Start und glatten Lauf. Die Cetanzahl ergibt sich aus dem Volumenanteil des Cetans (Hexadecan) in einer Mischung aus Cetan und  $\alpha$ -Methylnaphthalin, welche die gleichen Zündeigenschaften wie der zu prüfende Kraftstoff hat. Dem Cetan wird dabei die Zahl 100 zugeordnet, dem  $\alpha$ -Methylnaphthalin die Zahl 0.

Die Cetanzahl steigt mit der Kettenlänge und fällt mit der Zahl der Doppelbindungen. So bedeutet z.B. eine Cetanzahl von 55, dass der Kraftstoff genauso zündwillig ist wie ein Vergleichsgemisch aus 55 Vol.-% Cetan und 45 Vol.-%  $\alpha$ -Methylnaphthalin.

**Viskosität.** Die Viskosität (das Fließverhalten) darf für die Einspritzung des Kraftstoffs über Düsen nicht zu hoch sein, da sonst keine feine Zerstäubung mehr möglich ist.

**Heizwert.** Der Heizwert gibt die Energie (in kJ oder kWh) an, die bei der vollständigen Verbrennung eines Brennstoffs frei wird. Um für einen Brennstoff charakteristische Werte zu erhalten, kann man die Energie auf das Volumen oder die Masse der Brennstoffportion beziehen.

zu Lösung 1:

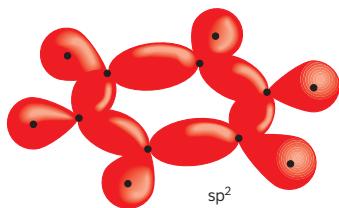


## Die Kriterien des aromatischen Zustands

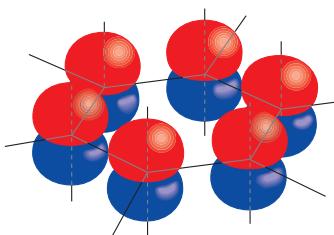
Aromatische Moleküle sind ringförmig gebaut und eben. Sie besitzen ein vollkommen delokalisiertes, geschlossenes Ringelektronensystem. Nach der Hückel-Regel müssen die delokalisierten Ringelektronensysteme ( $4n + 2$ ) Ringelektronen besitzen ( $n = 0, 1, 2, 3$  usw.). Die Teilchen dieser aromatischen Verbindungen besitzen eine ausgeprägte Mesomeriestabilisierung, wobei alle aromatischen Systeme mesomeriestabilisiert sind, aber nicht alle Teilchen mit Mesomeriestabilisierung auch aromatische Teilchen darstellen. Es müssen immer alle drei o. a. Kriterien erfüllt sein (Molekülbau, delokalisiertes Ringelektronensystem, Hückel-Regel). Enthält ein Molekül neben Kohlenstoffatomen auch andere Atome im Ring (z. B. Schwefel- oder Stickstoffatome) und genügt der Hückel-Regel, so spricht man von einem Heteroaromaten. In diesen Molekülen ist ein freies Elektronenpaar des Heteroatoms am delokalisierten Ringelektronensystem beteiligt.

## Beschreibung der Delokalisierung mit dem Orbitalmodell ( $\sigma$ - $\pi$ -Modell)

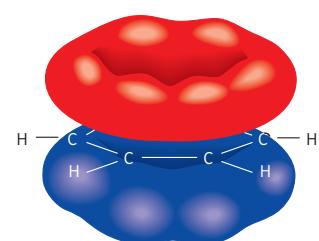
Zur Erklärung des regelmäßigen Sechsecks des Benzolmoleküls mit Bindungswinkeln von jeweils  $120^\circ$  wird eine  $sp^2$ -Hybridisierung an den Kohlenstoffatomen angenommen, deren drei Hybridorbitale jeweils eine Einfachbindung ( $\sigma$ -Bindung) zu den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen und eine Einfachbindung zu einem Wasserstoffatom eingehen. Die jeweils an den Kohlenstoffatomen vorhandenen, nicht hybridisierten p-Orbitale (sechs Kohlenstoffatome  $\Rightarrow$  sechs p-Orbitale) stehen senkrecht zur Molekülebene und überlappen zu einem ringförmigen, geschlossenen  $\pi$ -Elektronensystem oberhalb und unterhalb der Molekülebene, einem vollkommen delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem. Dieser Zustand der Orbitale der sechs Kohlenstoffatome des Benzolmoleküls stellt den energieärmsten Bindungszustand dar.



$\sigma$ -Bindungen



$p_\pi$ -Orbitale



## Protonendonatoren und Protonenakzeptoren

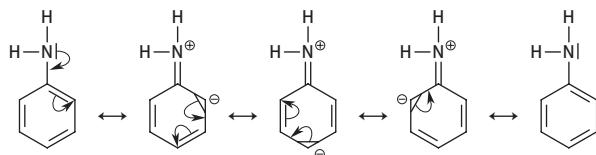
Allgemein kann ein Teilchen umso eher als Protonendonator (Brønsted-Säure) reagieren, je stärker seine  $X-H$ -Bindung (hier in der Aufgabe:  $-\delta^-H-\delta^+$ -Bindung) aufgrund unterschiedlicher Elektronegativitäten polarisiert ist. Ein zweiter Aspekt ist die Stabilität der sich durch die Protonenabgabe bildenden korrespondierenden Base (meist Anion). Diese ist besonders stabilisiert, wenn die negative Ladung auf ein großes Ionenvolumen oder mittels delokalisierte Elektronen (mögliche mesomere Grenzformeln!) über einen weiten Bereich verteilt werden kann. Energetisch ungünstig sind Teilchen mit einer hohen Ladungsdichte, also Ionen mit kleinem Radius (d.h. kleinem Volumen) und hoher Ladung. Für die Reaktion eines Teilchens als Protonenakzeptor (Brønsted-Base) muss ein Atom des Teilchens ein freies Elektronenpaar besitzen. Die Ladungsdichte an diesem Atom bestimmt das Ausmaß der Basizität des Teilchens.

Beispiel: Vergleich von Anilin mit Cyclohexylamin.

Anilin:  $pK_B = 9,4$

Cyclohexylamin:  $pK_B = 3,3$

Mesomere Grenzformeln des Anilinmoleküls:

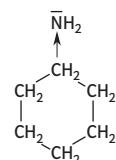


NH<sub>2</sub>-Gruppe am Benzolring

Der Cyclohexylrest des Cyclohexylaminmoleküls erhöht aufgrund seines +I-Effekts die Elektronendichte am Stickstoffatom. Im Anilinmolekül ist die Ladungsdichte am Stickstoffatom stark verringert, da durch den +M-Effekt der Aminogruppe das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in die Mesomerie des Kerns mit einbezogen wird, sodass Grenzformeln mit einer positiven Ladung am Stickstoffatom vorliegen.

### Elektronische Effekte

Ändert sich die Elektronendichte an einem Atom als Folge einer Elektronegativitätsdifferenz, bezeichnet man dies als induktiven Effekt. Eine



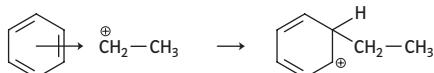
NH<sub>2</sub>-Gruppe am aliphatischen Rest

Erhöhung der Ladungsdichte wird von einem positiven induktiven Effekt (+I-Effekt) hervorgerufen, umgekehrt besitzen Substituenten, deren Elektronegativität größer ist als die des Wasserstoffatoms, einen negativen induktiven Effekt (-I-Effekt). Die Einbeziehung eines freien Elektronenpaares in die Mesomerie des Rings bezeichnet man als mesomeren Effekt (M-Effekt). Sowohl die Hydroxyl- als auch die Aminogruppe über einen +M-Effekt aus (und einen -I-Effekt). Substituenten, die Ringelektronen aus dem Kern herausziehen, besitzen einen -M-Effekt. Weisen M- und I-Effekte verschiedene Vorzeichen auf, so wirkt sich in der Regel der M-Effekt stärker aus.

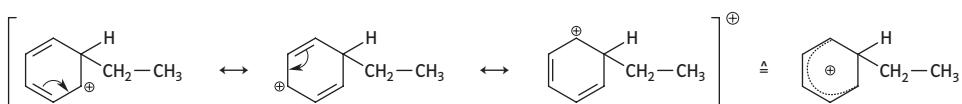


## Erläuterungen zum Mechanismus

Die Formulierung des Mechanismus mit Hilfe von Grenzformeln macht die teilweise Auflösung des delokalisierten Ringelektronensystems deutlich:



Zur Bindung des elektrophilen Angreifers über eine Einfachbindung muss dem Ringelektronensystem ein „Elektronenpaar“ entnommen werden. Das sich bildende Carbokation stellt einen nichtaromatischen Übergangszustand dar, bei dem an einem C-Atom des Benzolmoleküls je ein Wasserstoffatom und ein C-Atom des elektrophilen Angreifers gebunden sind. Die positive Ladung, die vom elektrophilen Angreifer stammt, wird gleichmäßig auf die C-Atome des Rings verteilt, sie ist delokalisiert. Dadurch wird das gesamte Teilchen stabilisiert, es ist jedoch energiereicher als Teilchen mit einem vollständigen aromatischen System.

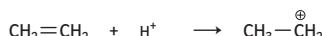


Das Carbokation reagiert im letzten Schritt unter Abgabe eines Protons, wodurch das aromatische System wieder entsteht.

## Weitere elektrophile Angreifer für die Friedel-Crafts-Alkylierung

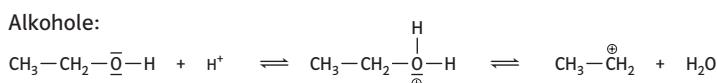
Neben Alkenen werden für die Friedel-Crafts-Alkylierung Alkohole und Halogenalkane eingesetzt, die ebenfalls in einer vorgelagerten Reaktion in einen elektrophilen Angreifer überführt werden müssen, bei Alkenen und Alkoholen mit Hilfe von Brønsted-Säuren, bei Halogenalkanen mit Hilfe von Lewis-Säuren:

Alkene:

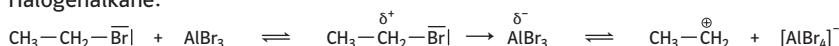


Bei unsymmetrischen Alkenen, wie z.B. Propen, ist bei der Addition des Protons die Regel von Markovnikov (siehe Karte 46 „Addition von Halogenwasserstoff an Alkene“) zu beachten.

Alkohole:



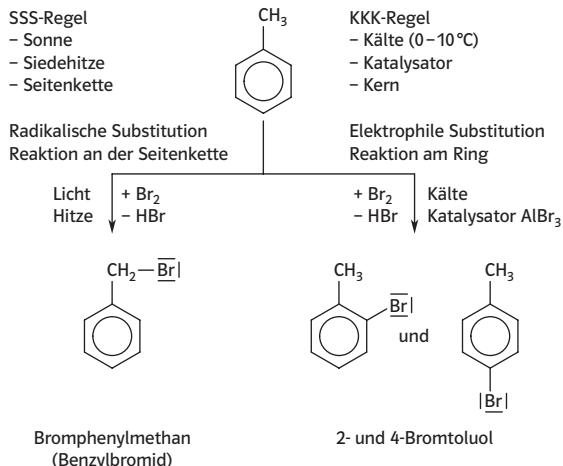
Halogenalkane:



Bei der Verwendung von Halogenalkanen reagiert das im letzten Reaktionsschritt abgespaltene Proton mit dem Aluminiumbromidion unter Rückbildung des Katalysators und Bromwasserstoff.

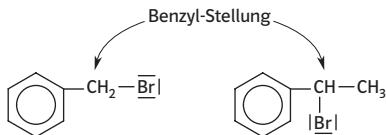


Die Substitutionsreaktionen an Alkylbenzolen können an der Seitenkette oder am Kern (Benzolring) des Moleküls erfolgen. An welcher der beiden Stellen eine Reaktion abläuft, hängt von den Reaktionsbedingungen ab. Es gilt die „SSS-KKK-Regel“ für die Substitution von Alkylbenzolen:

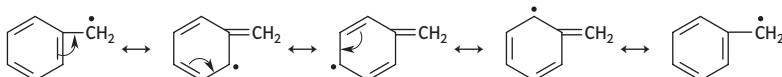


**Substitutionsreaktionen an Alkylbenzolen** können an der Seitenkette oder am Ring (Kern) des Moleküls erfolgen.

Setzt man Toluol (Methylbenzol) und Ethylbenzol jeweils unter den Bedingungen einer SSS-Reaktion mit Brom um, so stellt man fest, dass die Substitution immer an dem Kohlenstoffatom erfolgt, das eine Bindung zu einem Kohlenstoffatom des Benzolrings besitzt:



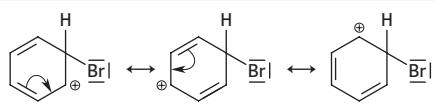
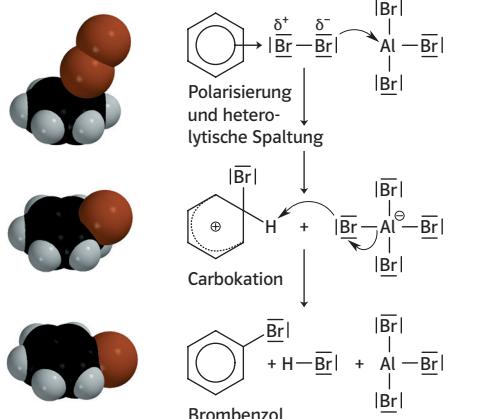
Dieses Kohlenstoffatom heißt „Benzyl-Kohlenstoffatom“, man spricht auch von einer Reaktion in Benzylstellung. Die Halogenierungsreaktion an der Seitenkette verläuft nach dem Mechanismus der radikalischen Substitution ( $S_R$ -Reaktion). Befindet sich die Radikalstelle am Benzyl-Kohlenstoffatom, liegt ein besonders energiearmes, stabiles mesomeriestabilisiertes Radikal vor, das bevorzugt gebildet wird:



Aus diesem Grund erfolgt die radikalische Substitution bei Alkylbenzolen an der Seitenkette immer in Benzylstellung, gleichgültig, wie lange die Seitenkette ist.



## Mechanismus der Bromierung von Benzol:



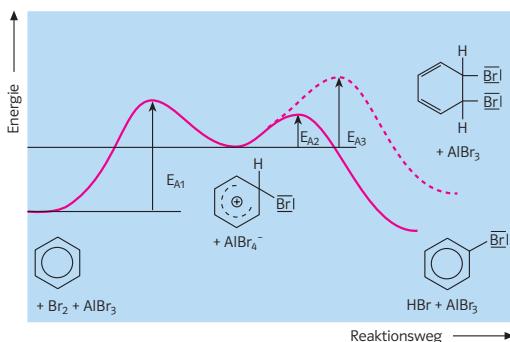
Grenzformeln für das Carbokation

Bei beiden Reaktionen verläuft jeweils der erste Schritt elektrophil, mit einem partiell positiv oder positiv geladenen Angreifer, weil sich dieser Angreifer aufgrund des Ladungsgegensatzes problemlos der weit in den Raum hinausragenden Elektronenwolke der Doppelbindung bzw. des Ringelektronensystems nähern und damit eine Reaktion einleiten kann.

Beim letzten Reaktionsschritt der elektrophilen Substitution an Aromaten handelt es sich um eine Eliminierungsreaktion, bei der elektrophilen Addition an Alkene um eine Additionsreaktion. Denkbar wäre auch, dass das Carbokation bei der Reaktion von Benzol mit Brom wie bei der elektrophilen Addition an Alkene ein Bromidion addieren würde, bei dieser Reaktion entstünde dann ein Cyclohexadienmolekül, welches kein aromatisches Molekül und daher wesentlich energiereicher wäre.

## Elektrophile Substitution am Beispiel der Bromierung von Benzol

Durch die Abspaltung eines Protons entsteht wieder das delokalisierte Ringelektronensystem und damit der besonders stabile aromatische Zustand. Dies ist ein wichtiger Grund dafür, dass bei aromatischen Verbindungen beim Reaktionsablauf die Substitution gegenüber der Addition überwiegt.



Enthalpediagramm der Bromierung von Benzol



Da sich die Benzolderivate in ihrer Reaktivität gegenüber Benzol unterscheiden, ist es nahe liegend, dass der Erstsubstituent Einfluss auf die Geschwindigkeit der Zweitsubstitution besitzt. Ausschlaggebend für die Geschwindigkeit einer elektrophilen Substitution ist der Ladungsgegensatz zwischen dem elektrophilen Angreifer (hier: Nitrylkation) und dem Ringelektronensystem des entsprechenden Moleküls, dieser wird über elektronische Effekte der Erstsubstituenten beeinflusst.

Besitzen M- und I-Effekte verschiedene Vorzeichen, so wirkt sich in der Regel der M-Effekt stärker aus, wie z. B. beim Phenolmolekül, bei dem die große Elektronegativität des Sauerstoffatoms ( $-I$ -Effekt!) die Elektronendichte am Benzolring eigentlich verringern müsste. Ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms tritt jedoch mit den delokalisierten Ringelektronen in Wechselwirkung und erhöht dadurch die Elektronendichte am Ring, die so trotz der Elektronegativität des Sauerstoffatoms größer wird.

Eine Ausnahme von dieser Regel bilden die Halogenbenzole. Die Halogenatome als Substituenten besitzen zwar einen  $+M$ -Effekt, deaktivieren das Ringsystem jedoch aufgrund eines starken  $-I$ -Effekts.

Aktivierende Substituenten sind z.B.:

Mit  $+I$ -Effekt:  $-\text{CH}_3$ ;  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ; (allgemein Alkylgruppen)

Mit  $+M$ -Effekt:  $-\overline{\text{O}}-\text{H}$ ;  $-\overline{\text{O}}-\text{R}$ ;  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{N}-\text{H} \end{array}$

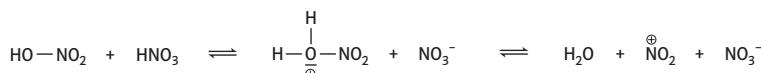
Desaktivierende Substituenten sind z.B.:

Mit  $-I$ -Effekt:  $-\text{Hal}$ ;  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{H} \end{array}$

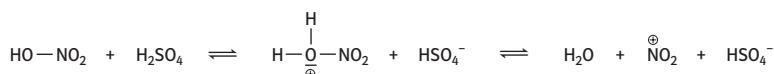
Mit  $-M$ -Effekt:  $\begin{array}{c} \text{H} \\ || \\ -\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{O}^- \end{array}$ ;  $\begin{array}{c} \text{H} \\ || \\ -\text{C}-\text{O}^- \end{array}$ ;  $\begin{array}{c} \text{H} \\ || \\ -\text{C}-\text{O}^- \end{array}$ ;  $\begin{array}{c} \text{H} \\ || \\ -\text{C}-\text{O}^- \end{array}$ ;  $-\text{SO}_3\text{H}$

Für alle Moleküle mit Substituenten mit  $+M$ - oder  $-M$ -Effekt lassen sich analoge mesomere Grenzformeln formulieren wie für die Phenol- und Nitrobenzolmoleküle.

