

CHEMIE SKRIPT

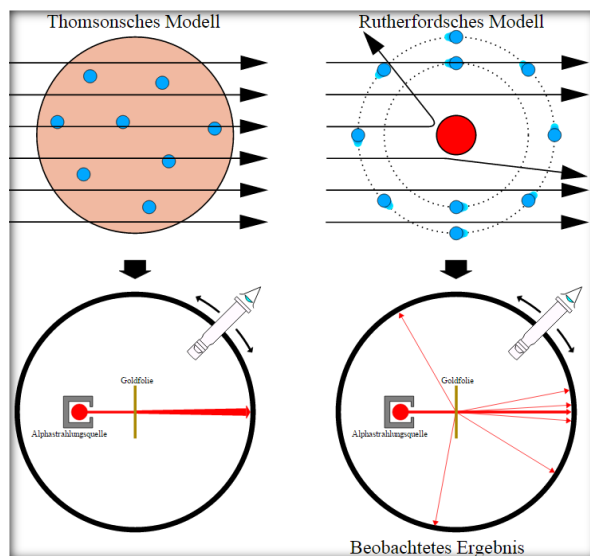
INHALTSVERZEICHNIS

1. Atombau	3
2. Mikrokosmos	8
3. Gasgesetze	12
4. Aggregatzustände	18
5. Periodensystem	24
6. Chemische Bindung	38
7. Chemische Reaktionen	48
8. Chemisches Gleichgewicht	54
9. Elemente und ihre Verbindungen	67
10. Säure-Base-Reaktionen	84
11. Redox-Reaktionen	98
12. Organische Chemie	107
13. Naturstoffe	117

1. Atombau

Elementarteilchen

Bereits im 19. Jahrhundert verdichteten sich die Vermutungen, ein Atom sei nicht das kleinste, unteilbare Teilchen, sondern bestehe vielmehr selbst aus noch kleineren Bestandteilen. So zeigte J. J. Thomson, dass bei Anlegen eines elektrischen Feldes in einer evakuierten Kathodenstrahlröhre Strahlung entsteht. Bei Untersuchungen dieses Phänomens kam er zu dem Ergebnis, dass es sich bei diesen Kathodenstrahlen um einen Fluss negativer Teilchen handeln müsse, die folglich zur positiven Anode beschleunigt würden (dieses Prinzip macht man sich beispielsweise bei Fernsehbildern zu Nutze). Des Weiteren stellte er Überlegungen zum räumlichen



Aufbau eines Atoms auf und machte den Vorschlag des sogenannten „Rosinenkuchenmodells“, bei dem das Atom aus einer einheitlichen positiven Materiekugel bestehe, in die die negativen Elektronen eingebettet sind.

Abbildung - schematische Darstellung des Rosinenkuchenmodells (Thomson) sowie des Rutherford'schen Streuversuchs

1910 sollte sich aber das Modell als falsch erweisen, nachdem der Physiker Ernest Rutherford dieses durch den berühmten Streuversuch widerlegt hatte. In diesem Versuch untersuchte er die Streuwinkel unter denen α -Teilchen (= positive Teilchen) abgelenkt werden, wenn sie auf eine, wenige Atomlagen dicke Goldfolie treffen. Die erhaltenen Ergebnisse waren unerwartet, da neben dem Großteil der α -Teilchen, die die Folie ungehindert durchquerten, ein kleiner Prozentsatz dieser Teilchen existierte, die unter großen Winkeln gebeugt und sogar solche, die komplett reflektiert wurden. Diese Tatsache widersprach völlig dem von Thomson postulierten Modell und so wurde die Idee eines kompakten positiven Atomkerns (= *nucleus*) geboren, um den sich in einer fast leeren Atomhülle Elektronen bewegen. Nachfolgende experimentelle Untersuchungen haben zu Entdeckungen geführt, dass sich neben den Protonen (positive Teilchen) auch noch Neutronen (neutrale Teilchen) im Atomkern befinden. Mittlerweile ist Dank der Möglichkeiten der Quantenmechanik die Liste an elementaren Teilchen im Atomkern bedeutend gestiegen. So weiß man heute unter anderem bereits, dass die 2 Bausteine – Protonen und Neutronen – wiederum aus kleineren Bestandteilen, den Quarks, aufgebaut sind.

Im Allgemeinen beschränkt man sich jedoch auf die 3 Hauptbestandteile (Proton, Neutron und Elektron), die uns ermöglichen das chemische Verhalten (Bindungsbildung, Molekülaufbau, etc.) der Atome zu beschreiben:

Neutronen verhalten sich elektrisch neutral, das heißt sie haben keine Ladung. Elektronen haben im Vergleich zu Protonen und Neutronen eine sehr niedrige Masse und leisten deshalb einen vernachlässigbar geringen Beitrag zur Gesamtmasse eines Atoms bei. Jedes Atom besitzt gleich viele Elektronen wie Protonen und ist daher elektrisch neutral. Anders Ionen, die je nach ihrer Ladung eine höhere bzw. niedrigere Elektronen- als Protonenzahl besitzen.

Bezeichnung	Elektrische Ladung	Masse [kg]
Proton	positiv (1+)	$1,672 \cdot 10^{-27}$
Elektron	negativ (1-)	$9,109 \cdot 10^{-31}$
Neutron	neutral	$1,674 \cdot 10^{-27}$

In der nachfolgenden Abbildung ist der Aufbau eines Atoms mit seinen zuvor besprochenen wichtigsten Atombausteinen, den Protonen und Neutronen im Atomkern sowie den Elektronen in der Hülle angedeutet.

Diese jedoch bestehen wiederum aus kleineren Teilchen, wie man der Abbildung entnehmen kann. Tatsächlich gibt es eine Vielzahl von weiteren Bausteinen (Elementarteilchen) aus denen unsere Materie besteht. In Zeiten von Teilchenbeschleunigern, wie dem Large Hadron Collider des CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire) ist es Physikern gelungen den Beweis für kleinste Materieteilchen, kleiner als Protonen, Neutronen und Elektronen, zu liefern. Diese Teilchen werden im sogenannten Standardmodell zusammengefasst, welches die 4 fundamentalen Kräfte (schwache und starke Kernkraft, elektromagnetische Kraft und die gravitations Kraft) vereint. Durch die gegenwärtige Entdeckung des Higgs Bosons ist es wahrscheinlich auch gelungen das Teilchen zu finden, welches die Masse der Materie bestimmt, und könnte das Standardmodell endlich vervollständigen. In der nachfolgenden Abbildung sind vollständigkeithalber alle bekannten Elementarteilchen des Standardmodells angeführt um eine Vorstellung der Komplexität und Vielfalt unserer Materie zu verleihen.

Atomkern

Man stelle sich ein großes Fußballstadion vor und dazu einen Grashalm der im Mittelpunkt des Spielfeldes liegt. Dabei ist das Stadion die Atomhülle und der winzige Halm der Atomkern. Um diesen unglaublichen Größenunterschied in Zahlen darzustellen: Mit einer Länge von 10-14 m misst der Atomkern ein Hunderttausendstel des Durchmessers der Atomhülle. Seine Masse nimmt jedoch 99,9 % der Gesamtmasse des Atoms ein! Folglich weist dieser auch eine unvorstellbar hohe Dichte auf. (Eine Streichholzschachtel, die mit einem Material solcher Dichte gefüllt wäre, hätte ein Gewicht von 2,5 Mrd. Tonnen).

Der Atomkern ist aus Protonen und Neutronen zusammengesetzt. Bedenkt man die Tatsache, dass sich gleichartige elektrische Ladungen abstoßen, scheint es

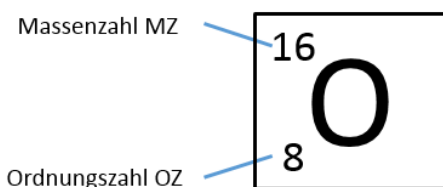
verwunderlich, dass die positiv geladenen Protonen auf so einen kleinen Raum verdichtet sind. Möglich macht es die starke Kernkraft – eine der vier fundamentalen Kräfte – die diese so zusammenhält. Die berühmte, von Albert Einstein aufgestellte Gleichung der $E=m \cdot c^2$ (Energie-Masse Äquivalenz) beschreibt genau diese Kraft. Sie hat sich gleichzeitig als Fluch und Segen für die Menschheit herausgestellt: Kontrolliert freigesetzt löst sie unseren Strom- und Energiehunger. Hiroshima, Fukushima und weitere Vorfälle zeigen jedoch, dass sie uns schnell zum Verhängnis werden kann, wenn sie außer Kontrolle gerät, oder gerade absichtlich so eingesetzt wird.

Neutronen sind der zweite elementare Bestandteil des Atomkerns und werden wie auch die Protonen zu den Nukleonen gezählt.

Für die Beschreibung des Kerns sind zwei Kennzahlen von großer Bedeutung: Einerseits die Massenzahl, die die Gesamtmenge an Protonen und Neutronen im Atom bezeichnet, sowie andererseits die Kernladungszahl, die Auskunft über die Anzahl der Protonen gibt. Atome, die die gleiche Anzahl an Protonen enthalten aber sich in der Zahl der Neutronen unterscheiden, werden Isotope genannt. Ein Beispiel dafür ist das Deuterium ($2H$), welches ein Neutron mehr enthält als das Wasserstoffatom ($1H$).

Die Kernladungszahl gibt die Ladung des Atomkerns an und gibt daher die Anzahl der Protonen an.

Die Massenzahl gibt die Anzahl der Nukleonen - also Protonen und Neutronen - im Kern an. Sie ist repräsentativ für die Masse des gesamten Atoms, da fast die gesamte Masse im Kern konzentriert ist.



Nachfolgend soll anhand des Sauerstoffatoms die Schreibweise der Massen- und Kernladungszahl näher gebracht werden.

In der Medizin spielen die Kenntnisse über den Atomkern vor allem bei der Magnetresonanztomografie (MRT) zur Darstellung und Struktur von Gewebe und Organen eine wichtige Rolle.