Für die Nitrierung von Phenol reicht die Konzentration der Nitrylkationen aus der Autoprotolysereaktion der Salpetersäuremoleküle aus,



während für die Nitrierung von Nitrobenzol für eine hohe Konzentration an Nitrylkationen Nitriersäure (ein Gemisch aus Salpeter- und Schwefelsäure) eingesetzt werden muss:



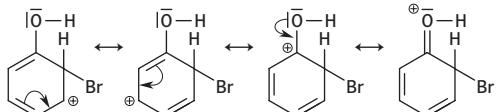
(Siehe auch Karte 58 „Geschwindigkeit der Zweit-substitution“).

Der Erstsubstituent beeinflusst aufgrund seiner elektronischen Effekte den Ort (und die Geschwindigkeit) der Zweitsubstitution. In der Regel dirigieren Substituenten 1. Ordnung (Substituenten mit + M- oder + I-Effekten, „schiebende“ Substituenten) vorzugsweise in o- und p-Stellung, sie sind gleichzeitig aktivierend (Ausnahme Halogenbenzole). Substituenten 2. Ordnung (Substituenten mit -M- oder - I-Effekten, „ziehende“ Substituenten) dirigieren bevorzugt in m-Stellung, sie sind gleichzeitig desaktivierend. Für den Ort der Zweitsubstitution ist die Stabilität der Carbokationen entscheidend, da die Bildung dieser Teilchen bei den meisten elektrophilen Substituenten der Schritt der Reaktion ist, der die meiste Aktivierungsenergie erfordert (teilweise Auflösung des Systems der delokalisierten Ringelektronen).

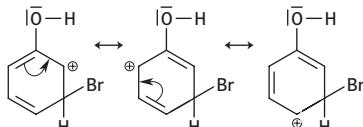
Für die o- und p-Stellung kann jeweils eine vierte Grenzformel formuliert werden. Hier hat der Erstsubstituent die positive Ladung des elektrophilen Angreifers übernommen, ohne dabei sein Elektronenoktett zu verlieren. Dies bedeutet, dass die positive Ladung über den Ring hinaus und damit über eine größeren Raum delokalisiert ist. Die Zweitsubstitution in o- und p-Stellung führt damit zu einem stabileren Carbokation als eine Zweitsubstitution in m-Stellung.

Für eine Zweitsubstitution bei Anwesenheit eines Substituenten mit -M-Effekt (Substituent 2. Ordnung, z.B. die Nitrogruppe  $-NO_2$ ) lassen sich drei Carbokationen mit jeweils drei mesomeren Grenzformeln formulieren. Bei der Bindung des elektrophilen Angreifers in o- und p-Stellung zur Nitrogruppe tritt jeweils eine Formel auf, bei der das Stickstoffatom und das benachbarte Kohlenstoffatom jeweils eine positive Ladung tragen. Eine derartige Häufung gleicher Ladungen ist energetisch ungünstig, die entsprechenden Carbokationen sind weniger stabil, die Zweitsubstitution findet bevorzugt in m-Stellung statt.

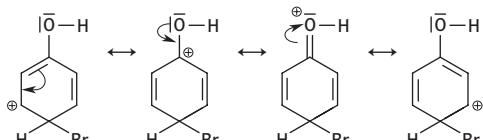
Grenzformeln der Carbokationen für Substituenten 1. Ordnung am Beispiel der Bromierung von Phenol Zweitsubstitution in ortho-Stellung



Zweitsubstitution in meta-Stellung

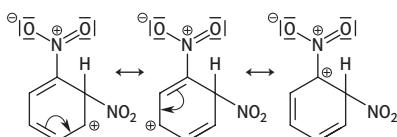


Zweitsubstitution in para-Stellung

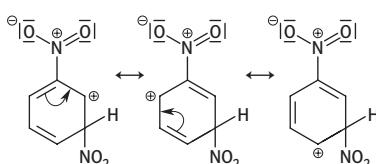


Analoge Grenzformeln lassen sich auch für andere Substituenten 1. Ordnung aufstellen wie etwa für  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH=CH_2$ ,  $-OR$  und  $-NH_2$ .

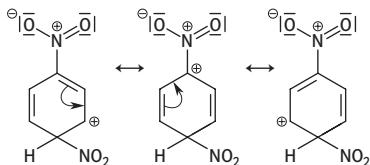
Grenzformeln der Carbokationen für Substituenten 2. Ordnung am Beispiel der Nitrierung von Nitrobenzol Zweitsubstitution in ortho-Stellung



Zweitsubstitution in meta-Stellung



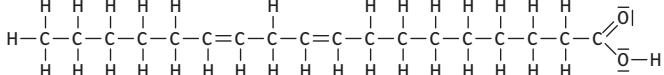
Zweitsubstitution in para-Stellung



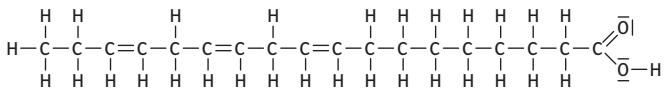
Analoge Grenzformeln lassen sich auch für andere Substituenten 2. Ordnung aufstellen wie etwa für  $-SO_3H$ ,  $-COOH$ ,  $-CHO$ .



**Essenzielle Fettsäuren.** Einige der in den Fetten gebundenen ungesättigten Fettsäuren können vom menschlichen Stoffwechsel nicht synthetisiert werden. Da sie jedoch zur Aufrechterhaltung vieler Körperfunktionen benötigt werden, müssen sie mit der Nahrung zugefügt werden. Dazu gehören z. B. die Linol- und Linolensäure:



Linolsäure (zweifach ungesättigt)



Linolensäure (dreifach ungesättigt)

Oft findet sich als Bezeichnung für ungesättigte Fettsäuren Omega-Fettsäuren. Dieser Bezeichnung liegt eine besondere Zählweise zur Kennzeichnung der Lage von Doppelbindungen zugrunde. Dabei wird vom letzten C-Atom, benannt nach dem letzten Buchstaben des griechischen Alphabets ( $\omega$ ), gezählt. Linolensäure ist eine Omega-3-Fettsäure, Linolsäure eine Omega-6-Fettsäure. Ein Mangel an diesen Fettsäuren in der Nahrung wird verantwortlich gemacht für zahlreiche gesundheitliche Störungen.

Zur Kennzeichnung der Zusammensetzung der Fette werden diese vollständig hydrolysiert. Die Massenanteile der Fettsäuren, die dabei entstehen, werden angegeben.

Name	tierische Fette		pflanzliche Fette			
	Butterfett	Schweinefett	Kokosfett	Olivenöl	Sonnenblumenöl	Leinöl
<b>gesättigte Fettsäuren</b>						
Buttersäure $\text{C}_3\text{H}_6\text{COOH}$	3	-	-	-	-	-
Laurinsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$	3	-	48	-	-	-
Myristinsäure $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$	9	2	15	2	-	-
Palmitinsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	24	27	9	15	5	7
Stearinsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	13	14	3	2	2	3
<b>ungeättigte Fettsäuren</b>						
Ölsäure $\text{C}_{7}\text{H}_{13}\text{COOH}$	30	45	6	71	27	18
Linolsäure $\text{C}_{7}\text{H}_{15}\text{COOH}$	2	8	2	8	65	14
Linolensäure $\text{C}_{7}\text{H}_{29}\text{COOH}$	1	-	-	-	-	58
Iodzahl*	35	65	7	80	130	180
Schmelztemperaturbereich (°C)	31 bis 36	36 bis 42	23 bis 28	-3 bis 0	-18 bis -11	-20 bis -16

\* Die Iodzahl gibt die Masse der Iodportion an (in g), die von 100g Fett addiert wird.

Der Zusammenhang zwischen Schmelztemperaturbereich, Iodzahl und Kettenlänge der Fettsäuren kann an zwei Beispielen dargestellt werden:

1. Kokosfett hat zwar die geringste Iodzahl, aber nicht den erwarteten höchsten Schmelzbereich, da kurzkettige Fettsäuren überwiegen.
2. Die drei bei Zimmertemperatur aufgeführten flüssigen Fette haben erwartungsgemäß die höchsten Iodzahlen.

### Fethärtung

Das heute als klassisch bezeichnete Verfahren wurde 1901 von dem Chemiker W. Norman entwickelt und arbeitet bei Temperaturen zwischen 120° und 180°C und einem Wasserstoffdruck von 600 – 700 hPa. Eingesetzt werden Nickelkatalysatoren.

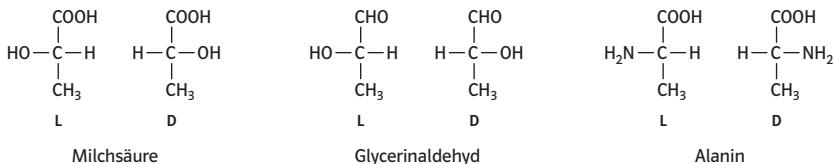
Nachteile:

- zumindest teilweiser Verlust von essenziellen Fettsäuren
- geringe Mengen Nickel im gehärteten Fett

Bei einem neuen Verfahren wird eine Umesterung vorgenommen. Esterbindungen werden gelöst. Die freigesetzten Fettsäuren werden an anderer Stelle wieder gebunden. Durch die Umesterung ändert sich das Schmelzverhalten des Fettes.



Die Fischer-Projektion wird häufig angewandt, wenn das Molekül ein oxidiertes C-Atom an der Spitze einer Kohlenstoffkette aufweist. Bei einer chiralen Verbindung wie Butan-2-ol erscheint diese Darstellungsart jedoch ungeeignet.



### Sequenzregel nach Cahn, Ingold und Prelog (CIP)

Nach einem komplizierten Regelwerk, das hier nur in Teilen angegeben wird, werden die Bindungspartner nach Prioritäten geordnet

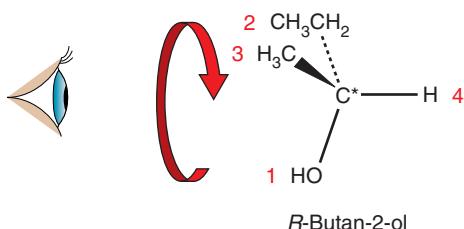
Die folgende Liste enthält einige häufig vorkommende Bindungspartner, geordnet nach aufsteigender Priorität:



Den Bindungspartnern des zu beurteilenden asymmetrischen C-Atoms werden Ziffern zugeordnet  
Ein H-Atom erhält die Ziffer 4.

Die übrigen Atome/Atomgruppen erhalten nach steigender Priorität die Ziffern 3, 2 und 1.

Das zu beurteilende Molekül wird so platziert, dass der Bindungspartner mit der Ziffer 4 – meistens ein H-Atom – vom Betrachter weg zeigt. Die zugewandten Ziffern werden mit dem Auge verfolgt. Ergibt sich von 1 an aufsteigend eine Drehung im Uhrzeigersinn, liegt die R-Konfiguration vor (rectus, lat. rechts), im anderen Fall die S-Konfiguration (sinister, lat. links).



Beispiel: D-Milchsäure (nach Fischer) entspricht R-Milchsäure (nach CIP).

L-Milchsäure (nach Fischer) entspricht S-Milchsäure (nach CIP).



## Molekülbau und Eigenschaften

Saccharose (auch Sucrose genannt) ist der übliche Haushaltszucker und kann aus Zuckerrüben oder Zuckerrohr gewonnen werden.

Die Moleküle sind aus je einer Einheit  $\alpha$ -D-Glucose und  $\beta$ -D-Fructose aufgebaut, die sich unter Austritt eines Wassermoleküls über die OH-Gruppen der anomeren C-Atome miteinander verbunden haben. Diese Bindung wird glycosidische Bindung genannt.

Saccharose ist in Wasser sehr gut löslich (204 g/100 g bei 20 °C) und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ( $a_{sp} = +66^\circ \cdot ml \cdot g^{-1} \cdot dm^{-1}$ ). Beim Erhitzen auf 185 °C schmilzt Saccharose und bildet eine allmählich braun werdende Schmelze („Karamell“). Anders als Monosaccharide reagiert Saccharose mit Fehling-Reagenz nicht. Im Saccharosemolekül liegen die beiden Komponenten so miteinander verbunden vor, dass unter Ringöffnung weder von der Glucose- noch von der Fructoseeinheit eine Aldehydgruppe gebildet werden kann. In beiden Fällen handelt es sich um nicht reduzierende Atomgruppierungen, die man Acetale nennt.

## Spaltung von Saccharose

Durch den Einfluss von  $H_3O^+$ -Ionen lassen sich Saccharosemoleküle in ihre beiden Komponenten hydrolytisch aufspalten. Diese Spaltung lässt sich mit einem Polarimeter verfolgen. Im Verlauf dieses Prozesses nimmt der Drehwinkel immer mehr ab und geht schließlich in den negativen Bereich (Linksdrehung). Dieser Vorgang wird deswegen Inversion genannt.

Dabei entstehen D-Glucose- und D-Fructosemoleküle in den gleichen Stoffmengen (Invertzucker, Kuhonig). Zwischen den Ring- und Kettenformen stellen sich Gleichgewichte ein.

Die spezifische Drehung der Invertzuckerlösung lässt sich experimentell bestimmen oder aus vorliegenden Daten berechnen. Sie ergibt sich als arithmetisches Mittel aus den spezifischen Drehungen von D-Glucose und D-Fructose in ihren Gleichgewichten:

$$a_{sp} = \frac{a_{sp}(\text{Glucose}) + a_{sp}(\text{Fructose})}{2}$$

$$a_{sp} = \frac{53^\circ \cdot ml \cdot g^{-1} \cdot dm^{-1} + (-92,4)^\circ \cdot ml \cdot g^{-1} \cdot dm^{-1}}{2} = -19,7^\circ \cdot ml \cdot g^{-1} \cdot dm^{-1}$$

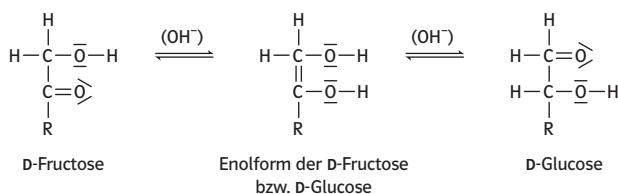
## Zur reduzierenden Wirkung des Invertzuckergemisches

Dass der Glucoseanteil reduzierend wirkt, bedarf keiner besonderen Bemerkung.

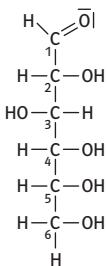
Allerdings bedarf die Tatsache, dass auch Fructose reduzierend wirkt, einer Erklärung. Das kettenförmige Molekül enthält keine Aldehyd-, sondern eine Ketogruppe, die gegenüber dem Fehling-Reagenz nicht reduzierend wirkt.

Unter dem katalytischen Einfluss von  $OH^-$ -Ionen, die im Reagenz enthalten sind, kommt es zu einer Amadori-Umlagerung (Keto-Enol-Tautomerie), bei der Fructose in Glucose überführt wird.

Es stellt sich ein Gleichgewicht ein, in dem die Glucosemoleküle überwiegen.



## Zuordnung des Glucosemoleküls zur D-Reihe



Glucosemoleküle in der Kettenform weisen fünf asymmetrische C-Atome auf. Vereinbarungsgemäß wird die Konfiguration am untersten C-Atom (C-Atom 5) der Zuordnung zur D/L-Reihe zugrunde gelegt

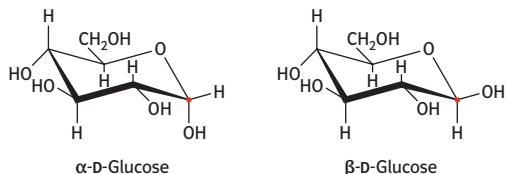
durch eine innermolekulare Halbacetalbildung zwischen der Aldehydgruppe und der Hydroxylgruppe des fünften Kohlenstoffatoms entstehen. Dadurch wird das Carbonylkohlenstoffatom des kettenförmigen Glucosemoleküls, das **anomere Kohlenstoffatom**, zu einem weiteren asymmetrischen Kohlenstoffatom. Je nach Stellung der Hydroxylgruppe an diesem C-Atom ergeben sich zwei Strukturisomere (Anomere), die  $\alpha$ -D-Glucose und  $\beta$ -D-Glucose genannt werden.

## Ringförmige Glucosemoleküle

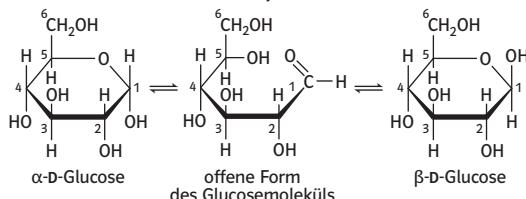
Mehrere experimentelle Ergebnisse sind mit der Kettenform der Moleküle der D-Glucose nicht erklärbare. So wird z.B. eine Lösung von Fuchsin-schwefliger Säure durch Glucose nicht rot gefärbt, obwohl ein solcher Farbwechsel der Reagenzlösung typisch ist für Moleküle mit Aldehydgruppen. Tatsächlich liegen die Moleküle der Glucose überwiegend als sechsgliedrige Ringe vor, die

## Abbildung der ringförmigen Glucosemoleküle

Die beiden Anomere sind nicht eben gebaut. Der Molekülring entspricht dem des Cyclohexans wobei ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist. Ebenso wie bei Cyclohexan existieren verschiedene Konformationen in Sessel- und Wannenform. Die Sesselformen sind energetisch begünstigt.