Elektronenhülle

Nachdem durch die Experimente von Rutherford bewiesen worden war, dass die negativ geladenen Elektronen locker in der Atomhülle verteilt sind, blieben trotzdem einige Fragen zu diesen Teilchen offen. Wo sind sie um den Kern anzufinden und wie kann man deren Aufenthaltsort bestimmen? Zunächst war unter den Wissenschaftlern die Auffassung verbreitet, dass das Atom aus einem „mikroskopischen Sonnensystem“ bestünde, in dem die Elektronen den Atomkern

umkreisen. Der dänische Physiker Niels Bohr legte eine Überlegung vor, die er mit dem Linienspektrum eines Wasserstoffatoms begründete: Wird ein Atom angeregt, gibt es diese Energie später in Form von Strahlung (Licht) ab. Sichtbares Licht kann mittels eines Prismas in seine Einzelbestandteile aufgeteilt werden, sein sogenanntes kontinuierliches Spektrum (z. Bsp.: Regenbogen). Im Falle des Wasserstoffatoms handelt es sich dabei aber um ein Linienspektrum, welches als solches nur Strahlung weniger, bestimmter Wellenlängen enthält.

Um dieses Linienspektrum zu erklären, stellte Bohr die Hypothese auf, dass sich Elektronen in Umlaufbahnen um den Kern bewegen sollten. Die physikalische Gesetzmäßigkeit, dass bewegte Objekte Energie abgeben und somit die negativ geladenen Elektronen irgendwann aufgrund der Anziehung des positiv geladenen Kerns in diesen stürzen müssten, versuchte er damit zu erklären, dass in solch kleinen Systemen die klassische Physik nicht mehr gelte. Er stützte sein Modell auf 3 Postulate:

- *Elektronen können sich im Wasserstoffatom nur auf Umlaufbahnen mit bestimmten Radien bewegen, die bestimmten festgelegten Energien entsprechen.*
- *Ein Elektron auf einer Umlaufbahn hat eine bestimmte Energie und befindet sich in einem „erlaubten“ Zustand. So ein Elektron strahlt keine Energie ab und fällt daher nicht spiralförmig in den Kern.*
- *Energie wird von einem Elektron nur emittiert und absorbiert, wenn dieses von einem erlaubten in einen anderen erlaubten Zustand wechselt. Man spricht von gequantelter Energie, die als Photon abgegeben wird.*

Nach außen hin ist ein Atom elektrisch neutral, das heißt es gibt genau so viele positiv geladene Protonen im Atomkern wie negativ geladene Elektronen in den Elektronenschalen. Die Elektronenzustände unterscheiden sich vor allem in ihrer Energie und werden Schalen genannt. Die Schalen werden von der innersten Schale (dies ist die Schale die dem Kern am nächsten ist) nach außen durchnummeriert und mit der sog. Hauptquantenzahl n ($n = 1, 2, 3, 4, \dots$) oder großen Buchstaben gekennzeichnet (K, L, M, N, ...). Dabei gilt, dass in jeder Schale max. $2 \cdot n^2$ Elektronen Platz finden, wie auch in Tab. 2 zu sehen ist

Hauptquantenzahl n	Bezeichnung der Schale	max. Elektronenanzahl
1	K	2
2	L	8
3	M	18
4	N	32
5	O	50

Wichtig ist

zu bedenken, dass die Regel der Schalenbesetzung mit Elektronen $2n^2$ lediglich die MAXIMALE Elektronenzahl, die eine Schale fassen kann definiert, aber keine Information darüber gibt in welcher Reihenfolge die Schalen besetzt werden! Zur

vollständigen Beschreibung der Elektronenzustände und damit der Schalenbesetzung, werden noch andere Quantenzahlen benötigt (Nebenquantenzahl, Spinquantenzahl und magnetische Quantenzahl). Eine genaue Erläuterung der Elektronenbesetzung gibt das Kapitel "Schalen".

Die Zeilen des Periodensystems (PSE) kategorisieren Elemente nach ihrer Hauptquantenzahl bzw. ihrer Schale und werden Perioden genannt. Die Zeilen werden somit im PSE von oben nach unten mit aufsteigender Hauptquantenzahl nummeriert.

Heute weiß man, dass das Bohrsche Atommodell tatsächlich nur eine idealisierte Vorstellung ist. Wegen seiner guten Anschaulichkeit wird es aber trotzdem gerne verwendet.

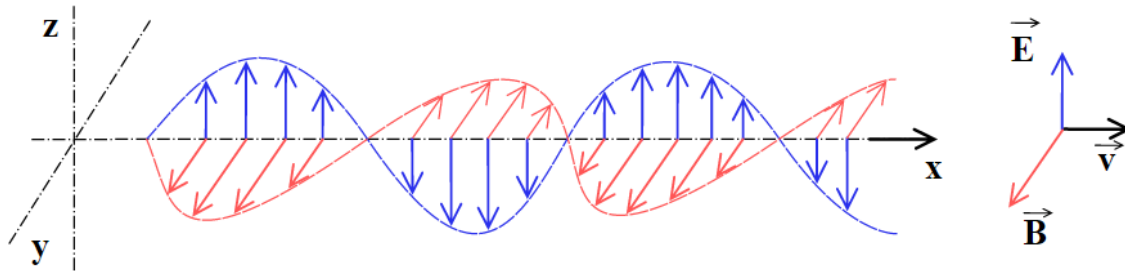
Tatsächlich herrscht in solch kleinen Systemen, wie es das Atom selbst ist, die Welt der Quantenmechanik, die sich komplett anders verhält als die klassische Physik. In diesem abstrakten System können Elektronen nur mittels komplizierter, mathematischer Funktionen über Aufenthaltswahrscheinlichkeiten (Schrödingergleichung) lokalisiert werden. Diese Funktionen werden Orbitale genannt, die als Aufenthaltsräume der Elektronen verstanden werden.