Alternativ dazu führte W. N. Haworth die nach ihm benannten ebenen Projektionen, **Haworth-Projektionen**, ein. Das zyklische Molekül stellt man sich als ein waagerecht liegendes, ebenes Sechseck vor, bei dem sich das Ringsauerstoffatom in der rechten hinteren Ecke befindet. Man zeichnet dieses Molekül perspektivisch, von schräg oben betrachtet. Die Bindung von Substituenten und Wasserstoffatomen wird mithilfe senkrechter Linien durch die Ecken angedeutet. Substituenten, die in der Fischer-Projektion nach links (rechts) weisen, stehen in der Haworth-Projektion oben (unten).



## Optische Aktivität von Glucoselösungen

Lösungen der beiden Anomere der Glucose drehen die Ebene des polarisierten Lichtes, allerdings in unterschiedlichem Maße:

$$\alpha_{sp} (\alpha\text{-D-Glucose}) = +112^\circ \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1},$$

$$\alpha_{sp} (\beta\text{-D-Glucose}) = +19^\circ \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}.$$

Bei einer frisch angesetzte Lösung eines der beiden Anomere kann man feststellen, dass sich der Drehwinkel der Lösung allmählich verändert. Ursache dieser Erscheinung, die **Mutarotation** (von lat. mutare, ändern) genannt wird, ist die spontane Umwandlung eines Anomers über die offenkettige Form in das andere Anomer. Dabei stellt sich ein chemisches Gleichgewicht ein, in dem die  $\beta$ -D-Glucose mit einem Massenanteil von ca. 63 % überwiegt. Auf die  $\alpha$ -D-Glucose entfallen etwa 37 %. Der Anteil der kettenförmigen Moleküle ist kleiner als 1 %. Die spezifische Drehung im Gleichgewicht beträgt  $\alpha_{sp} = +53^\circ \cdot \text{ml} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$ .

Da die offene Form nur in Lösungen und dort in sehr geringer Konzentration auftritt, fällt die relativ unempfindliche Probe mit Fuchsin-schwefliger Säure negativ aus.



## Herstellung und Verwendung

Jährlich werden mehr als 100 000 t Ascorbinsäure hergestellt. Die eine Herstellungsart basiert auf Glucose, die mit chemischen Methoden und mikrobiellem Einsatz zu Ascorbinsäure umgebaut wird. Der größte Teil der in den Handel kommenden Ascorbinsäure wird allerdings gentechnisch hergestellt.

Der Hauptverwendungszweck ist im Einsatz als Antioxidationsmittel im Lebensmittelbereich zu sehen. Ascorbinsäure dient auch zur Stabilisierung von Medikamenten.

## Molekülbau

Entsprechend den zwei asymmetrischen C-Atomen gibt es vier verschiedene Isomere. Je zwei davon bilden ein Enantiomerenpaar, aber nur ein Isomer (*L*(+)-Ascorbinsäure, s. Abb.) hat biologische Bedeutung.

## Ascorbinsäure



Ohne Ascorbinsäure kann z. B. kein **Kollagen** aufgebaut werden. Das ist das Protein, welches z. B. am Aufbau des Hautgewebes, der Sehnen und der Blutgefäßwände beteiligt ist. Kollagen hält die Zähne im Kiefer fest. Es wird auch zur Herstellung des Hormons Adrenalin benötigt.

Bei Fehlen von Ascorbinsäure in der Nahrung kommt es deshalb zu Skorbut (Symptome: z. B. Hautveränderungen, Blutungen, Zahnausfall), der von Seefahrern vergangener Jahrhunderte gefürchteten Krankheit.

Sie begünstigt auch durch Komplexbildung sowohl die Aufnahme von Eisenionen als auch die Ausscheidung von Schwermetallionen.

Obwohl keine der üblichen Säuregruppen im Molekül vorkommt, ist es doch eindeutig eine Säure. Es ist eine **zweiprotonige Säure** mit den  $pK_s$ -Werten:  $pK_s 1 = 4,2$ ,  $pK_s 2 = 11,8$ . Der erste  $pK_s$ -Wert zeigt, dass sie stärker sauer ist als Essigsäure. Der niedrige Wert von  $pK_s 1$  geht auf eine Mesomeriestabilisierung des einfach negativ geladenen Anions zurück.



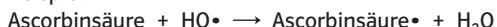
## Physiologische Wirkung

Ascorbinsäure ist an zahlreichen Stoffwechselprozessen beteiligt. In den meisten Fällen ist dies auf die reduzierende Wirkung zurückzuführen:

## Ascorbinsäure als Radikalfänger

Ascorbinsäuremoleküle können mit Radikalen, die im Stoffwechsel des Menschen entstehen und sehr schädlich sind, reagieren und sie auf diese Weise entfernen. Dazu gehören Hydroxylradikale  $\text{HO}\cdot$  und die negativ geladenen Superoxidradikale  $\text{O}_2^{\cdot-}$ .

Beispiel:



Die Ascorbinsäureradikale können anschließend miteinander unter Bildung von Ascorbinsäure und Dehydroascorbinsäure reagieren.



Stärke und Glycogen sind Polysaccharide, die als Reservestoffe große biologische Bedeutung haben. Cellulose dagegen ist der typische Baustoff pflanzlicher Zellen. Stärke ist ein wichtiger Nährstoff für den Menschen, dagegen kann Cellulose nicht verdaut werden, sie spielt aber als Ballaststoff in der Ernährung eine wichtige Rolle.

### Molekülbau und Eigenschaften der Stärke

Stärke ist ein Stoff, der aus zwei Fraktionen besteht, Amylose und Amylopektin. In heißem Wasser löst sich ein Teil der Stärke, der Amylose genannt wird. Der überwiegende Teil (ca. 80 %), das Amylopektin, bleibt ungelöst.

Gelöste Stärke bildet keine klare, sondern eine eigenartig trübe, opaleszierende Lösung. Das weist darauf hin, dass sie Teilchen enthält, die so groß sind, dass sie Licht streuen können (Tyndall-Effekt). Es sind Makromoleküle, die eine kolloide Lösung bilden. Bei hohem Massenanteil der Stärke entsteht mit Wasser ein Gel, das als Stärkekleister bezeichnet wird.

$\alpha$ -Amylase zerteilt Ketten unter Bildung von kleiner werdenden Bruchstücken.

$\beta$ -Amylase spaltet vom Molekülende Glucoseeinheiten ab.

### Nachweis von Stärke

Ein empfindliches Reagenz auf Stärke ist Iodlösung. Die Reaktion beruht auf der Entstehung einer Einschlussverbindung. Dabei werden Iodmoleküle in die Windungen der Stärkemoleküle eingelagert. Mit Amylose entsteht eine blaue, mit Amylopektin eine rotbraune Färbung. Mit dem Fehling- oder dem Tollens-Reagenz reagiert Stärke nicht.

### Glycogen

Das Polysaccharid Glycogen dient Tieren und Menschen als Reservestoff. Es ist ähnlich wie Amylopektin aufgebaut. Seine Moleküle sind größer und stärker verzweigt.

### Molekülbau und Eigenschaften von Cellulose

Cellulosemoleküle bestehen aus Tausenden von D-Glucoseeinheiten, die in 1,4- $\beta$ -glycosidischen Bindungen miteinander verknüpft sind. Es sind kettenförmige Moleküle, die zu Nachbarmolekülen zahlreiche Wasserstoffbrücken ausbilden kön-

Stärkemoleküle besitzen die angeneherte Summenformel  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Amylosemoleküle bestehen aus einigen hundert miteinander verbundenen  $\alpha$ -D-Glucoseeinheiten. Dabei ist das C-Atom 1 des einen Moleküls mit dem C-Atom 4 des folgenden Glucosemoleküls verbunden. Diese Art der Verknüpfung wird 1,4- $\alpha$ -glycosidische Bindung genannt. Das kettenförmige Molekül bildet eine schraubenförmige Struktur mit sechs Glucoseeinheiten pro Umgang aus, die durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird. Amylopektinmoleküle besitzen zusätzlich Seitenketten, die aus bis zu 20 Glucoseeinheiten bestehen und über 1,6- $\alpha$ -glycosidische Bindungen mit dem Hauptstrang verbunden sind. Unter dem Einfluss von Oxoniumionen bzw. Enzymmolekülen können die glycosidischen Bindungen hydrolytisch gespalten werden. Wird die Hydrolyse vorzeitig unterbrochen, entstehen Bruchstücke der Polysaccharidketten, Dextrine. Bei weiterer Fortführung erfolgt ein vollständiger Abbau zu D-Glucosemolekülen.

nen. Dadurch entstehen Molekülbündel (Elementarfibrillen) mit teilweise kristalliner Ordnung und großem inneren Zusammenhalt. Mehrere dieser Fibrillen lagern sich beim Aufbau der Zellwände zu dickeren Einheiten zusammen (Mikrofibrillen), die netzartig miteinander verflochten sind.

Durch konzentrierte Säure kann Cellulose hydrolytisch unter Entstehung von D-Glucose gespalten werden. Enzyme des menschlichen Verdauungstraktes können die  $\beta$ -glycosidischen Bindungen im Cellulosemolekül nicht spalten, weil das dazu notwendige Enzym Cellulase nicht vorhanden ist. Cellulose ist trotzdem für die Verdauung von großer Bedeutung. Sie aktiviert den Darm, indem sie die Darmbewegung fördert.

Cellulose ist ein wichtiger Rohstoff zur Herstellung von Papier.

### Nachweis von Cellulose

Mit Iodlösung allein lässt sich Cellulose nicht nachweisen. Durch Einwirkung von Zinkchlorid-Iodlösung auf Cellulose entsteht eine blaue Färbung, die ähnlich aussieht wie im Falle der Amylose. Die Zinkchloridlösung wirkt quellend, sodass sich Iodmoleküle zwischen die Cellulosemoleküle schieben können.



Cellulose zählt mit Amylose, Amylopektin und Glykogen zu den wichtigsten **Polysacchariden**. Im Cellulosemolekül sind  $\beta$ -D-Glucoseeinheiten  $\beta$ -1,4-monoglycosidisch miteinander verknüpft. D.h., die glycosidische Hydroxylgruppe am C-Atom 1 befindet sich in  $\beta$ -Stellung oberhalb des Ringes; die alkoholische Hydroxylgruppe am C-Atom 4 befindet sich unterhalb. Zur Darstellung der Verknüpfung der Bausteine muss daher jedes zweite  $\beta$ -Glucosemolekül um  $180^\circ$  nach vorne „gekippt“ werden, so dass sich die Hydroxylgruppen alternierend oberhalb und unterhalb der Ringe verknüpfen. Dies führt dazu, dass sich die Bindungswinkel an den „Verknüpfungssauerstoffatomen“ nach einem weiteren Baustein immer wieder ausgleichen. Es liegen so lange Molekülketten vor, die zu Nachbarmolekülen zahlreiche **Wasserstoffbrückenbindungen** ausbilden können. Dadurch entstehen **Molekülbündel** (Elementarfibrillen) mit teilweise kristalliner Ordnung und großem inneren Zusammenschnitt. Mehrere dieser Fibrillen lagern sich

beim Aufbau der Zellwände zu dickeren Einheiten zusammen (Mikrofibrillen).

Durch konzentrierte Säuren kann Cellulose hydrolytisch in **D-Glucose** gespalten werden. Enzyme des menschlichen Verdauungstrakts können die  $\beta$ -glycosidischen Bindungen im Cellulosemolekül nicht spalten, das hierzu erforderliche Enzym **Celulase** ist nicht vorhanden, jedoch z.B. bei den Bakterien im Magen von Wiederkäuern.

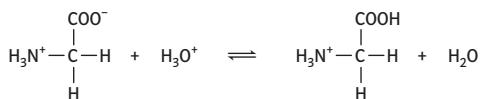
Beim Einsatz von Holz als Quelle für Cellulose muss dieses zunächst durch physikalische und chemische Verfahren aufgeschlossen werden, da die Cellulosemoleküle von Hemicellulosen (Polypentosanen) umgeben und in den Holzstoff Lignin eingebettet sind. Die Kompaktheit des Holzes, die enzymatisch nur schwer abbaubaren Hemicellulosen und die zahlreichen kristallinen Bereiche stehen momentan noch einer technischen enzymatischen Hydrolyse entgegen, sodass der Aufschluss von Holz direkt mit Säuren erfolgt, die zunächst benö-

tigt werden, um die Cellulose aus dem Holz freizusetzen und sie dann anschließend zu spalten.

Den weniger spezifischen Nachweis, dass bei der hydrolytischen Spaltung der Cellulose reduzierende Zucker entstanden sind, kann man nach Neutralisation mit der Fehling- oder der Silberspiegel-(Tollens-)probe führen.

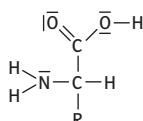


Zwitterionen des Glycins können als Protonendonatoren und als Protonenakzeptoren reagieren, je nach Reaktionspartner. Im ersten Fall entstehen Anionen, im zweiten Fall Kationen.



Neben Glycin gibt es noch weitere 19 verschiedene Aminosäuren, die in Proteinen gebunden vorkommen. In vielen Abbildungen werden sie aus formalen Gründen in der Molekülfom dargestellt.

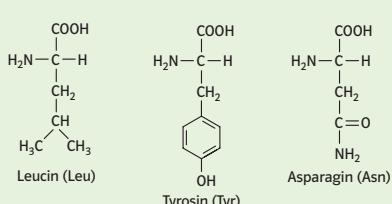
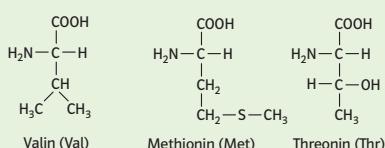
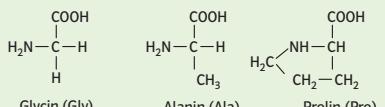
Alle Aminosäuren sind wie Glycin kristalline Substanzen, die aus Zwitterionen aufgebaut sind. Sie tragen die Aminogruppe an dem C-Atom, das der Carboxylgruppe benachbart ist. Es sind 2-Aminocarbonsäuren, sie werden auch  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren genannt. Mit dem griechischen Buchstaben  $\alpha$  wird das C-Atom gekennzeichnet, das in Nachbarstellung zur Carboxylgruppe steht. Die Moleküle unterscheiden sich durch einen als R bezeichneten Molekülteil (Rest). Er kann weitere funktionelle Gruppen enthalten.



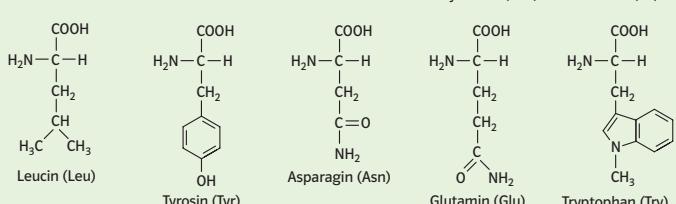
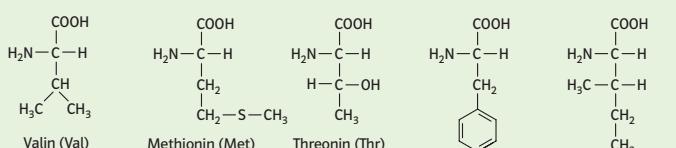
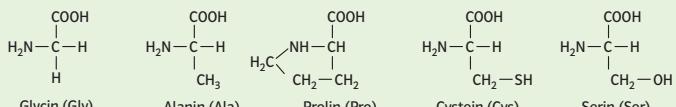
Bis auf Glycin sind alle Moleküle chiral gebaut und besitzen die L-Konfiguration am  $C_2$ -Atom.

#### Aminosäuren, die an Proteinen gebunden vorkommen

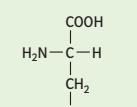
##### Neutralie Aminosäuren



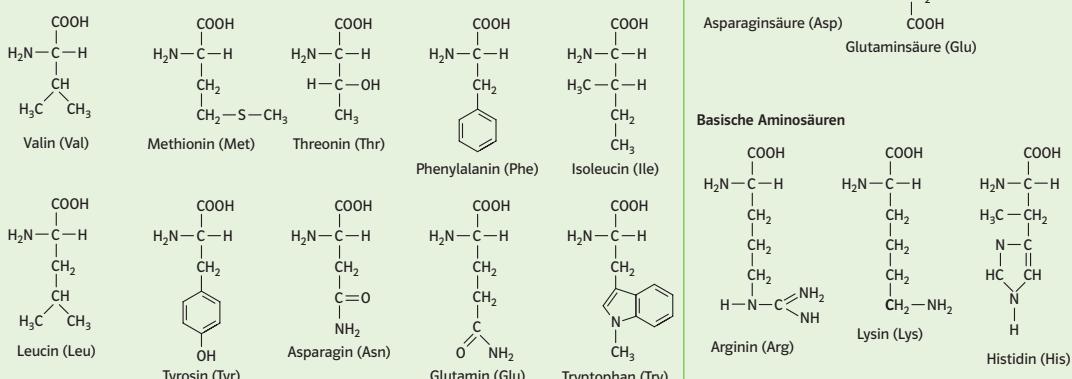
##### Saure Aminosäuren



##### Tyrosin (Tyr)



##### Basische Aminosäuren



## Die Peptidgruppe

Formal entsteht die Bindung zwischen zwei Aminosäuremolekülen, indem die Aminogruppe des einen Moleküls mit der Carboxylgruppe des anderen Moleküls reagiert. Es handelt sich wie bei der Esterbildung um eine Kondensation. Die dabei entstehende Atomgruppierung –CO–NH– nennt man die **Peptidgruppe**.

Da keine freie Drehbarkeit um die C–N-Achse besteht, gibt es ähnlich wie bei den Alkenen eine cis-trans-Isomerie. In natürlich vorkommenden Peptiden liegt immer die trans-Konfiguration vor.

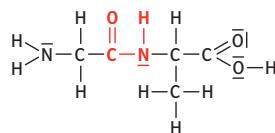
## Benennung von Peptiden

Sind zwei, drei, vier usw. Aminosäuremoleküle miteinander verknüpft, spricht man von Di-, Tri-, Tetrapeptiden usw. Oligopeptide enthalten als Bausteine weniger als zehn, **Polypeptide** (von griech. oligos, wenig; polys, viel) zehn und mehr Aminosäureeinheiten pro Molekül.

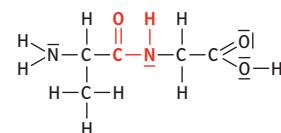
Polypeptide, deren Moleküle aus mehr als 100 Aminosäureeinheiten aufgebaut sind und eine biologische Funktion besitzen, werden **Proteine** genannt. Diese Einteilung wird allerdings nicht streng gehandhabt.

Der systematische Name eines Peptids wird gebildet, indem die Aminosäure, deren Molekül die Carboxylgruppe für die Peptidbindung liefert, die Endsilbe „-yl“ erhält. So können beispielsweise zwei unterschiedlich gebaute Dipeptide, deren Moleküle aus Glycin- und Alanineinheiten aufgebaut sind, eindeutig benannt werden: Glycylalanin bzw. Alanylglycin.

Eine Peptidkette wird vereinbarungsgemäß so dargestellt, dass die Aminogruppen jeweils nach links und die Carboxylgruppen nach rechts zeigen.



Glycylalanin



Alanylglycin



## Die Sekundärstruktur von Proteinen

Viele Proteine besitzen einen kristallinen Aufbau. Dies ist ein Zeichen dafür, dass sich im molekularen Bereich gewisse räumliche Strukturelemente regelmäßig wiederholen. Ursache ist die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen einer C=O- und einer N-H-Gruppe verschiedener Peptidgruppen. Zwar sind Wasserstoffbrücken im Vergleich zu Atombindungen schwach, doch führt ihre beträchtliche Anzahl zu einem recht starken Zusammenhalt. Die am häufigsten auftretenden Sekundärstrukturen sind gegenläufige Faltblattstruktur und  $\alpha$ -Helix (s. Karte 70 „Seide“).

Oft treten in ein und demselben Proteinmolekül  $\alpha$ -Helix, Faltblattstruktur und ungeordnetes Knäuel nebeneinander in einzelnen Bereichen auf.

## Denaturierung

Das Eiweiß eines Hühnereies wird beim Kochen hart, das Eiweiß der Milch koaguliert, wenn sie sauer wird. Diese Prozesse nennt man Denaturierung. Häufig geht dabei auch die biologische Funktion des Proteins verloren.

Bei der Denaturierung werden Bindungen gestört, die die dreidimensionale Struktur der Proteinmoleküle bedingen. Daran können zahlreiche Faktoren beteiligt sein:

- Disulfidbrücken können durch Reduktionsmittel gelöst werden.
- Wasserstoffbrücken lassen sich durch Wärmeeinwirkung öffnen.
- Ammoniumgruppen, z. B. von Lysinmolekülen, können mit Hydroxidionen eine Säure-Base-Reaktion eingehen, wobei ungeladene Aminogruppen entstehen.

## Tertiärstruktur von Proteinen

Vor allem die folgenden Bindungsarten, die von den Resten der Aminosäuren ausgehen, sind an der Bildung der Tertiärstruktur beteiligt:

- Wasserstoffbrückenbindung,
- Ionenbindung,
- Van-der-Waals-Bindung,
- Disulfidbindung.

## Quartärstruktur

Bilden mehrere Proteinmoleküle eine Funktioneinheit, so spricht man von der Quartärstruktur. Der Zusammenhalt der Moleküle wird durch die gleichen Bindungsarten bewirkt, die auch die Tertiärstruktur bedingen.

- Carboxylatgruppen, z. B. von Glutaminsäuremolekülen, können mit Oxoniumionen zu ungeladenen Carboxylgruppen reagieren.
- Eine Zugabe von Salzen kann zum Verlust der Hydrathülle („Aussalzen“) führen.
- Schwermetallionen können an negativ geladene Molekülteile gebunden werden und so die Raumstruktur verändern. Hierauf beruht z. B. die Giftigkeit von Blei- oder Quecksilbersalzen

Häufig ist die Denaturierung ein irreversibler Prozess, wenn sie z. B. durch Erhitzen verursacht wird. In anderen Fällen, wie bei einer Veränderung des pH-Wertes, kann sie reversibel sein.



## Herstellung

Seide wird aus den Kokons der Larven des Seidenspinners gewonnen. Die Raupen verpuppen sich und legen die in speziellen Drüsen produzierte Seide um sich herum. Sie werden in ihren Kokons mithilfe von heißem Wasser oder Wasserdampf vor dem Schlüpfen abgetötet. Danach wird der Seidenfaden des Kokons abgewickelt. Durch Kochen in Seifenwasser wird das Protein Sericin (Seidenleim), das die Fasern verklebt, entfernt.

## Eigenschaften

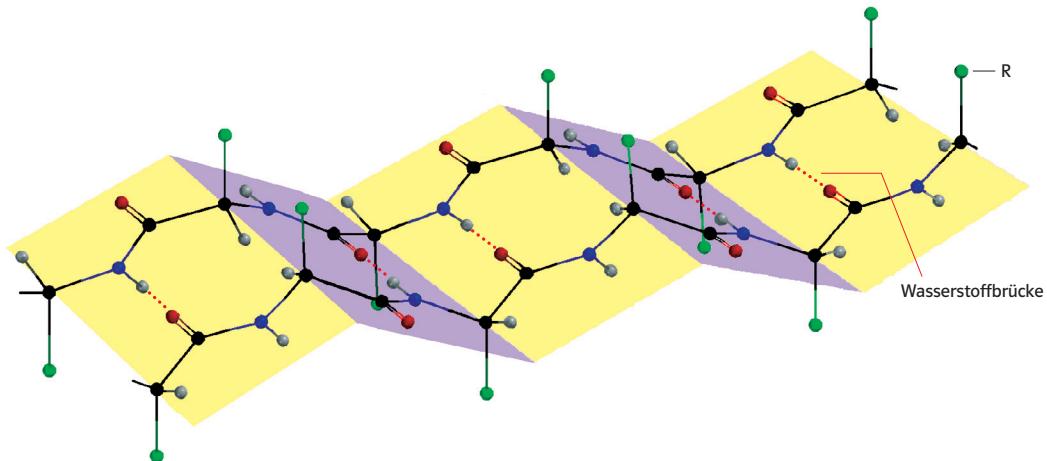
Seide ist aufgrund der in vielen Faserbereichen vorliegenden kristallinen Strukturen sehr reiß- und scheuerfest und wegen der amorphen Bereiche auch elastisch. Seidengewebe haben deshalb eine geringe Neigung zum Knittern.

Es wird erzählt, dass ein am Körper getragenes Seidentuch bei einem Duell im wilden Westen den Angeschossenen rettete. Das berichtet jedenfalls ein Gerichtsmediziner aus Arizona (1887).

Auch der militärische Erfolg der Mongolen im Mittelalter wird mit ihrer Bekleidung aus Seide in Verbindung gebracht, die für gegnerische Pfeile undurchdringlich gewesen sein soll.

## Faltblattstruktur

Bei dieser Konformation ordnen sich mehrere Peptidketten so nebeneinander an, dass die Peptidgruppen wie in den Flächen eines mehrfach gefalteten Blattes liegen. Benachbarte Ketten werden durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten. Die Restgruppen (R) stehen abwechselnd oberhalb und unterhalb des gefalteten Blattes. Am weitesten verbreitet ist die auch bei der Seide vorliegende gegenläufige Faltblattstruktur. Größere Faltblattstrukturbereiche kommen nur dann zustande, wenn die Aminosäurereste wie im Fall des Fibroins klein sind.



Cystein ist ein zur Mehlbehandlung zugelassener Lebensmittelzusatzstoff (E 920). Ein Zusatz von Cystein kann die Wirkung des Glutathions unterstützen.

Die Vorgänge bei der Teigzubereitung weisen Parallelen zu den Prozessen auf, die bei der Haarformung nach dem Dauerwellverfahren ablaufen.

### Dauerwelle

Die Verformung der Haare nach dem Dauerwellverfahren beruht darauf, dass Disulfidbrücken zwischen zwei Cysteinmolekülen von demselben oder von zwei verschiedenen Peptidsträngen geöffnet und nach gewünschter Formgebung der Haare wieder geschlossen werden. Davon sind etwa 20 % der im Haar vorhandenen Dilsulfidbrücken betroffen. Im Gegensatz zur Föhnwelle werden Elektronenpaarbindungen verändert. Die so erzielten Frisuren sind witterfest und einige Monate haltbar.

Beim Dauerwellverfahren laufen Redoxprozesse ab.

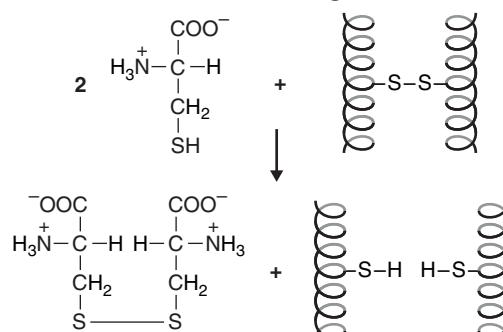
Als Reduktionsmittel („Wellmittel“) kann z.B.

Cystein eingesetzt werden.

Die früher eingesetzte alkalische Lösung von Ammoniumthioglycolat ( $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{NH}_4^+$ ) wird dagegen kaum noch benutzt. Bei häufiger Anwendung traten Schädigungen des Haares auf, sie wurden in manchen Fällen stumpf und brüchig. Als Oxidationsmittel („Fixiermittel“) wird Wasserstoffperoxidlösung ( $w = 1$  bis 2 %) eingesetzt.

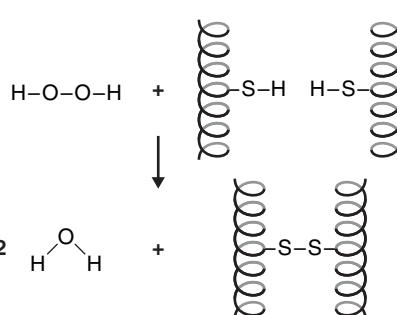
Die Prozesse bei der Erzeugung einer Dauerwelle lassen sich in folgende Abschnitte gliedern:

a) Öffnen der Disulfidbrücken:



b) Legen der neuen Frisur und Ausspülen von überschüssigem Wellmittel.

c) Schließen der Disulfidbrücken unter Verknüpfung von Cysteineinheiten, die durch das Legen der Frisur in die gewünschte Position gebracht wurden:

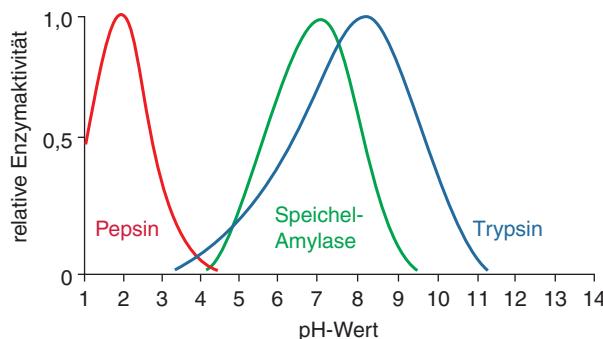


Ein Maß für die Enzymaktivität ist die Wechselzahl. Das ist die Anzahl von Substratmolekülen, die von einem Enzymmolekül pro Sekunde katalytisch verändert werden. Im Experiment zeigt sich die Wechselzahl nicht direkt. Ihre Auswirkung ist in der Geschwindigkeit zu sehen, mit der die Substratkonzentration nachlässt bzw. die Konzentration des Eduktes/der Edukte zunimmt.

Im Fall der Amylase wird die Enzymaktivität mithilfe der Jod-Stärke-Reaktion getestet. Dazu werden dem Reaktionsansatz in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und fotometrisch untersucht. Die verringerte Extinktion wird als Maß für die abbauende Wirkung des Enzyms gesetzt. Vereinfachend kann auch die Zeit bestimmt werden, die bis zum negativen Ausfall der Probe vergeht.

Das Temperaturoptimum liegt für die meisten Enzyme zwischen 30 und 45 °C. Enzyme von Archäobakterien, die in heißem Wasser nahe der Siedetemperatur leben, können ein Optimum von 90 °C haben.

Das pH-Optimum liegt keineswegs immer bei pH = 7, wie die Abbildung am Beispiel der protein-spaltenden Enzyme (Proteasen) Pepsin und Trypsin zeigt.



Grundlage der Theorie ist die Annahme, dass Enzymmoleküle (E) mit Substratmolekülen (S) einen Enzym-Substrat-Komplex (ES) bilden. Aus dem Substratkomplex entsteht unter Regeneration des Enzymmoleküls das Molekül P des Endproduktes.



Die zweite Teilreaktion ist nach Michaelis-Menten die langsamere, also **geschwindigkeitsbestimmende** Teilreaktion. Weitere Annahmen: Die Gleichgewichte liegen sehr weit auf der rechten Seite, die Reaktion verläuft vollständig.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der **Substratkonzentration** lässt sich mit der Michaelis/Menten-Gleichung beschreiben.

$$v = \frac{v_{\max} \cdot c(S)}{k_m + c(S)}$$

$c(S)$ : Substratkonzentration

$v$ : Reaktionsgeschwindigkeit

$v_{\max}$ : Maximalgeschwindigkeit

$k_m$ : Michaelis/Menten-Konstante

Für  $v = \frac{1}{2} v_{\max}$  gilt:

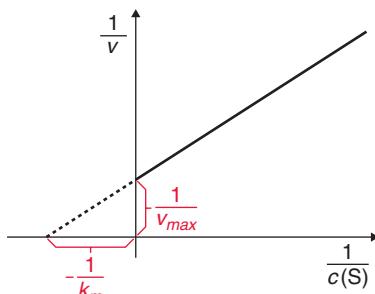
$$c(S) = k_m$$

Die Konstante ist *nicht* abhängig von der vorliegenden Enzymkonzentration, wie sich durch Experimente mit verschiedenen Enzymkonzentrationen bei sonst gleichen Bedingungen zeigen lässt. Bei einer Halbierung von  $c(S)$  wird  $v_{\max}$  zwar ebenfalls halbiert, aber die Konzentration bei Halbsättigung bleibt unverändert.

In vielen Fällen lässt sich aber  $v_{\max}$  nur recht ungenau festlegen. Die grafische Bestimmung wird durch das Verfahren nach Lineweaver und Burk wesentlich erleichtert. Hierzu wird die Michaelis-Menten-Gleichung umgeformt.

$$\frac{1}{v} = \frac{k_m}{v_{\max} \cdot c(S)} + \frac{1}{v_{\max}}$$

Wenn im Diagramm  $\frac{1}{v}$  gegen  $\frac{1}{c(S)}$  aufgetragen wird, entsteht eine **Gerade**, aus deren Schnittpunkt mit der x- bzw. y-Achse sich  $k_m$  und  $v_{\max}$  ermitteln lassen.



## Herstellung des ungesättigten Polyesters

Das vorgefertigte ungesättigte Polyesterharz (UP) wird durch Polykondensation aus einer ungesättigten Dicarbonsäure (z.B. Maleinsäure) und einem zweiwertigen Alkohol (z.B. Ethandiol) bei einer Temperatur von 150 °C – 200 °C gewonnen. Bei dieser Temperatur erfolgt eine *cis-trans*-Isomerisierung an den Doppelbindungen, sodass sie anschließend in der Transform vorliegen. Um ein Harz mit einer bestimmten Kettenlänge der Moleküle und damit einer gewünschten Fließfähigkeit zu erhalten, wird das heiße Reaktionsgemisch in einer gekühlten Vorlage mit Styrol vermischt. Durch die Temperaturniedrigung wird der weitere Ablauf der Polykondensation beendet. Die Temperatursteuerung ermöglicht es, fließfähige Harze zu gewinnen. Eine unerwünschte Polymerisation wird durch Inhibitoren (z.B. Hydrochinon) verhindert.

Die Verwendung von Maleinsäure und Ethandiol führt zu einer engmaschigen Vernetzung bei der

Aushärtung. Als Folge entsteht ein sehr sprödes Produkt. Durch den Einbau von längerkettigen Einheiten (Dicarbonsäure oder Diol) liegen die C=C-Doppelbindungen weiter auseinander. Das Harz wird weicher bzw. in höherem Maße plastisch verformbar.

## Härtung

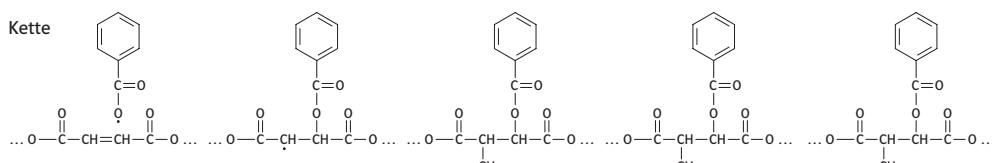
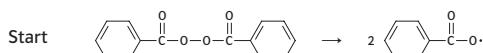
Die Aushärtung mit Dibenzoylperoxid als Startsubstanz (Initiator) würde bei Zimmertemperatur nur sehr langsam in Gang kommen und mehrere Stunden oder Tage benötigten. Um das zu verhindern, wird ein Beschleuniger eingesetzt, der die Radikalbildung aus Dibenzoylperoxid katalysiert. Dazu werden tertiäre Amine verwendet.

Das Peroxid ist in einer Paste vorhanden und ist durch einen Zusatz von Diisobutylphthalat phlegmatisiert. Reines Peroxid wäre bei höheren Temperaturen oberhalb von 25° oder bei Einwirkung von Sonnenlicht gefährlich in der Handhabung.

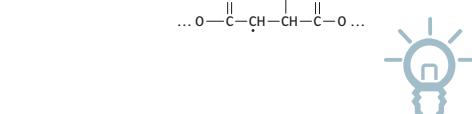
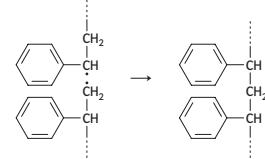
Der Beschleuniger ist dem PU-Harz beigemischt, sodass die Radikalbildung erst nach dem Vermischen des Harzes mit dem Initiator einsetzt. Um die Durchmischung kontrollieren zu können, ist die Härterpaste eingefärbt. Bei der folgenden Copoly-

merisation werden durchschnittlich zwei Styroleinheiten pro Querverbindung eingebaut. Nach ca. 30 min ist die Aushärtungsreaktion so weit beendet, dass weitere Arbeitsgänge, z.B. Schleifen oder Lackieren, erfolgen können.