Elektronen spielen eine überaus wichtige Rolle zur Beschreibung von chemischen sowie physikalischen Eigenschaften von Atomen (magnetische, elektrische,...) und sind durch Wechselwirkung mit anderen Elektronen für chemische Bindungen zuständig.

2. Mikrokosmos

Licht/elektromagnetische Strahlung

Ganz allgemein wird elektromagnetische Strahlung als Welle beschrieben, die aus elektrischen (blau) und magnetischen (rot) Feldern bestehen. Diese stehen senkrecht aufeinander (k wird hierbei als Vektor der Ausbreitungsrichtung bezeichnet).



Elektromagnetische Wellen sind sogenannte Transversalwellen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass deren Schwingungsrichtung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung verläuft. (Im Gegensatz dazu Nicht-EM-Wellen, bei denen die beiden Richtungen parallel zueinander stehen, wie es etwa Schallwellen sind.)

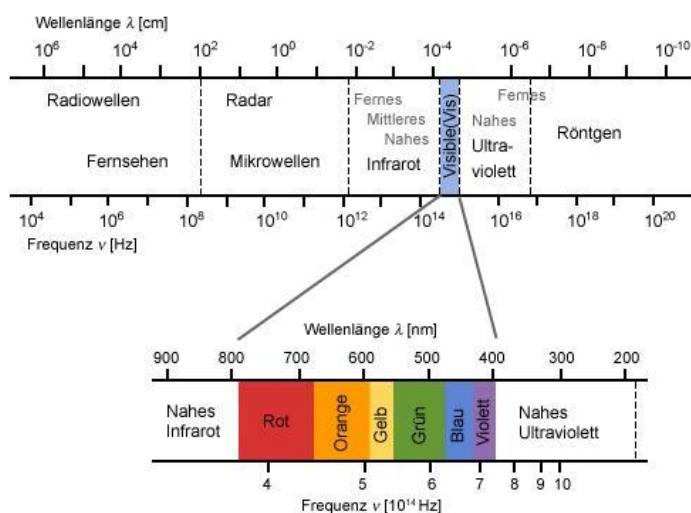
Jede Art elektromagnetischer Strahlung hat eine bestimmte Energie, die über die Frequenz (f oder auch ν , in s^{-1} bzw. Hz) ausgedrückt und in Abhängigkeit von ihrer Wellenlänge (λ , kleinster Abstand zweier Punkte gleicher Phase einer Welle) formuliert werden kann:

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

f ... Frequenz [s^{-1}]
 c ... Lichtgeschwindigkeit [m/s]
 λ ... Wellenlänge [m]

Das „c“ beschreibt dabei die Geschwindigkeit mit der sich die Welle fortbewegt. Im Gegensatz zu Materiewellen, wie etwa Druckwellen oder Schallwellen, brauchen elektromagnetische Wellen kein Ausbreitungsmedium (z.B.: Wasser für Wasserwellen) und

bewegen sich immer mit Lichtgeschwindigkeit ($=c$ für „celeritas“, bezogen auf Vakuum).



Man sieht also, dass die elektromagnetische Strahlung durch ihre Wellenlänge definiert wird. Der wahrscheinlich bekannteste, aber sicher allgegenwärtigste Vertreter ist das Licht. Durch das berühmte Michelson Morley Experiment wurde bestätigt, dass sich Licht mit einer Geschwindigkeit von... $c = 3 \cdot 10^8$ m/s

10^8 m/s ...im Vakuum bewegt und durch die Theorien Einsteins wurde die Konstanz der Lichtgeschwindigkeit“) postuliert. Der Wellenlängenbereich des für uns Menschen sichtbaren Lichts reicht von 380 -780 nm, Bestimmte Wellenlängen entsprechen dabei bestimmten für das menschliche Auge erkennbaren Farben.

In der folgenden Abbildung kann man die Einteilung des elektromagnetischen Spektrums in die verschiedenen Strahlungsarten erkennen. Man kann erkennen, dass das sichtbare Licht in Wahrheit nur einen sehr schmalen Bereich des elektromagnetischen Spektrums ausmacht.

Welle/Teilchen Dualismus

Um winzige Objekte wie Teilchen und Wellen beschreiben zu können, muss man sich von der klassischen Physik verabschieden und sich der Quantenmechanik widmen. Man sei schon mal vorgewarnt: In dieser Welt ist alles nicht so, wie es scheint. Sogar ein bekannter Nobelpreisträger, Richard Feynmann, musste wohl oder übel zugeben: „Wer meint die Quantenmechanik verstanden zu haben, der hat sie nicht verstanden!“.

Diese Welt in der die Kausalität (Ursache und Wirkung Prinzip) offenbar nicht gilt, kann sehr gut mit dem Problem des Welle/Teilchen Dualismus erklärt werden: Eines der wichtigsten - und in der Physik wahrscheinlich auch das berühmteste Experiment – ist der sogenannte Doppelspaltversuch. Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau dieses Experimentes.