Modellhafte Darstellung der bei der Härtung ablaufenden Reaktionen  
(ohne Berücksichtigung des Beschleunigers):



Der Abbruch der Reaktionskette erfolgt, wenn zwei Radikale miteinander reagieren, z.B.:



**Thermoplaste** sind Kunststoffe, die beim Erwärmen weich werden können, bestehen aus linearen oder verzweigten Makromolekülen, die nicht miteinander vernetzt sind. Die sehr langen Moleküle ( $10^{-6}$  bis  $10^{-3}$  mm) können verknäult, aber auch geordnet vorliegen. Statt bei einer bestimmten Temperatur zu schmelzen, werden diese Kunststoffe beim Erwärmen zunächst weich, bis sie in einem weiten Temperaturbereich nahezu flüssig werden. Das Fehlen einer definierten Schmelztemperatur zeigt, dass sich Thermoplaste aufgrund der unterschiedlichen Länge der Makromoleküle wie ein **Stoffgemisch** verhalten. So kann man auch lediglich eine mittlere molare Masse angeben; sie liegt bei den meisten Thermoplasten zwischen  $10^4$  und  $10^6$  g/mol.

**Duroplaste** sind bei Zimmertemperatur hart und spröde. Im Gegensatz zu den Thermoplasten erweichen sie beim Erwärmen nicht, sie können demnach nicht verformt werden. Bei hohen Temperaturen zersetzen sie sich. Die Makromoleküle

des Kautschukbaums ausfließt. Durch Zugabe von Essigsäure oder Ameisensäure gerinnt der Latex; der Kautschuk kann dann in fester Form von der Restflüssigkeit abgetrennt werden. Kautschuk hat eine Dichte von  $0,93 \text{ g/cm}^3$ , er kann auf das Fünffache seiner Länge auseinandergezogen werden; unterhalb  $4^\circ\text{C}$  wird er spröde. Kautschuk besteht aus **Polyisoprenmolekülen**, die aus Isoprenmonomeren aufgebaut sind. Er enthält Doppelbindungen im Molekül und ist daher oxidationsempfindlich. Naturkautschuk ist kein Elastomer. Nach Streckung kehrt eine Kautschukprobe nur sehr langsam und unvollständig in ihre alte Form zurück.

Bei der **Vulkanisation**, einem Verfahren, das bereits 1839 von dem amerikanischen Chemiker Ch. Goodyear entwickelt wurde, wird Kautschuk nach Verkneten mit Schwefel auf  $130$  bis  $140^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei dieser Vulkanisation entsteht **Gummi**, je nach Massenanteil des Schwefels Weichgummi (1 bis 4 %) oder Hartgummi (über 20 %). Die Eigenschaften des erhaltenen Gummis können durch weitere Zusätze beeinflusst werden. So fügt man

sind engmaschig vernetzt. Die Bestandteile des Molekülnetzes können sich dadurch nur wenig bewegen. Energiezufuhr über den Zersetzungstemperaturbereich hinaus führt zum Bruch von Atombindungen.

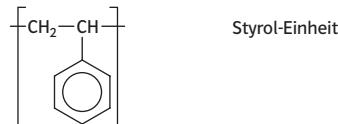
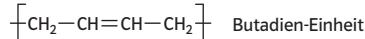
**Elastomere** sind bei niedrigen Temperaturen spröde und hart, bei Zimmertemperatur elastisch, d.h., sie verändern ihre Form bei mechanischer Einwirkung, nehmen sie anschließend aber wieder ein. Sie können in Lösungsmitteln nur aufquellen, sind jedoch nicht löslich. Elastomere sind nicht schmelzbar. Die weitmaschig vernetzten Makromoleküle liegen verknäult vor, können jedoch beim Einwirken einer äußeren Kraft gestreckt werden. Nach der Krafteinwirkung kehren sie in den verknäulten Zustand zurück.

Natürlich vorkommender **Kautschuk** (Naturkautschuk) wird fast ausschließlich aus **Latex** gewonnen, einem Milchsaft, der beim Anritzen der Rinde

als Füllstoffe z. B. Ruß (für Reifen), Kaolin und Kreide zu. Diese setzen sich in die Hohlräume der Polymernetze und bewirken so beispielsweise eine höhere Abriebfestigkeit und Hitzebeständigkeit.

Naturkautschuk wird zum großen Teil durch synthetisch hergestellte Elastomere ersetzt. Sie werden als **Synthesekautschuk** bezeichnet und sind gegenüber dem Naturkautschuk abriebfester und gegen Chemikalien und Wärme beständiger. Am meisten wird Styrol-Butadien-Kautschuk verwendet. Hier sind Polybutadienketten durch Styroleinheiten vernetzt.

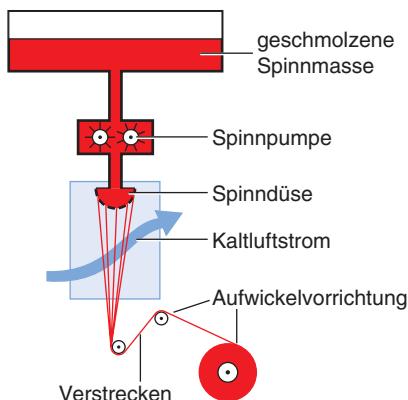
Styrol-Butadien-Kautschuk



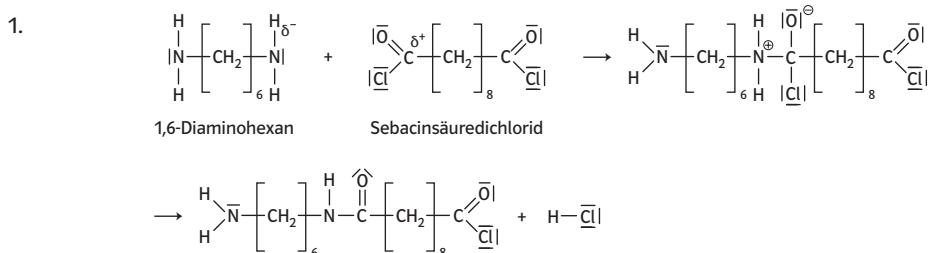
Fasern aus aromatischen Polyamiden (Aramidfasern) wie z.B. Poly-1,4-phenylenterephthalamid (Kevlar) sind extrem reißfest. Kevlarschnüre werden z.B. bei Hochleistungsdrachen, Kevlarfasern als Verstärkungsfasern im Flugzeugbau verwendet. Die Makromoleküle sind „kettensteif“, ihre Struktur ist durch die aromatischen Ringe und die Amidgruppen festgelegt. Wird die Polymerschmelze beim Verspinnen durch eine Düse gedrückt, ordnen sich die stäbchenförmigen Makromoleküle parallel an. Aramidfasern schmelzen bei hohen Temperaturen nicht, sondern beginnen ab etwa 400 °C zu verkohlen.

Die starken zwischenmolekularen Kräfte bewirken, dass bei starkem Erhitzen der Fasern eher die Atombindungen innerhalb einer Kette zerbrechen, als dass die zwischenmolekularen Kräfte aufgehoben werden. Bei der Zersetzung der Fasern bilden sich Kohlenstoffkörnchen (Rußkörnchen).

Schmelzspinnen und Verstrecken eines Polyamids



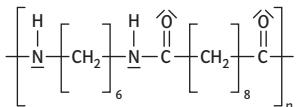
Im Folgenden werden die Reaktionsschritte der Nylondarstellung formuliert und erläutert.



Das Stickstoffatom der Aminogruppe des 1,6-Diaminohexans ist negativ teilgeladen; das C-Atom der Säurechloridgruppe des Sebacinsäuredichlorids weist eine positive Partialladung auf. In einem Additionsschritt werden die Moleküle miteinander verknüpft. Das **Additionsprodukt** weist am Stickstoffatom eine positive und am Sauerstoffatom eine negative Ladung auf. Die Doppelbindung zwischen dem C-Atom und dem Sauerstoffatom der Säurechloridgruppe ist aufgehoben. In den anschließenden Schritten wird ein Chlorwasserstoffmolekül abgespalten (**Eliminierung**).

Die Bildung von Nylon gehört zu den Polykondensationsreaktionen.

Repräsentativer Kettenausschnitt:



Das 1,6-Diaminohexan wird in verdünnter Natronlauge gelöst, dieses verhindert, dass die Aminogruppe protoniert wird. Die protonierte Aminogruppe würde keine Bindung mit dem positiv teilgeladenen C-Atom der Säurechloridgruppe eingehen. Außerdem reagiert ein Teil des gebildeten Chlorwasserstoffs mit der Natronlauge. Das Sebacinsäuredichlorid muss in dem unpolaren Heptan gelöst werden. Mit Wasser würde das Säurechlorid zur Carbonsäure und Chlorwasserstoff reagieren. Die Carbonsäure ist weniger reaktionsfreudig als das Carbonsäurechlorid.



Es müssen auch zwei nicht ineinander lösliche **Lösungsmittel** gewählt werden, damit die Polykondensation nur an der Grenzfläche erfolgt.

Würden sich die Lösungsmittel ineinander lösen, würden sehr viele kürzere Makromoleküle gebildet. Die wässrige Lösung bildet aufgrund ihrer größeren Dichte die untere Schicht.



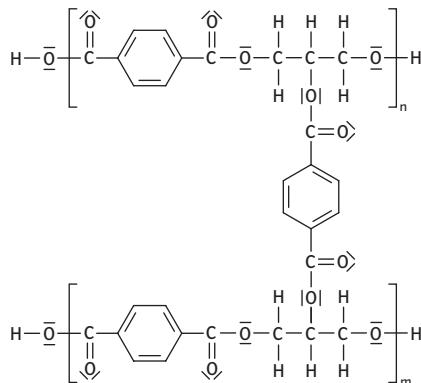
Polyethylenterephthalat kann aus Terephthalsäure und Ethanol (Ethylenglykol) synthetisiert werden. Aus Polyethylenterephthalat-Granulat werden im Spritzgießverfahren mithilfe eines **Extruders**, in dem das **Granulat** aufgeschmolzen wird, die so genannten **Preforms** gespritzt. Diese weisen etwa ein Drittel der Länge der späteren Flasche auf. Später (z.B. beim Getränkeabfüller) werden durch erneutes Aufheizen auf ca. 110 °C die Preforms zu Flaschen aufgeblasen.

Die **Synthese** des Polyethylenterephthalats kann sehr vereinfacht im Schulversuch nachvollzogen werden. Dazu gibt man 1 bis 2 ml Ethanol und 1,5 g Phthalsäure in ein Reagenzglas. Das Reagenzglas mit Inhalt wird mit der nicht leuchtenden Brennerflamme erhitzt. Dabei löst sich zunächst die Phthalsäure im Ethanol. Erhitzt man unter ständigem Schütteln 5 bis 10 Minuten weiter, bildet sich Nebel, an den kalten Stellen des Reagenzglases kondensiert der Nebel zu Tröpfchen.

Das Gemisch wird zunehmend zähflüssiger. Nach dem Abkühlen wird der Reagenzglasinhalt fest. Erwärmst man diesen anschließend, so wird er wieder flüssig (zähflüssig). Die Schmelze wird zähflüssig, weil die **Polykondensation** voranschreitet, es bilden sich lange Moleküllketten. Der Kunststoff ist bei Zimmertemperatur fest, beim Erwärmen schmilzt er und zersetzt sich nicht. Bei dem Nebel handelt es sich um Wasserdampf aus dem Reaktionswasser, der kondensiert.

Ersetzt man Ethanol durch **Glycerin** (Propantriol), so lässt sich ebenfalls ein Polyester herstellen, allerdings weisen die Glycerinmoleküle drei Hydroxylgruppen auf. Bei der Veresterung entstehen deshalb im Wesentlichen stark vernetzte Moleküle, die **Duroplaste** bilden. Duroplaste lassen sich nicht aufschmelzen und zu Flaschen blasen.

#### Kettenausschnitt für ein Makromolekül aus Terephthalsäure und Glycerin



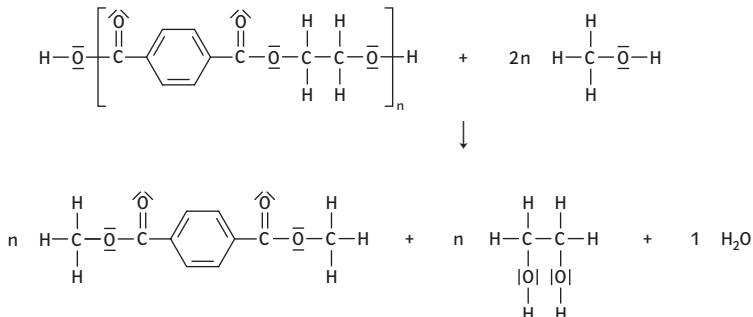
PET, Polyethylenterephthalat, wird in vielen Formen verarbeitet und vielfältig eingesetzt. Zu den bekanntesten Verwendungszwecken zählt die Herstellung von **Kunststoffflaschen** aller Art und die Verarbeitung zu **Textilfasern**. Als Textilfaser (Polyester) wird PET wegen verschiedener günstiger Eigenschaften eingesetzt. Es ist knitterfrei, reißfest, witterungsbeständig und nimmt nur sehr wenig Wasser auf. Diese Eigenschaften machen PET als Stoff für Sportkleidung geeignet, die schnell trocknen soll.

Als thermoplastischer Kunststoff ist PET bei Temperaturen von 250°C wie Wachs formbar. Die Molekülketten werden dann so beweglich, dass der Kunststoff schmilzt und eine zähflüssige Masse entsteht, die in nahezu jede beliebige Form gebracht werden kann. Beim Erkalten erstarrt der Kunststoff in der vorgegebenen Form.

Dieses Verfahren wird z.B. bei der Herstellung von PET-Behältern angewandt. In einem ersten Schritt werden „Vorformlinge“, so genannte **Preforms**, hergestellt. Als Vorläufer der PET-Flaschen verfügen diese Vorformlinge bereits über fertige Schraubgewinde (s. Karte „78 Synthese und Eigenschaften von PET“). Damit man „richtige“ Flaschen erhält, werden sie bei 110° Celsius nochmals erweicht, mit Druckluft gestreckt und zu einer Flasche geblasen (Streckblasprozess). Ähnlich einfach sind auch die Herstellungsprozesse anderer PET-Produkte. Um beispielsweise Folien oder Bänder zu erhalten, wird die heiße Schmelze durch Schlitzdüsen gepresst und anschließend mit Hilfe von Walzen in die endgültige Form gebracht. Bei diesem Kalandrieren (von franz. calandre, Wäschemangel) wird die Kunststoffmasse in plastischem Zustand zwischen zwei oder mehreren gegenläufigen Walzen zu einem endlosen Folienband breitgewalzt.



## Ablauf der Methanolysen



Bei der Methanolysen von Polyethylenterephthalat werden Ethanol und der Dimethylester der Terephthalsäure gebildet. Es handelt sich um eine Umesterung. Der Diester oder (nach weiterer Auf-

bereitung z. B. durch eine Hydrolyse des Diesters) die Terephthalsäure können wieder zur Bildung von Polyethylenterephthalat eingesetzt werden.

## Zur energetischen Verwertung von Polyethylenterephthalat

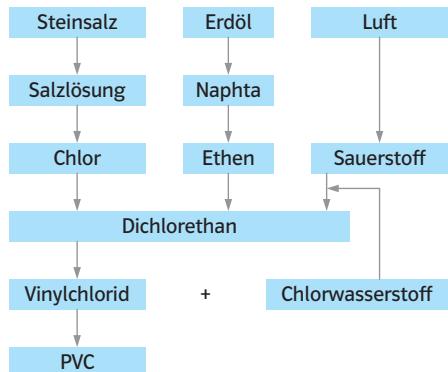
Die Verbrennung von Polyethylenterephthalat führt zur Bildung von Kohlenstoffdioxid und Wasser. Die Verbrennung ist nicht bei allen Kunststoffen so unproblematisch. Bei der Verbrennung z. B. von PVC entstehen Chlorwasserstoff und weitere Chlorverbindungen, diese müssen aus dem Abgas der Verbrennungsanlage entfernt werden.

Die Entscheidung, nach welchem Verfahren Alt-Kunststoffe verwertet werden, hängt zum großen Teil von den Kosten der Aufarbeitung ab. Die werkstofflichen Verwertungskosten erhöhen sich, je komplexer die Strukturen der Bauteile bei tech-

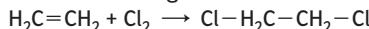
nischen Produkten und je kleinteiliger die Kunststoffabfälle z. B. bei Verpackungen sind. Für die werkstoffliche Verwertung von Kunststoffen eignen sich vor allem Verpackungskunststoffe wie Flaschen und Folien sowie Kunststoffprofile. Schwierig ist das Recycling bei Geräten wie z. B. Computern, die aus vielen Teilen unterschiedlicher Materialien zusammengesetzt sind. Kunststoffbauteile an Autos werden bereits demontagefreundlich konstruiert und eingesetzt. Damit erhöht sich die Möglichkeit, sortenreine Produkte zu vertretbaren Kosten zusammenzutragen und werkstofflich zu verwerten.



PVC ist die gebräuchliche Abkürzung für den Kunststoff Polyvinylchlorid. Diese makromolekulare Verbindung ist schon seit über 150 Jahren bekannt. PVC wird hauptsächlich zur Herstellung von Fensterrahmen, Rohren, Kabelisolierungen, Bau- und Möbelprofilen eingesetzt. Grundstoffe für die PVC-Herstellung sind Erdöl, Steinsalz und Luft. Das Monomer für die PVC-Herstellung, Vinylchlorid (Monochlorethen), wird über die Zwischenstufe des 1,2-Dichlorethans synthetisiert. Dieser Chlorkohlenwasserstoff kann auf zwei Wegen hergestellt werden: Einmal durch die so genannte Direktchlorierung von Ethen, also direkt aus Ethen und Chlor, oder durch die Oxychlorierung, d.h. die Chlorierung mit Chlorwasserstoff im Beisein von Sauerstoff.



Direktchlorierung:



Oxychlorierung:

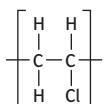


Das gebildete 1,2-Dichlorethan wird thermisch unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu Vinylchlorid (Chlorethen) umgesetzt.

**Massenanteil Chlor im PVC:**

$$M(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) = 62,5 \text{ g/mol}$$

$$w(\text{Chlor}) = \frac{35,5 \text{ g/mol}}{62,5 \text{ g/mol}} = 0,568 = 56,8\%$$



Der Massenanteil der Chloratome an den PVC-Molekülen beträgt ca. 57%, der Massenanteil des organischen Teils und damit des Teils, der aus dem Erdöl stammt, beträgt nur 43%.

Polyethen ist hingegen ein Kohlenwasserstoff und wird vollständig aus dem Grundstoff Erdöl hergestellt. Bei der Herstellung von z.B. 1t PVC stammen nur 430 kg aus Erdölprodukten. Die Rohstoffsituation ist bei einem Vergleich der Kunststoffe ein zu beachtender ökologischer und ökonomischer Faktor.

Andererseits kann PVC z.B. bei Bränden durch die Bildung von Chlorwasserstoff und anderen giftigen Chlorverbindungen zu einer erheblichen Umweltbelastung führen.

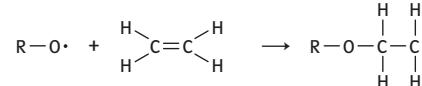


Für eine Polymerisation müssen die Ausgangsmoleküle, die Monomere, eine C–C-Doppelbindung aufweisen. Die Polymerisation kann durch Radikale, Kationen oder Anionen eingeleitet werden. Im Folgenden wird die radikalische Polymerisation am einfachsten Beispiel, der Bildung von Polyethen, dargestellt.

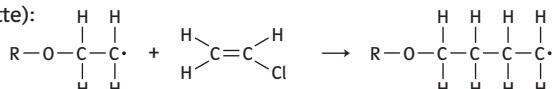
Erzeugung von Startradikalen aus einem Peroxid:



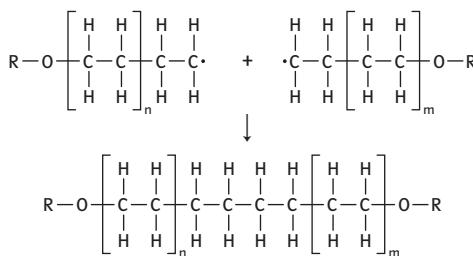
1. Kettenstart (Erzeugung von Monomer-Radikalen):



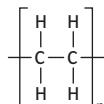
2. Kettenwachstum (Verlängerung der Radikalkette):



3. Kettenabbruch (Vernichtung von Radikalen):

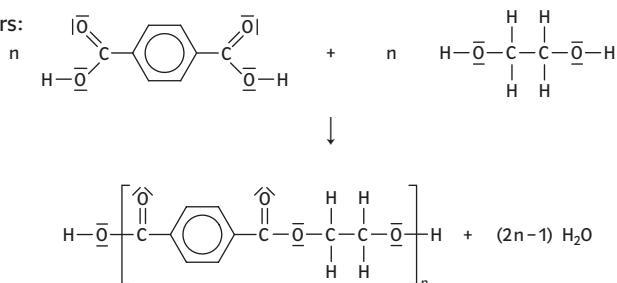


Repräsentativer Kettenausschnitt

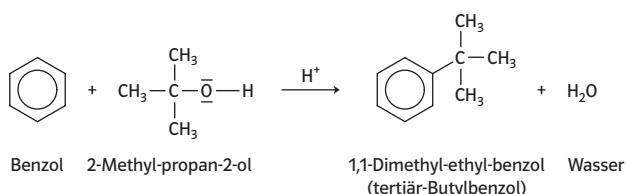
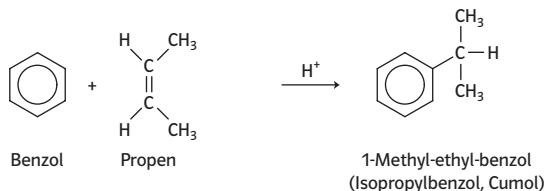
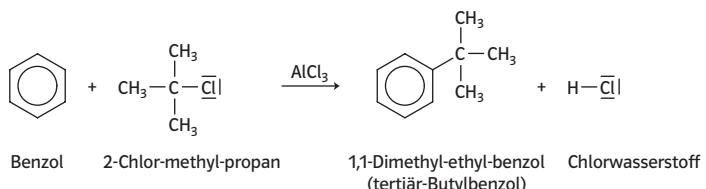


Für eine Polykondensation müssen die Ausgangsmoleküle reaktionsfähige funktionelle Gruppen aufweisen. Es können zwei unterschiedliche Monomere mit jeweils zwei gleichen funktionellen Gruppen (z. B. 1,4-Butandiol und Butandisäure) oder ein Monomer mit zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen (z. B. 5-Aminopentansäure) eingesetzt werden.

Beispiel für die Bildung eines Polyesters:

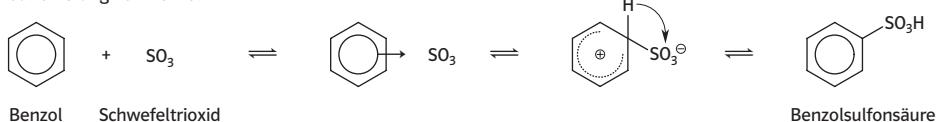


Die Bildung von Alkylbenzolen gehört zu den Friedel-Crafts-Alkylierungen. Benzol kann mit Halogenalkanen, Alkenen, Alkoholen in Gegenwart eines Katalysators reagieren. Die Reaktionen verlaufen nach dem Mechanismus der elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen.

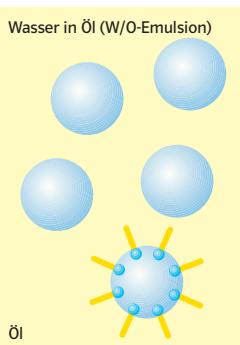
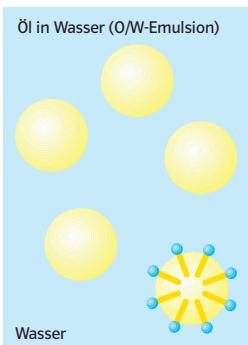


Mit konzentrierter Schwefelsäure, die noch gelöstes Schwefeltrioxid enthält (rauchende Schwefelsäure), reagiert Benzol (auch Alkylbenzole) zu Benzolsulfonsäure, einem Zwischenprodukt für die Herstellung von anionischen Tensiden (Benzolsulfonate), Farbstoffen und Arzneistoffen (Sulfonamide). Als elektrophile Teilchen wirken hier Schwefeltrioxidmoleküle.

Sulfonierung von Benzol:



Man unterscheidet **Wasser-in-Öl-Emulsionen** (W/O), wie z. B. Butter oder feste Cremes, und **Öl-in-Wasser-Emulsionen** (O/W), wie z. B. Milch oder Körperlotionen. Bei einer O/W-Emulsion sind feinste Öltröpfchen in wässriger Phase dispergiert. Ist umgekehrt Wasser die innere Phase, so liegt eine W/O-Emulsion vor. Aufgrund dieser feinen Verteilung streuen die Emulsionen das einfallende Licht und sind meist weißlich-trüb. Der Tröpfchen-durchmesser reicht von  $1\text{ }\mu\text{m}$  bis  $100\text{ }\mu\text{m}$ . Emulgatoren sind Stoffe, die dafür sorgen, dass sich eine Emulsion nicht entmischt. Je nach Emulsionstyp und Anwendungsbereich benötigt man unterschiedliche Emulgatoren. Entscheidend sind die Wechselwirkungen der zu emulgierenden Stoffe mit dem hydrophilen (polaren) bzw. hydrophoben (unpolaren) Teil des Emulgatormoleküls.



Emulsionstypen

O/W-Emulgatoren	O/W-Emulgatoren
Alkaliseifen $\text{CH}_3(\text{---CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+$	Sorbitanfettsäureester (Sorbitane sind vierwertige Alkohole)
Ammoniumseifen $\text{CH}_3(\text{---CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	Lanolinalkohole (Wollfett, Wollwachsalkohole)
höhere Alkylsulfate $\text{CH}_3(\text{---CH}_2)_n\text{---CH}_2\text{---OSO}_3^-\text{Na}^+$	Cetylalkohol $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{OH}$
Polyethylenglykolfettsäureester $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{---CO}(\text{---OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{---OH}$	Diacetylweinsäure $\begin{array}{c} \text{HOOC---CH---CH---COOH} \\   \qquad   \\ \text{H}_3\text{C---OC---O} \qquad \text{O---OC---CH}_3 \end{array}$
Glycerophospholipide $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C---O---OC---R}^1 \\   \\ \text{R}^2\text{---CO---O---CH} \\   \\ \text{H}_2\text{C---O---PO}_3^{2-} \end{array}$ ( $\text{R}^1$ gesättigter Alkylrest, $\text{R}^2$ ungesättigter Alkylrest)	Lecithin $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C---O---OC---R}^1 \\   \\ \text{R}^2\text{---CO---O---CH} \\   \\ \text{H}_2\text{C---O---P} \swarrow \text{O} \searrow \\   \qquad   \\ \text{H}_2\text{C---O---(---CH}_2)_2\text{---N}^+(\text{CH}_3)_3 \end{array}$

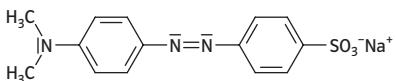
Emulgatoren für die unterschiedlichen Emulsionstypen



## Azofarbstoffe als Indikatoren

Stellt man mesomere Grenzformeln für einen Azofarbstoff auf, so ergibt sich ein negativer Ladungsschwerpunkt an dem Stickstoffatom der Azogruppe, welches vom Elektronen liefernden Substituenten am weitesten entfernt ist. Dieses Stickstoffatom kann bevorzugt protoniert werden, wodurch es zu einer Veränderung des Chromophors und damit einer Farbänderung kommt.

Ein weiterer Azofarbstoff, der als Indikator eingesetzt wird, ist Methylorange mit einem Umschlagsbereich zwischen pH = 3,1 (rot) und pH = 4,4 (gelborange)



## Verwendung von Methylrot

Aufgrund seines Umschlagsbereiches eignet sich Methylrot z. B. als Indikator für eine Titration von schwachen Basen mit starken Säuren, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure. Um den Farbumschlag deutlicher hervortreten zu lassen, wird Methylrot oft zusammen mit Methylenblau als Mischindikator eingesetzt. Es ergibt sich ein Farbumschlag von Grün (pH > 6,2) nach Violett (pH < 4,4)

Methylrot findet auch als Bestandteil eines Universalindikators Verwendung:

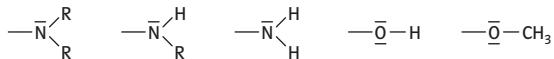
### Universalindikator nach McCrump:

- Methylrot,
- Phenolphthalein,
- Thymolblau,
- Bromthymolblau.



Ein konjugiertes Doppelbindungssystem kann durch Hydroxylgruppen, Aminogruppen, Carbonylgruppen, Nitrogruppen oder Azogruppen erweitert werden. Diese Molekülgruppen haben entweder einen Elektronen liefernden + M-Effekt oder einen Elektronen ziehenden – M-Effekt. Sie vergrößern den Chromophor und ihre Elektronen beteiligen sich an der Mesomerie des Elektronensystems. Dadurch verursachen sie eine zu längerwelligem Licht verschobene Absorption. Man spricht von einer bathochromen (farbverteilenden) Verschiebung.

#### Gruppen mit +M-Effekt (Elektronendonatoren)



#### Gruppen mit – M-Effekt (Elektronenakzeptoren)



Eine Verstärkung der bathochromen Verschiebung tritt insbesondere dann ein, wenn eine Gruppe mit einem + M-Effekt mit einer solchen mit einem – M-Effekt am entgegengesetzten Ende eines Chromophors zusammenwirkt.

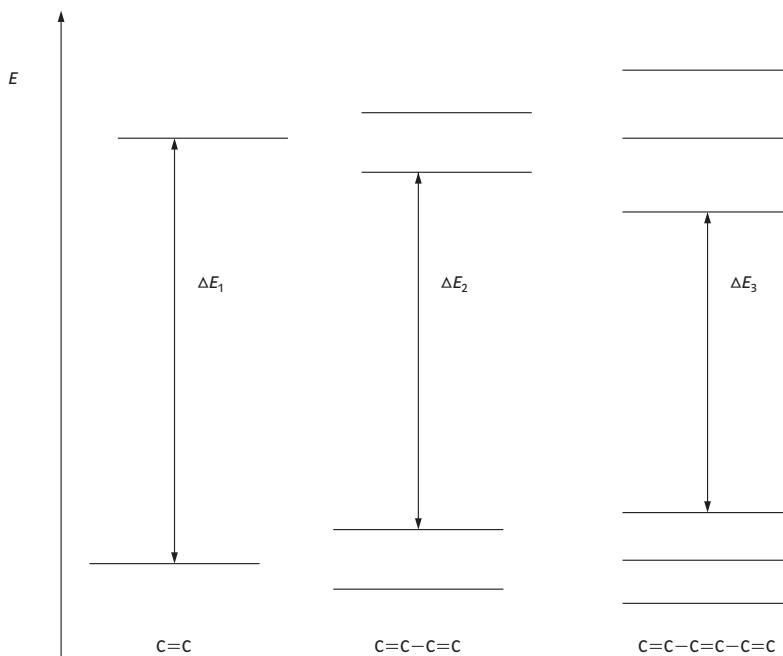


Gruppen mit einem freien Elektronenpaar, die als Elektronendonatoren wirken und damit einen + M-Effekt ausüben, werden auch **Auxochrome** (von griech. auxanein, wachsen; chroma, Farbe) genannt. Die Gruppen, die als Elektronenakzeptoren wirken und damit einen – M-Effekt ausüben, werden Anti-auxochrome genannt.



Bei der Absorption von Licht bestimmter Wellenlänge werden Elektronen der Moleküle einer Verbindung von einem Grundzustand mit der Energie  $E_1$  in einen angeregten Zustand mit der höheren Energie  $E_2$  gebracht. Die dazu nötige Energie  $\Delta E = E_2 - E_1$  ist gleich der Energie eines Strahlungsquants:  $\Delta E = h \cdot f = h \cdot c \cdot \lambda^{-1}$ . Die Elektronen nicht bindender Elektronenpaare, besonders aber Elektronen in Doppelbindungen, sind durch Lichtquanten geringer Energie  $\Delta E$  anregbar. So liegt z. B. das Absorptionsmaximum von Ethen bei der Wellenlänge  $\lambda_{\max} = 190 \text{ nm}$ , dasjenige von 1,3-Butadien (Buta-1,3-dien) bei  $\lambda_{\max} = 217 \text{ nm}$ . Strahlung dieser Wellenlängen liegt nicht im sichtbaren Bereich; daher sind diese Verbindungen farblos.

Je länger das konjugierte Doppelbindungssystem eines Moleküls wird, desto mehr verschiebt sich das Absorptionsmaximum in den Bereich des sichtbaren Lichts. Die Ursache dafür liegt darin, dass mit steigender Molekülgröße die Abstände zwischen den Energieniveaus der Doppelbindungelektronen immer kleiner werden. Damit nimmt die Energiedifferenz zwischen dem höchsten mit Elektronen besetzten Energieniveau und dem energetisch niedrigsten unbesetzten Energieniveau ab, sodass die Energie der zur Anregung von Elektronen benötigten Strahlung geringer wird.



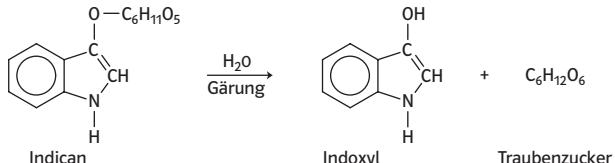
Auswirkung der Konjugation auf die Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand



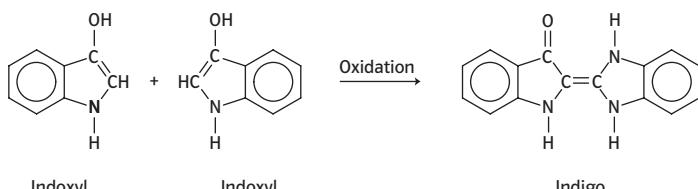
Indigo gehört in die Klasse der **Carbonylfarbstoffe**. Zu dieser Klasse werden alle Farbstoffe zusammengefasst, die mindestens zwei miteinander in Konjugation stehende Carbonylgruppen besitzen. Auch die Anthrachinonfarbstoffe gehören in diese Gruppe.

Indigo ist ein dunkelblaues Pulver, das kupferrot schimmert. Es ist in Wasser und Alkohol nicht löslich. Zum Färben wird es mit einem Reduktionsmittel in die lösliche Form des Indigoweiß (Leukoindigo) überführt. Die dabei entstehende Flüssigkeit, die Küpe, hat dem Färbeverfahren („Küpenfärbung“) den Namen gegeben.

Indigo wird aus der in tropischen Ländern beheimateten **Indigopflanze** gewonnen, in früheren Jahrhunderten wurde er auch aus dem in Europa angebauten Färberwaid hergestellt. Er kommt in den Pflanzen in der gelblichen Vorstufe **Indican** vor.

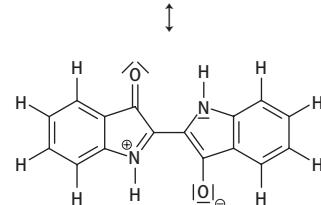
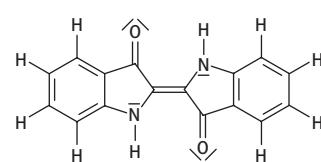
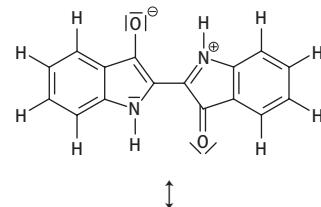


Stufen der Gewinnung von Indigo aus Indican



Seit dem Ende des 19. Jahrhunderts wird synthetischer Indigo hergestellt, der heute überwiegend Verwendung findet.

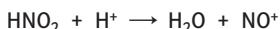
**Chromophor des Indigomoleküls.** Beim Indigo-molekül liegt ein gekreuzter Chromophor vor, der von den NH-Gruppen (Elektronendonatoren, Auxochrome) bis zu den C=O-Gruppen (Elektronenakzeptoren, Antiauxochrome) reicht. Die Elektronen sind stärker delokalisiert als bei entsprechenden linear gebauten Molekülen. Die Aufstellung mesomerer Grenzformeln kann dies belegen. Das heißt, die Elektronen sind bei höheren Wellenlängen anregbar.