Im ersten Schritt werden Teilchen (Partikel) durch den Doppelspalt geschossen und man erhält – wie man es für Teilchen erwartet – eine Verteilung am Detektor (Wand), wie sie im oberen Teil des Bilds zu sehen ist. Als nächstes wird eine Welle durchgeschickt und man erhält das typische Interferenzmuster am Bildschirm. Dieses entsteht durch Verstärkung (konstruktive Interferenz), sowie durch Auslöschung (destruktive Interferenz) der überlagerten Wellen. Zuletzt werden Elektronen – also Teilchen – durch den Doppelspalt geschossen und es ist wie im ersten Schritt beobachtet eine Verteilung auf der Wand zu erwarten. Zu Aller Verwunderung ist aber ein Interferenzmuster zu sehen! Ein Teilchen zeigt also Welleneigenschaften!

Um diesem unverständlichen Phänomen auf die Schliche zu kommen, beobachtete man die Elektronen genau zu dem Zeitpunkt, an dem sie am Doppelspalt ankamen. Verblüffen Weise verhielten sich nun die Elektronen wie Teilchen und hinterließen das typische Muster an der Wand. Aus diesem Experiment wurden folgende Schlüsse gezogen:

Objekte aus der Quantenmechanik können sich sowohl wie ein Teilchen, als auch eine Welle verhalten. Je nach durchgeführtem Experiment kann entweder das eine oder das andere auftreten

Für das Doppelspaltexperiment gilt: Nur durch das blanke „Hinschauen“ wird ein Ereignis komplett verändert. Wie ist aber diese Aussage zu verstehen und was passiert physikalisch dabei? Betrachten wir zunächst ein Doppelspaltexperiment derselben Anordnung, mit dem Unterschied, dass wir dessen Maßstab vergrößern. Das soll heißen, dass unser Objekt, welches wir durch den Doppelspalt schicken eine "alltägliche" Größenordnung - etwa eines Fußballs - einnimmt. Wir beobachten wieder den Zeitpunkt in dem das Objekt - also der

Ball - den Doppelspalt passiert. Um den Ball in dem Moment zu sehen müssen wir also bekanntermaßen einen Lichtstrahl einer Wellenlänge die in der Größenordnung des Balles oder kleiner ist (im Alltag also sichtbares Licht) auf den Ball schicken, die schließlich von diesem reflektiert wird und beispielsweise in unser Auge fällt. Dabei ist zu bedenken, dass mit kleiner werdender Wellenlänge die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung (hier das Licht) und damit die Energie der Strahlung steigt (siehe Kapitel: Elektromagnetische Strahlung). Diese Gesetzmäßigkeit ist grundlegend zum Verständnis des Verhaltens quantenmechanischer Objekte im Doppelspaltexperiment: Denn auch im Fall der

Beobachtung des Elektrons zum Zeitpunkt des Passierens des Doppelspalts, muss Strahlung der Größenordnung des Elektrons (etwa Röntgenstrahlung) verwendet werden. Das bedeutet, dass Strahlung sehr hoher Energie (sehr kleine Wellenlänge) angewendet werden muss um das Teilchen zu detektieren. Wegen dieser hohen Energie und des kleinen Gewichts der Teilchen wird ein hoher Impuls auf das Elektron übertragen und verändert somit das Verhalten des Elektrons grundlegend. Dies führt nun zum Beobachteten Effekt (weitere Ausführungen und Erklärungen des Phänomens wurden in der sogenannten Kopenhagener Deutung formuliert).

Unschärferelation

Die vom deutschen Physiker Werner Heisenberg formulierte Unschärferelation sagt aus, dass sich aus dem Welle-Teilchen Dualismus der Materie eine fundamentale und absolute Begrenzung dafür ergibt, wie exakt der Ort und der Impuls eines sehr kleinen (subatomaren) Objekts gleichzeitig bekannt sein kann. Mathematisch ausgedrückt stellt sich die Beziehung wie folgt dar:

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq \frac{h}{4\pi}$$

h ... Plancksches Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34}$) [J·s]

Δx ... Unschärfe des Aufenthaltsorts [m]

Δmv ... Unschärfe des Impulses [$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

Das heißt also: Während man in der klassischen Physik den Ort, die Geschwindigkeit und die Bewegungsrichtung eines Objektes mit Hilfe der dort gültigen Gleichungen problemlos bestimmen kann, ist dies in quantenmechanischen Systemen nicht so. Dort kann man noch so genau messen, es bleibt dennoch bei allen Berechnungen eine gewisse „Unschärfe“. Diese ist mindestens so groß wie das Planck'sche Wirkungsquantum $h/2\pi$.

Mit dieser Erklärung lässt sich auch das vorher beschriebene verblüffende Phänomen des Elektrons erklären, dass sich bei Beobachtung plötzlich wie ein Teilchen verhält: Wenn der Ort eines Elektrons durch optische Beobachtung bestimmt werden soll, so kann das Teilchen beleuchtet werden, damit mindestens eins der einfallenden Lichtquanten in das Messinstrument (z.B.: Auge) gestreut wird. Einerseits ist die Ungenauigkeit Δx des Ortes dabei abhängig von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes. Andererseits wirkt die Ablenkung des Lichtquants wie ein Stoß auf das Teilchen, wodurch der Impuls des Körpers

eine Unbestimmtheit von Δmv erfährt (Comptonstreuung). Dieser Eingriff, das simple Beobachten, verursacht also das teilchenartige Verhalten des Elektrons.