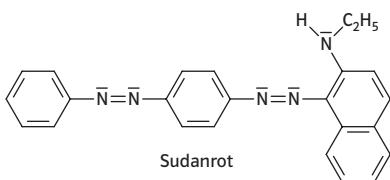
## Synthese von Azofarbstoffen

Im Allgemeinen erfolgt die Darstellung von Azo-verbindungen in zwei Schritten, der Diazotierung und der Azokupplung.

1. Diazotierung: Ausgangsstoffe für die Diazo-tierung sind primäre aromatische Amine. Die-se werden in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit versetzt. Da das entstehende Diazoniumion schon bei Zimmertemperatur Stickstoff abspaltet, muss unterhalb einer Temperatur von 5 °C gearbeitet werden. Eine genauere Untersu-chung des Reaktionsmechanismus zeigt, dass nicht das Molekül der salpetrigen Säure mit dem Aminmolekül reagiert, sondern das stark elektrophile Nitrosylkation ( $\text{NO}^+$ ).



Moleküle von Azofarbstoffen können eine oder mehrere Azogruppen enthalten. Sudanrotmoleküle enthalten z.B. zwei Azogruppen. Es ist ein Bisazo-farbstoff.



## Verwendung von Azofarbstoffen

Es gibt ca. 2000 Azofarbstoffe. Sie zeichnen sich durch große Farb- und Lichtechntheit aus und sind daher sehr beliebte Färbemittel. Für ihre Verwend-barkeit zum Färben sind die Substituenten an den aromatischen Systemen der Farbstoffmoleküle von entscheidender Bedeutung. So wird durch das Ein-führen von Sulfonsäuregruppen die für die Textil-färberei erforderliche Wasserlöslichkeit der Azo-farbstoffe verbessert.

Saure und basische Azofarbstoffe eignen sich besonders als **Wollfarbstoffe**, Azofarbstoffe mit

2. Azokupplung (Reaktion des Diazoniumions mit der Kupplungskomponente). Die Kupplungs-reaktion verläuft nach dem Mechanismus einer **elektrophilen Substitution**. Das positiv gela-dene Diazoniumion wird mit einer geeigneten aromatischen Verbindung, der Kupplungskom-ponente, zur Reaktion gebracht. Die Azokupp-lung wird sowohl durch elektronenziehende Substituenten an der Diazokomponente begün-stigt als auch durch Kupplungskomponenten, die Substituenten mit einem +M-Effekt besit-zen, wie z.B. Phenol oder Dimethylanilin.

**Sulfonsäuregruppen als Lederfarbstoffe.** Der Grund liegt darin, dass solche Azofarbstoffe sich mit den amphoteren Seitenketten der Polypepti-de von tierischen Fasern (Wolle, Seide) oder von Leder durch eine Ionenbindung verbinden können. Auch zum Anfärben von z.B. Kerzenwachs, Bohner-wachs, Schuhcremes, vor allem aber zum Anfärben von Heizöl, werden Azofarbstoffe verwendet.

Ein Nachweis auf Nitrat- bzw. Nitrit-Ionen in der analytischen Chemie, z. B. bei der Wasseranalyse, beruht auf der Bildung eines Azofarbstoffes aus Sulfanilsäure und Naphthylamin.

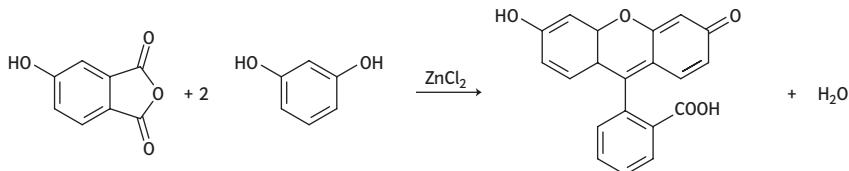
## Gesundheitsgefährdung

Auch viele **Lebensmittelfarbstoffe** sind Azoverbin-dungen. Im menschlichen Organismus können Azo-farbstoffe jedoch an der Azogruppe gespalten wer-den. Dabei können gesundheitsgefährdene Amine freigesetzt werden. Es dürfen nur solche Farb-stoffe eingesetzt werden, die toxikologisch un-bedenklich sind, Deshalb ist die Verwendung von Azofarbstoffen im Lebensmittelbereich zurückgegangen.



## Herstellung von Fluorescein

Fluorescein kann aus Phthsäureanhydrid und Resorcin unter Verwendung von wasserfreiem Zinkchlorid hergestellt werden.

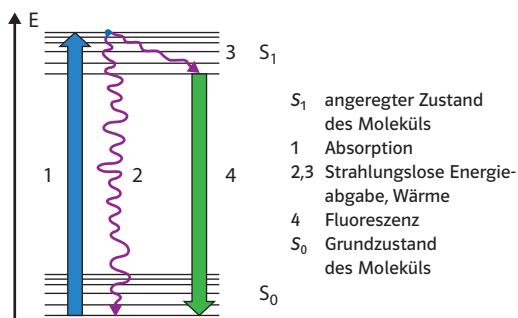


## Verwendung

Statt des wasserunlöslichen Fluoresceins wird häufig das Natriumsalz „Uranin“ eingesetzt. Es wird Badesätzen, Shampoos und auch Kfz-Frostschutzmitteln zugefügt. Da es als biologisch unbedenklich gilt, wird es auch zur Verfolgung von unterirdischen Grundwasserströmen verwendet. Es dient auch zur Dekoration, z. B. um Gegenstände „neongrün“ einzufärben.

## Energetische Betrachtung zur Fluoreszenz

Um den energetischen Zusammenhang zwischen Absorption und Fluoreszenz darzustellen wird oft ein Jablonski-Diagramm eingesetzt.



Im Grundzustand des Moleküls  $S_0$  befinden sich die p-Elektronen in mehreren einander ähnlichen Energieniveaus. Auch im angeregten Zustand  $S_1$  stehen ihnen mehrere Niveaus zur Verfügung.

Bei der Absorption von z. B. blauem Licht werden Elektronen in höhere Energiezustände überführt (1). Das Molekül wird angeregt. Dieser Zustand ist sehr instabil. Nach ca.  $10^{-9}$  s fallen die Elektronen wieder zurück und geben die aufgenommene Energie z. B. vollständig als Wärme ab (2). Das blaue Licht ist unter Energieumwandlung absorbiert worden.

Bei der Entstehung von Fluoreszenzlicht wird nur ein kleiner Teil der aufgenommenen Energie als Wärme abgegeben (3). Die Emission von Fluoreszenzlicht (4) erfolgt vom untersten Niveau des angeregten Zustandes aus. Das Fluoreszenzlicht ist längerwellig als die anregende Strahlung.

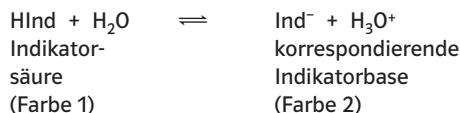
Die angeregten Moleküle des Fluoresceins geben ihr grünes Fluoreszenzlicht in alle Richtungen ab. Die Fluoreszenz ist aber am besten wahrnehmbar bei einer Betrachtungsrichtung, die senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Erregerstrahlung liegt. Im Gegenlicht ist sie nur indirekt zu erkennen als Anteil der additiven Farbmischung (rot + grün  $\rightarrow$  gelb), die das Auge wahrnimmt.

## Optische Aufheller

Eine besondere Anwendung der Fluoreszenz liegt bei den optischen Aufhellern vor. Sie absorbieren UV-Licht und emittieren blaues Licht. Damit erhöhen sie den Blauanteil des weißen Lichtes und lassen so ein vergilbtes Gewebe wieder weiß erscheinen. Auch die Erzeugung von Fluoreszenz auf Parties durch „Schwarzlicht“ (UV-A-Strahlung) geht auf den gleichen Effekt zurück.



Ein Säure-Base-Indikator ist im Allgemeinen eine schwache, farbige organische Säure, deren korrespondierende Base eine andere Farbe als die Säure aufweist. In wässriger Lösung stellt sich für einen Indikator  $\text{HInd}$  ein Säure-Base-Gleichgewicht ein, das pH-abhängig ist.



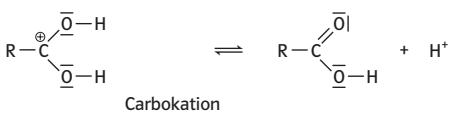
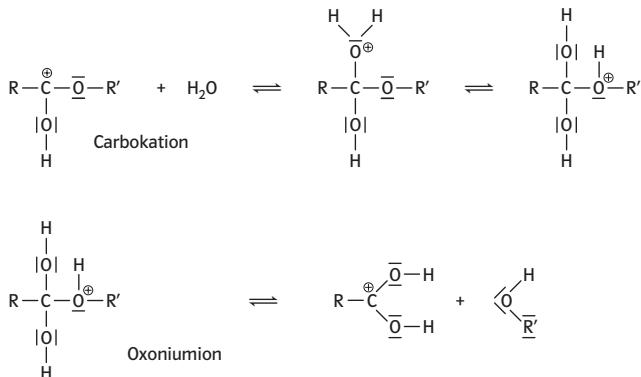
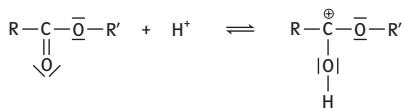
$$K_S = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{Ind}^-)}{c(\text{HInd})} \quad \text{pH} = \text{p}K_S + \lg \left( \frac{c(\text{Ind}^-)}{c(\text{HInd})} \right)$$

Ein Indikator ist dann für eine Titration geeignet, wenn innerhalb seines Umschlagsbereiches der pH-Wert des Äquivalenzpunktes liegt.

Indikator	Farbe der Säure	pH-Bereich des Farbumschlags	Farbe der Base	$\text{p}K_S(\text{HInd})$
Thymolblau	rot	1,2 – 2,8	gelb	1,7
Methylorange	rot	3,0 – 4,4	gelb-orange	3,4
Bromkresolgrün	gelb	3,8 – 5,4	blau	4,7
Methylrot	rot	4,2 – 6,2	gelb	5,0
Lackmus	rot	5,0 – 8,0	blau	6,5
Bromthymolblau	gelb	6,0 – 7,6	blau	7,1
Thymolblau	gelb	8,0 – 9,6	blau	8,9
Phenolphthalein	farblos	8,2 – 10,0	purpur	9,4
Thymolphthalein	farblos	9,3 – 10,5	blau	10,0
Alizaringelb R	gelb	10,1 – 12,1	rot	11,2



## Mechanismus der sauren Esterhydrolyse



### Reduzierende Wirkung von p-Aminophenol

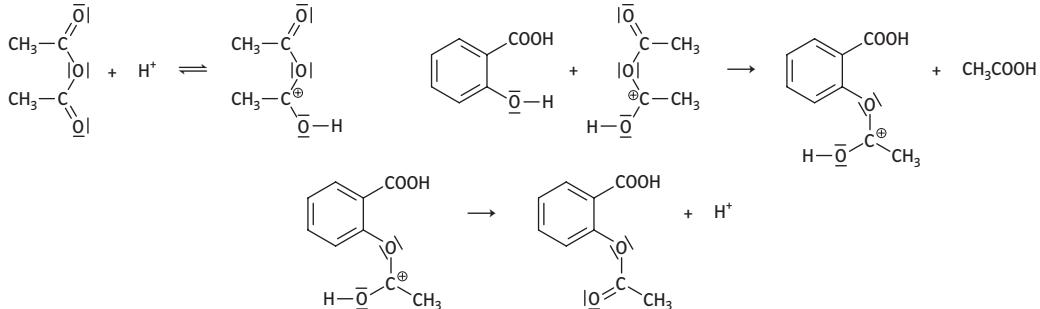
Das Experiment zeigt, dass Silberionen reduziert werden. Dabei entsteht Benzochinonimin. Entsprechend findet p-Aminophenol als fotografischer Entwickler bei der Schwarz-Weiß-Fotografie Anwendung.

### Physiologische Wirkung

Paracetamol wirkt fiebersenkend, schmerzstillend und wird auch bei gripalen Infekten eingesetzt. Obwohl es schon seit dem Ende des 19. Jahrhunderts bekannt ist, wird es erst ab 1956 in größerem Umfang eingesetzt. Es findet sich in zahlreichen Medikamenten kombiniert mit anderen Wirkstoffen unter vielen bekannten Handelsnamen. Es hemmt die Bildung von Prostaglandin, das an der Weiterleitung der Schmerzinformation beteiligt ist, aber auf andere Weise als Acetylsalicylsäure. Paracetamol gilt in geringen Dosen als weitgehend unschädlich, sollte jedoch nach Alkoholgenuss nicht eingenommen werden. Unter dem Einfluss von Alkohol können leberschädigende Abbauprodukte entstehen.



## Mechanismus der protonenkatalysierten Reaktion von Essigsäureanhydrid mit Salicylsäure:



### Untersuchung des hergestellten Produktes

Neben der Chromatografie gibt es weitere Möglichkeiten, die Reinheit der hergestellten Acetylsalicylsäure zu kontrollieren. Dazu gehören neben spektroskopischen Methoden eine Bestimmung der Schmelztemperatur und ein Test auf Verbindungen mit phenolischen OH-Gruppen, wie sie im Falle der Salicylsäure vorliegen.

Dazu wird ausgenutzt, dass Phenolmoleküle mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen Komplexverbindungen eingehen, die eine violett gefärbte Lösung entstehen lassen. Mit reiner Acetylsalicylsäure fällt dieser Test negativ aus. Das im Labor hergestellte Produkt enthält i. A. geringe Mengen an Salicylsäure, die sich im Test mit einer gerin-

geren oder stärkeren Färbung bemerkbar macht. Durch Anlegen einer Verdünnungsreihe und einem kolorimetrischen Vergleich kann der Anteil der Verunreinigungen abgeschätzt werden.

Auf diese Weise kann auch getestet werden, ob Tabletten mit Acetylsalicylsäure als Wirkstoff überaltet sind. Bei offener Lagerung kann es zur Hydrolyse durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit kommen. Der Geruch nach Essig ist ein wahrnehmbares Signal.

### Umkristallisieren von Acetylsalicylsäure

Die bei den Lösungen beschriebene Umkristallisation mit heißem Wasser ist experimentell nachvollziehbar. In der Laborpraxis werden aber z. B. Mischungen aus Ethanol und Wasser bzw. aus 1,4-Dioxan und Wasser mit größerem Erfolg eingesetzt.

### Physiologische Wirkung

Acetylsalicylsäure (Abk.: ASS) ist ein schmerzlindernder, fiebersenkender und entzündungshemmender Wirkstoff, der in vielen Medikamenten mit bekannten Handelsnamen enthalten ist. Wegen der hemmenden Wirkung auf die Blutgerinnung

wird er auch zur Vorbeugung und Behandlung von Herz- und Gefäßkrankheiten eingesetzt.

Bereits aus dem Altertum ist bekannt, dass aus Weidenrinde ein fiebersenkendes Mittel gewonnen werden kann. Der Wirkstoff Salicylsäure (von lat. salix, Weide) wurde zuerst durch Auskochen von Birkenrinde, später synthetisch hergestellt. Wegen des bitteren Geschmacks und auftretender Magenbeschwerden erwies sich der Einsatz jedoch als problematisch. Diese Nebenwirkung konnte durch den Einsatz des Veresterungsproduktes Acetylsalicylsäure (Ersterstellung 1897) gemildert werden.

An der Schmerzentstehung im Körper sind verschiedene Botenstoffe beteiligt. Einer dieser Botenstoffe ist das Gewebshormon Prostaglandin, welches z. B. bei Verletzungen ausgeschüttet wird. Es ist an der Weiterleitung des Schmerzsignals an das Gehirn beteiligt, wo die eigentliche Schmerzempfindung entsteht. Acetylsalicylsäure hemmt die Bildung von Prostaglandin und unterbricht damit die Signalkette zur Weiterleitung der Information.



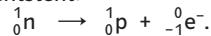
Die natürliche Radioaktivität ist auf den **Zerfall instabiler Atomkerne** (Radionuklide) zurückzuführen, der ohne äußere Einwirkung unter Aussendung von radioaktiver Strahlung ( $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen) vorstatten geht. Beim  $\alpha$ -Zerfall wird aus dem Kern eines Atoms ein **Heliumatomkern** ( $\alpha$ -Teilchen) herausgeschleudert, es entsteht ein „Tochternuklid“ mit einer um zwei verringerten Protonenanzahl und einer um vier verringerten Nukleonenzahl, z.B.



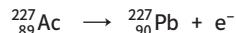
Hinweis: Kernchemische Gleichungen werden ohne Ladungsangabe geschrieben, die Symbole kennzeichnen also stets den betreffenden Atomkern.

Das **Tochternuklid** entsteht häufig in einem ange regten Zustand. Der Übergang in den Grundzustand erfolgt durch Emission von  $\gamma$ -Quanten. Die Aussen dung von  $\gamma$ -Strahlen aus dem Atomkern verändert die Art des Kernes nicht.

Beim  $\beta^-$ -Zerfall wird aus dem Kern eines Radionuklids ein **Elektron** ( $\beta^-$ -Teilchen;  $e^-$ ) herausgeschleudert, das durch **Umwandlung** eines Neutrons in ein Proton entsteht:



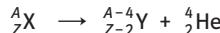
Der neue Atomkern hat eine um eins größere Protonenanzahl und eine gegenüber dem Ausgangskern unveränderte Nukleonenzahl, z.B.



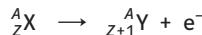
Auch beim  $\beta^-$ -Zerfall kann es parallel zu einer Emission von  $\gamma$ -Strahlen kommen.

Zusammengefasst gelten die von Fajans und Soddy aufgestellten **radioaktiven Verschiebungssätze**:

1. Wenn ein Radionuklid  $\alpha$ -Teilchen aussendet, entsteht ein Nuklid eines neuen Elements, das im Periodensystem zwei Stellen vor dem Ausgangselement steht. Seine Massenzahl hat sich um vier verringert.



2. Wenn ein Radionuklid ein  $\beta^-$ -Teilchen aussendet, entsteht ein Nuklid eines neuen Elements, das im Periodensystem eine Stelle hinter dem Ausgangselement steht. Seine Massenzahl bleibt gleich, da das Elektron im Kern aus der Umwandlung eines Neutrons in ein Proton entsteht.