Es ist nicht schwer ersichtlich, dass solche geringen Unschärfen in unserem Alltagsleben keine Bedeutung spielen. Allerdings auf ein mikroskopisches System, wie zum Beispiel auf ein Wasserstoffatom, angewendet, kann man leicht berechnen, dass etwa die Ortsunschärfe (Δx) des einen darin enthaltenen Elektrons größer ist, als die Dimension des Atoms selber. Daraus folgt, dass wir de facto keine Vorstellung davon haben, an welcher Stelle sich das Elektron im Atom befindet.

3. Gasgesetze

Boyle-Marriotte Gesetz

Bereits zu den Anfängen der Gasforschung wusste man, dass die sehr leicht zu messenden Zustandsgrößen („Eigenschaften“) der Gase, nämlich Temperatur, Druck und Volumen, in einer gewissen Beziehung zueinander stehen. Die ersten durchschlagenden Erkenntnisse zu diesem Thema erlangte der britische Chemiker Robert Boyle (1627-1691). Als Grundlage seiner Experimente diente der Gedanke eines Wetterballons, der sich beim Aufsteigen ausdehnt, wenn der auf ihn ausgeübte Außendruck in der Atmosphäre geringer wird. Auf Grundlage dieser Beobachtungen untersuchte er als erster die Beziehung zwischen dem Gasdruck und seinem Volumen. Zur Durchführung seiner Gasexperimente benutzte Boyle eine J-förmige Röhre, in der hinter einer Quecksilbersäule Gas eines bekannten Volumens eingefangen war. Bei Zugabe von weiterem Quecksilber stellte er fest, dass einerseits dadurch der Druck der auf das Gas wirkte zunahm, andererseits dessen Volumen nun geringer wurde. Das zugeführte Quecksilber bewirkt demnach tatsächlich eine Verdichtung des Gases.

Das Boyle'sche Gesetz, das diese Beobachtung beschreibt, sagt, dass sich das Volumen einer gegebenen Menge Gas, das bei einer konstanten(!) Temperatur gehalten wird, umgekehrt proportional zum Druck verhält. Die mathematische Ausdrucksweise dieses Postulats lautet:

$$p \cdot V = \text{konstant}$$

In Worten ausgedrückt: Wenn man den Druck auf ein Gas erhöht, wird das Volumen, das das Gas einnimmt, kleiner. Verringert man den Druck auf das Gas, nimmt das Gas ein größeres Volumen ein.

Zum Volumen eines Gases ist unbedingt zu sagen, dass es IMMER das komplette Volumen des Gefäßes einnimmt, in dem es sich befindet.

Das Boyle'sche Gesetz bildet die essentielle Grundlage unseres Lebens, denn jedes Mal, wenn wir atmen, wenden wir es an. Beim Einatmen wird der Brustkorb ausgedehnt und das Zwerchfell nach unten bewegt. Somit werden die Lungen vergrößert und der Gasdruck im Inneren sinkt. Der Luftdruck presst so lange Luft in die Lungen, bis der Innendruck dem äußeren Luftdruck entspricht. Beim Ausatmen wird schließlich der Vorgang umgekehrt...

Gay-Lussac Gesetz

Anders als Boyle beschäftigte sich der französische Chemiker Josph Louis Gay-Lussac mit dem Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Volumen von Gasen. Um die

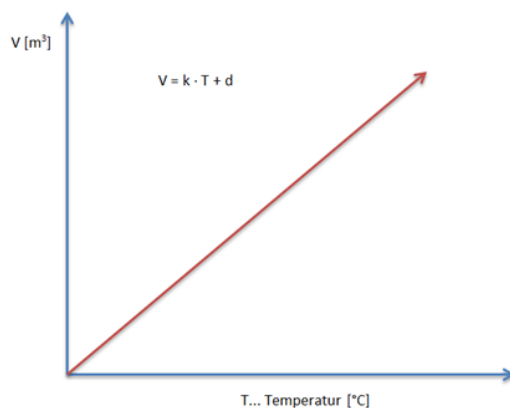
$$V_{p,n} \sim T \quad \text{und} \quad \frac{V_{p,n}}{T} = \text{konstant}$$

Temperatur bestimmen zu können, behalf er sich dabei mit einem

Quecksilberthermometer, das an zwei

Temperaturen kalibriert wurde, da man bereits annahm, dass sich Flüssigkeiten annähernd linear mit der Temperatur ausdehnen. Der Schmelzpunkt des Wassers wurde auf 0°C gesetzt, sowie dessen Siedepunkt auf 100°C festgelegt. Zusätzlich wurde der Druck während seiner Experimente konstant gehalten. Man spricht von einem isobaren Versuchsverlauf.

Als Versuchsanordnung diente ein simples Glasrohr, in dem Luft unter einem beweglichen Verschluss eingeschlossen war. Das Gefäß, sowie das Thermometer wurden in ein Wasserbad getaucht und die Geschehnisse beobachtet, während die Temperatur des Wassers variiert wurde: Wurde das Wasser – und somit auch die Luft im Glasgefäß – erhitzt, so war eine Vergrößerung des Volumens des Gases im Glasgefäß festzustellen. Der Verschluss wanderte nach oben. In weiterer Folge wiederholte er denselben Versuch mit anderen Gasen (Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff...) nach und konnte feststellen, dass Temperatur und Volumen – wie im ersten Versuch beobachtet – unabhängig vom eingesetzten Gas, denselben Gesetzmäßigkeiten gehorchen.



Gay-Lussac hatte damit bewiesen, dass sich das Volumen eines Gases, bei konstantem Druck (p) und Molmenge (n), linear mit der Temperatur ändert.

Diese Verhältnismäßigkeit kann über eine Geradengleichung in ihrer allgemeinen Form mathematisch dargestellt werden. Hierbei ist d der Ordinatenabschnitt und k entspricht der Steigung der Geraden.

Abbildung 4

$$T = T_{°C} + T_0$$

T... Temperatur in Kelvin [K]

T_{°C}... Temperatur auf der Celsiuskala [°C]

T₀... 273,15K entsprechend 0°C [K]

Beispiel:

Bei einer elektrolytischen Reaktion entstehen unter einer Temperatur von 20°C, 300cm³ eines Gases. Wie viel cm³ entstehen bei einer Temperatur von 100°C?

Rechenweg:

→ Umrechnung von 20°C auf Kelvin: $T_1 = T_{°C} + T_0 = 20 + 273,15 = 293,15K$

→ Umrechnung von 100°C auf Kelvin: $T_2 = T_{°C} + T_0 = 100 + 273,15 = 373,15K$

Einsetzen der errechneten Werte in die Gleichung:

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2}{T_1} = \frac{300 \text{ cm}^3 \cdot 373,15 \text{ K}}{293,15 \text{ K}} = 382 \text{ cm}^3$$

Ideale Gase, Gasgleichung

Der Mensch ist ständig und überall von Gasen umgeben. Sei es die frische Landbrise, oder der mit Abgasen angereicherte Städte-Smog, Luft ist unser lebenserhaltendes Gasgemisch.

Exkurs: Wie rechne ich zwischen Temperaturskalen um ?

Für uns Europäer ist damit besonders die Umrechnung von °C in Grad Kelvin gemeint. Eigentlich gibt es nur einen Aspekt zu beachten. Dieser soll in dem folgenden Beispiel veranschaulicht werden.

So wie der für uns Menschen notwendige Sauerstoff, kommen die meisten Gase in der Realität nicht in Reinformen (homogen), sondern als Vermischungen verschiedener Substanzen vor. Luft besteht im Allgemeinen aus den zwei überwiegenden Komponenten, dem Stickstoff (78,08 Vol%) und dem Sauerstoff (20,95 Vol%), einem geringen Anteil an Argon (Edelgas; 0,93 Vol%) und Kohlenstoffdioxid (0,4 Vol%), sowie anderen Gasen als Spurenelementen. Die wichtigsten Kenngrößen dieser Gase, nämlich Volumen, Temperatur und Druck in eine Beziehung zueinander bringen zu können ist eine komplizierte Angelegenheit. Da in der Realität die Gase in den Mischungen miteinander wechselwirken können (chemische Reaktion, Anziehung und Abstoßung, Änderungen der kinetischen Energie durch Stöße etc.) und sich das auf komplexe Weise auf die erwähnten Kenngrößen auswirkt, versucht man den diffizilen Sachverhalt durch Idealisierungen zu vereinfachen.

Dazu stellt man sich ein sogenanntes „ideales Gas“ vor welches durch folgende Eigenschaften und Rahmenbedingungen charakterisiert ist:

Die Atome und Moleküle des Gases sind vernachlässigbar klein, verglichen mit ihrem Abstand zueinander in der Gasphase

Die Gasteilchen üben keine Kräfte aufeinander aus und wechselwirken genauso nicht miteinander. Es kann allerdings zu Stößen kommen, wobei diese elastisch verlaufen (Austausch von Impuls und Energie). Per Definition gilt der Energieerhaltungssatz.

Alle Geschwindigkeitsrichtungen kommen in gleicher Häufigkeit vor.

Führt man dem Gas Energie (Erhitzen, Druck,...) zu, so ändert sich die kinetische Energie, daher die thermische Energie der Atome.

Die Geschwindigkeiten sind um die Maxwell-Verteilung, also um die mittlere Geschwindigkeit verteilt. Der Zustand eines solchen idealen Gases ist durch die bereits erwähnten Zustandsgrößen p , T und V eindeutig bestimmt. Davon sind nur zwei unabhängig wählbar, die Dritte ergibt sich aus dem idealen Gasgesetz. Die allgemeine Zustandsgleichung lautet

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

Diese kann über die folgenden Beziehungen hergeleitet werden:

- a) Boyle'sches Gesetz: $V \propto \frac{1}{p}$ (n, T konstant)
- b) Gay-Lussac Gesetz: $V \propto T$ (n, p konstant)
- c) Avogadro Gesetz: $V \propto n$ (p, T konstant)

Kombiniert man diese Beziehungen, erhält man...

$$V \propto \frac{n \cdot T}{p}$$

Wenn wir die Proportionalitätskonstante R nennen, folgt daraus die ideale Gasgleichung (in umgestellter Form)

$$V = R \cdot \left(\frac{n \cdot T}{p} \right)$$

Der Ausdruck R in der idealen Gasgleichung wird die Gaskonstante genannt. Der Wert und die Einheit hängen von den Einheiten von p, T und V ab. Die Temperatur in der Gasgleichung muss immer als absolute Temperatur ausgedrückt werden. Die Gasmenge, n, wird normalerweise in Mol ausgedrückt. Für Druck werden üblicher Weise Atmosphären (atm) (auch Pascal (Pa) oder bar) und für das Volumen Liter (l) (oder m³) verwendet.