$\beta^-$ -Zerfall zeigen v.a. Radionuklide, die einen Neutronenüberschuss besitzen.

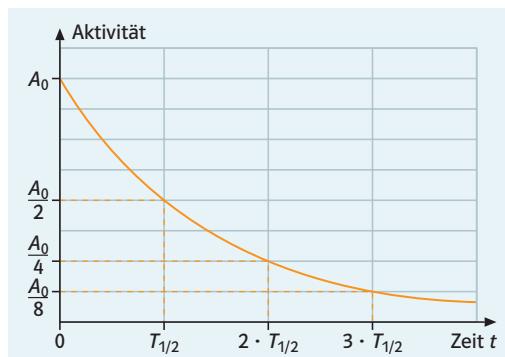
Der  $\alpha$ -Zerfall ist auf sehr schwere Kerne mit einem Überschuss an Protonen und Neutronen beschränkt.



## Radioaktiver Zerfall und Halbwertszeit

Radioaktive Kerne senden Strahlen aus, dabei ändert sich z.B. die Anzahl der Nukleonen oder das Anzahlverhältnis von Protonen und Neutronen. Die Anzahl der Zerfälle pro Zeiteinheit, die Aktivität, wird mit abnehmender Anzahl der noch vorhandenen  $^{14}\text{C}$ -Kerne immer geringer, entsprechend der Zerfallskurve eines radioaktiven Isotops.

Innerhalb eines jeweils gleichen Zeitabschnitts – der Halbwertszeit  $T_{1/2}$  – verringert sich die Aktivität einer Probe auf den jeweils halben Wert. Da die nach etwa zehn Halbwertszeiten sehr geringen Aktivitäten nur noch mit großen Fehlern gemessen werden können, liegt die Grenze für die Verwendung der Isotope zur Altersbestimmung bei etwa zehn Halbwertszeiten, für die Radiocarbonmethode also bei ca. 50 000 Jahren.



Halbwertszeit. In jeweils gleichen Zeitabschnitten verringert sich die Aktivität auf den halben Wert.

## Radiocarbonmethode

Die Altersbestimmung durch die Radiocarbonmethode ergibt immer ein zu geringes Alter. Die Ursache dafür ist der über lange Zeiträume nicht gleich bleibende  $^{14}\text{C}$ -Anteil in der Atmosphäre. Damit ist die Anfangsaktivität der Probe eines Fundes mit der Aktivität der entsprechenden heutigen Probe nicht identisch. Gründe für den nicht gleich bleibenden Anteil in der Atmosphäre sind:

- die nicht konstante Sonnenaktivität, die zu einer kosmischen Strahlung mit sich verändernder Zusammensetzung führt,
- die Verbrennung großer Mengen fossiler Kohlenstoffverbindungen setzt den Anteil von  $^{14}\text{C}$  im Kohlenstoffdioxid der Luft stark herab,
- die bis in die 60iger Jahre durchgeführten Atom- und Wasserstoffbombelexplosionen führten zu einem Anstieg des  $^{14}\text{C}$ -Gehalts.

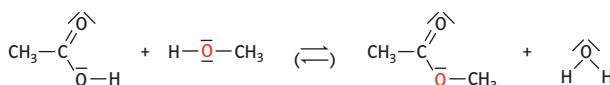
Diese Faktoren führen dazu, dass die Radiocarbonmethode – um sichere Angaben über das Alter des Fundes zu erhalten – mit anderen Methoden der Altersbestimmung, wie z.B. mit der Jahresringdatierung bei Holz, kombiniert werden muss.



Die Möglichkeiten der Anwendung der Radionuklide sind sehr vielseitig. Generell beruhen sie auf zwei Merkmalen, der hohen **Nachweisempfindlichkeit** der radioaktiven Strahlung und der Möglichkeit der **Markierung** von Teilchen.

Ersetzt man in einer Verbindung ein inaktives Atom durch ein radioaktives Atom desselben Elements, können **Reaktionsmechanismen und Transportvorgänge** – insbesondere Stoffwechselvorgänge in lebenden Organismen – aufgeklärt werden („Tracermethode“).

Es lässt sich z.B. auch zeigen, dass das entstehende Wassermolekül bei der Veresterungsreaktion zwischen Carbonsäure- und Alkoholmolekülen aus der OH-Gruppe der Carboxylgruppe gebildet wird:



O:  $^{18}\text{O}$ -Isotop

In der **medizinischen Diagnostik** dient vor allem das Radionuklid  $^{99}\text{Tc}$  ( $\gamma$ -Strahler,  $T_{1/2} = 6\text{ h}$ ) zur Untersuchung vieler Organe (Schilddrüse, Nieren, Lunge, Herz). Die ausgesandten Strahlen werden von außen von einem Detektor registriert und als Szintigramm grafisch dargestellt. Zur Diagnose von Gehirn- oder Herzerkrankungen kann das Radionuklid  $^{18}\text{F}$  ( $\beta^+$ -Strahler,  $T_{1/2} = 109,7\text{ min}$ ) benutzt werden. Ein Tomograf liefert dreidimensionale Darstellungen der Verteilung des Radionuklids. Das

Führt man die Veresterung mit Alkoholmolekülen durch, deren Sauerstoffatome teilweise aus dem Isotop  $^{18}\text{O}$  bestehen, so findet man bei der Untersuchung der Produkte das Sauerstoffisotop in den Estermolekülen.

Zur Spurenanalyse (Analyse geringster Substanzmengen) eignet sich die **Aktivierungsanalyse**. Eine Substanzprobe wird dabei meist mit Neutronen beschossen, wodurch ein bestimmter Anteil der beschossenen Atome Radionuklide bildet. Durch Messung der emittierten Strahlen kann man auf Art und Menge der ursprünglich vorhandenen Elemente schließen.

Radionuklid  $^{131}\text{I}$  wird z.B. auch in der Therapie bei Erkrankung der Schilddrüse eingesetzt. Ein  $\beta^+$ -Strahler, wie das Nuklid  $^{18}\text{F}$ , sendet Positronen aus, Teilchen mit einer positiven Elementarladung und derselben Masse wie das Elektron („Antiteilchen“ zum Elektron). Sie entstehen im Atomkern durch Umwandlung eines Protons in ein Neutron. Diese Zerfallsart tritt nur bei künstlichen Radionukliden auf.



## Gitterenergie und Schmelztemperatur

Salze haben im Vergleich zu molekularen Stoffen hohe Schmelztemperaturen. Zum Schmelzen von Salzen sind **große Schmelzwärmen** notwendig, um die Kräfte zwischen den verschiedenen geladenen Ionen so weit zu überwinden, dass diese ihre Plätze im Gitter verlassen können und in der Schmelze beweglich sind. In der Reihe der Natriumhalogenide nehmen die Schmelztemperaturen vom Natriumfluorid zum Natriumiodid ab. Entsprechendes gilt auch für die anderen Alkalimetallhalogenide.

NaF 992	NaCl 800	NaBr 747	NaI 650	MgO 2800
KF 855	KCl 770	KBr 730	KI 686	CaO 2600
RbF 775	RbCl 720	RbBr 690	RbI 647	SrO 2430
CsF 683	CsCl 645	CsBr 636	CsI 626	BaO 1920

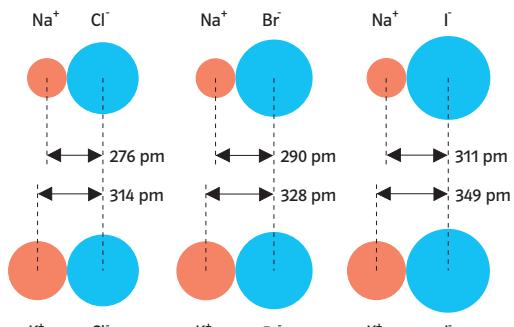
Schmelztemperaturen einiger Ionenverbindungen in °C

Von großem Einfluss sind die **Ionenladungen**. Mit zunehmender Ladungszahl der Ionen nehmen die Beträge der Gitterenergien stark zu, wie die Beispiele der Oxide der Erdalkalimetalle zeigen. Auch die Schmelztemperaturen sind sehr viel höher als die der Halogenide der Alkalimetalle.

Kation \ Anion	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>
Li <sup>+</sup>	-1029	-849	-804	-753		
Na <sup>+</sup>	-915	-781	-743	-699		
K <sup>+</sup>	-813	-710	-679	-643		
Rb <sup>+</sup>	-779	-685	-656	-624		
Ag <sup>+</sup>	-943	-890	-877	-667		
Mg <sup>2+</sup>	-2883	-2489	-2414	-2314	-3933	-3255
Ca <sup>2+</sup>	-2582	-2197	-2125	-2038	-3523	-3021
Sr <sup>2+</sup>	-2427	-2109	-2046	-1954	-3310	-2874
Ba <sup>2+</sup>	-2289	-1958	-1937	-1841	-3125	-2745
Al <sup>3+</sup>					-15110	

Gitterenergien von Ionenverbindungen bei 25 °C in kJ/mol

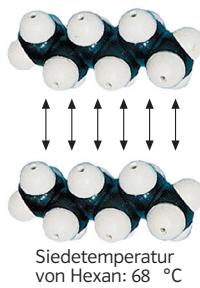
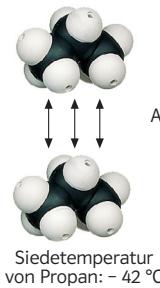
Betrachtet man die **Gitterenergien** dieser Salze (die Gitterenergie ist die Differenz der Energieinhalte der im Gitter gebundenen Ionen und der freien Ionen. Sie wird also frei, wenn sich freie Ionen zu einem Ionengitter zusammenlagern), so erkennt man eine Abnahme der Beträge in der gleichen Reihenfolge. Dies lässt sich durch die Tatsache erklären, dass die Gitterenergie von den elektrostatischen Kräften zwischen den Ionen abhängt. Je geringer der Abstand zwischen den Ladungsschwerpunkten der entgegengesetzt geladenen Ionen ist, desto größer sind die **Coulomb-Anziehungskräfte** und desto stabiler ist das Gitter des Alkalimetallhalogenids. Zur Vergrößerung des Abstandes zwischen den Ionen müssen die Anziehungskräfte überwunden werden. Damit nimmt auch die Energie und mit dieser die Temperatur zu, die erforderlich ist, um die Ionen aus dem Gitterverband in den beweglichen Zustand der Schmelze zu überführen.



Abstand der Ladungsschwerpunkte in den Ionengittern von Natrium- und Kaliumhalogeniden



Neben den Schmelz- und Siedetemperaturen wird auch die Viskosität einer Flüssigkeit stark von den herrschenden zwischenmolekularen Kräften beeinflusst. Beim Fließen gleiten die Moleküle der Flüssigkeit aneinander vorbei. Dieser Vorgang wird durch größer werdende zwischenmolekulare Kräfte immer stärker verlangsamt, sodass die Flüssigkeiten viskoser werden. Dies kann z.B. durch starke Wasserstoffbrücken oder durch zunehmende Van-der-Waals-Kräfte aufgrund zunehmender Molekülgröße, wie z.B. bei der homologen Reihe der Alkane, geschehen.



Da Stoffe mit hoher Viskosität im Allgemeinen eine gute **Schmierwirkung** besitzen, werden z.B. Gemische höherer Alkane als Schmieröle eingesetzt. Wegen der starken Bewegung der Moleküle nimmt die Viskosität mit steigender **Temperatur** ab. Deshalb verwendet man zum Schmieren von Maschinen für unterschiedliche Betriebstemperaturen auch Schmieröle verschiedener Zusammensetzung. Für Motoren wurden Mehrbereichsöle entwickelt, die gute Kaltlaufeigenschaften mit Hitzebeständigkeit verbinden.

**Van-der-Waals-Kräfte**  
bei Propan- und Hexanmolekülen.  
Die Anziehungskräfte nehmen mit wachsender Kettenlänge zu.

Die Bestimmung der Viskosität erfolgt in sog. **Viskosimetern**, z.B. in einem Kapillarviskosimeter. Das zugrunde liegende Messprinzip ist hier der Fluss der zu bestimmenden Flüssigkeit durch ein dünnes Rohr (Kapillare). Die benötigte Zeit zum Ausfließen einer festgelegten Flüssigkeitsportion wird gemessen. Im Kugelfallviskosimeter befindet sich die zu messende Flüssigkeit in einer Röhre, zur Messung fällt eine Kugel durch die Flüssigkeit. Die Zeit bis zum Erreichen des Bodens wird bestimmt.

Typische Viskositätswerte (20 °C):

Flüssigkeit	Viskosität $\eta$ (mPa/s)
Wasser	1,0
n-Hexan	0,32
Glycerin	100 – 1600
Paraffinöl	100 – 1000 000
Diethylether	0,23
Essigsäureethylester	0,45
Schwefelsäure konz.	ca. 25



Das Ausmaß der zwischenmolekularen Kräfte kann über die Höhe der Schmelz- und besonders der Siedetemperaturen, v.a. beim Vergleich verschiedener Verbindungen, abgeschätzt werden. Sind die zwischenmolekularen Kräfte hoch, benötigen die Moleküle eine besonders hohe kinetische Energie, um sich voneinander zu lösen und z.B. in den Gaszustand überzugehen. Umgekehrt lassen sich bei Kenntnis der zwischenmolekularen Kräfte im Vergleich verschiedener Verbindungen Siedetemperaturen zuordnen.

## Übersicht über die zwischenmolekularen Kräfte

**Wasserstoffbrücken** können Moleküle ausbilden, bei denen H-Atome an besonders elektronegative Atome (mit freien Elektronenpaaren) gebunden sind (N-, O-, F-Atome). Sie sind die stärksten zwischenmolekularen Kräfte.

**Dipol-Dipol-Kräfte** bilden Moleküle aus, die polare Bindungen besitzen (unterschiedliche Elektronegativität der Bindungspartner) und nicht „symmetrisch“ gebaut sind (die Schwerpunkte der positiven und negativen Teilladung dürfen nicht zusammenfallen). Bei größeren als zweiatomigen Molekülen muss also neben der Bindungspolarität auch immer die Struktur der Teilchen berücksichtigt werden.

**Van-der-Waals-Kräfte** sind die schwächsten zwischenmolekularen Kräfte, hervorgerufen durch eine zufällige, kurzfristig unsymmetrische Elektronenverteilung in einem Teilchen, die bei benachbarten Teilchen einen Dipol induziert. Sie nehmen mit der Anzahl der Elektronen im Molekül und mit der Oberfläche des Teilchens zu.

## Löslichkeit

Die Löslichkeit eines Stoffes in einem Lösungsmittel wird von der **Polarität** seiner Moleküle und die der Lösungsmittelmoleküle nach der Regel „Ähnliches löst sich in Ähnlichem“ bestimmt, denn nur dann können auch die verschiedenen Teilchen zueinander relativ starke Wechselwirkungen ausbilden und in den Teilchenverband der jeweils anderen Molekülsorte eindringen. Stoffe mit guter Wasserlöslichkeit (stark polare Moleküle des Wassers) werden als **hydrophile Stoffe** (mit polaren Molekülen) bezeichnet, Stoffe mit einem entgegengesetzten Lösungsverhalten als **hydrophobe Stoffe** (mit unpolaren Molekülen).



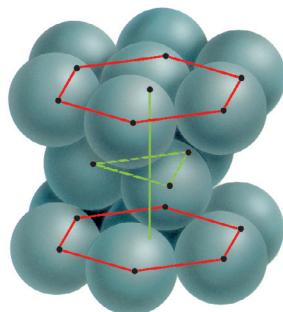
## Metallgitter

Ähnlich wie bei Ionengittern sind in einem Metallkristall die Atome regelmäßig angeordnet, sie nehmen feste Gitterplätze ein. Die Strukturverhältnisse in Gittern reiner Metalle sind gegenüber Ionengittern dadurch vereinfacht, dass alle Bausteine des Gitters gleiche Größe und Ladung besitzen, sodass sich die Metallatome zu sehr viel dichteren Strukturen zusammenlagern können. Im Metall betrachtet man vereinfacht die Atome als gleich große Kugeln. Ordnet man diese möglichst dicht in einer Ebene, so ist jede Kugel von sechs anderen umgeben. Beim Darüberlegen einer zweiten Schicht kommt jede hinzukommende Kugel in einer Vertiefung der ersten Schicht zu liegen. Für die Kugeln der dritten Schicht ergeben sich zwei Anordnungsmöglichkeiten: Zum einen können sich die Kugeln genau senkrecht über

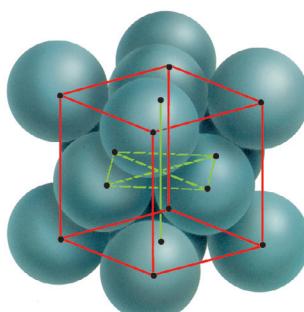
denen der ersten Schicht befinden, man erhält die Schichtfolge AB – AB – AB. Man bezeichnet diese Anordnung wegen der hexagonalen Symmetrie auch als **hexagonal dichteste Kugelpackung** (Magnesiumtyp). Die zweite Möglichkeit besteht in einer anderen Anordnung der Kugeln der dritten Schicht, sodass erst die Kugeln der vierten Schicht eine zur ersten Schicht identische Lage besitzen. Die Schichtfolge ist ABC – ABC – ABC. Dies ergibt eine **kubisch dichteste Kugelpackung** (Kupertyp; kubisch flächenzentrierte Packung). Während die beiden dichtesten Kugelpackungen jeweils die Koordinationszahl 12 besitzen, ist in dem dritten wichtigen Gittertyp der Metalle, dem **kubisch innenzentrierten Gitter** (Wolframtyp), die Koordinationszahl 8. Dieses Gitter ist keine dichteste Kugelpackung.

### Gittertypen bei Metallen

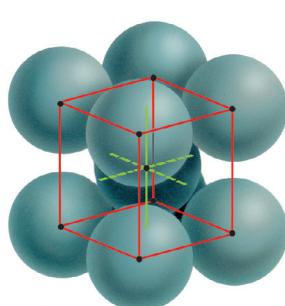
a) hexagonal dichteste Kugelpackung



b) kubisch dichteste Kugelpackung



c) kubisch innenzentriertes Gitter



### Schichtfolge bei dichtesten Kugelpackungen

(links: AB – AB, rechts: ABC – ABC)