Beispiel zur Angabe der Gaskonstanten (SI-Einheit):

$$R = 8,314 \frac{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Absolute Temperatur

Welche mikroskopischen Vorgänge bestimmen die Temperatur eines Körpers und wie ist diese denn überhaupt zu definieren? Mit diesen Fragen und mehr beschäftigt sich ein Teilgebiet der Physik bzw. der Chemie, das wir Thermodynamik nennen. Die Frage nach der physikalischen Definition der Temperatur scheint sehr naheliegend, da die Entscheidung, ob ein Körper „warm“ oder „kalt“ ist ein subjektives Empfinden darstellt und somit keinen absoluten Standpunkt bezeichnet. Ein gutes Beispiel dafür ist die uns geläufige Celsius-Skala, die einen willkürlich gewählten Punkt – nämlich den Schmelzpunkt von Wasser – als Ausgangspunkt des Systems enthält, aber die Temperatur im physikalischen Sinne nicht beschreibt und somit auch nicht unmittelbar auf andere Einheitensysteme (etwa das Fahrenheit-System) anwendbar ist.

Als gängige Mittel zur Bestimmung der Temperatur - im alltäglichen Sinn - haben sich einige Methoden durchgesetzt:

- Ausdehnungsthermometer (als Prinzip dient die Längen- oder Volumenänderung)
 - Flüssigkeitsthermometer (hauptsächlich Quecksilberthermometer)
 - Gasthermometer
 - Festkörperthermometer
 - Bimetallthermometer (Wärmeausdehnung unterschiedlicher Metalle)
 - Widerstandsthermometer (elektrischer Widerstand)
 - Thermoelement (Umwandlung von elektrischer Energie in Wärme und umgekehrt)
- Berührungsfreie Messung
 - Pyrometer (Wärmestrahlung als Messprinzip)

Um zu verstehen welche Informationen die Temperatur über Materie liefert, muss man sich mit der kinetischen Gastheorie beschäftigen. Im Grunde genommen basiert diese Theorie auf einem Modell, das Aussagen darüber macht, was mit den Gaspunkten passiert, wenn sich experimentelle Bedingungen, wie Temperatur und Druck ändern. Die kinetische

Gasttheorie wurde etwa über einen Zeitraum von 100 Jahren entwickelt und gipfelte darin, dass Rudolf Clausius eine vollständige und befriedigende Form der Theorie veröffentlichte.

Sie beinhaltet folgende essentielle Aussagen (hier werden nur die für dieses Kapitelbedeutenden Aussagen angeführt):

- Energie kann bei Kollisionen zwischen den [PP1] Gasteilchen übertragen werden, aber die durchschnittliche kinetische Energie der Moleküle ändert sich im Laufe der Zeit nicht (=elastisches Stoßverhalten)
- die durchschnittliche kinetische Energie der Moleküle ist proportional zur absoluten Temperatur. Bei gegebener Temperatur haben die Moleküle aller Gase die gleiche durchschnittliche kinetische Energie.

Das heißt also, dass die Temperatur in unmittelbarem Zusammenhang mit der kinetischen Energie der Teilchen steht. Die kinetische Energie ist ein Produkt aus Masse (m) und dem Quadrat der Geschwindigkeit (v) der Teilchen:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

Auf unser Alltagsleben übersetzt kann man also sagen: Wenn sich ein Gegenstand warm anfühlt, so bewegen sich die Teilchen [PP1] darin schnell in zufälligen Richtungen, und wenn der Gegenstand sich kalt anfühlt, so bewegen sich die Teilchen langsamer. Diese zufälligen Bewegungen geben unserem Körper das Gefühl von warm und kalt, und ein Thermometer zeigt diese Teilchenbewegungen als eine gewisse Anzahl von Grad an.

Die vorher erwähnte absolute Temperatur ist ein Maß für die durchschnittliche kinetische Energie der Teilchen eines Systems. Man kann deshalb sagen, dass zwei Körper gleicher Temperaturen die gleiche durchschnittliche kinetische Energien aufweisen. Das heißt allerdings nicht, dass sich alle Teilchen mit dieser mittleren Energie (Geschwindigkeit) bewegen, sondern es gibt immer Teilchen, die sich langsamer bewegen und solche, die sich schneller bewegen. Durch Kollisionen (Stöße) werden Energien übertragen, Teilchen abgebremst oder beschleunigt, da aber der Impuls erhalten bleibt, ändert sich die durchschnittliche Geschwindigkeit nicht. Die Anzahl (oder der Anteil) der Teilchen kann in Abhängigkeit ihrer Geschwindigkeit in ein X/Y-Diagramm aufgetragen werden. Man erhält

eine Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten zu einer definierten Temperatur.

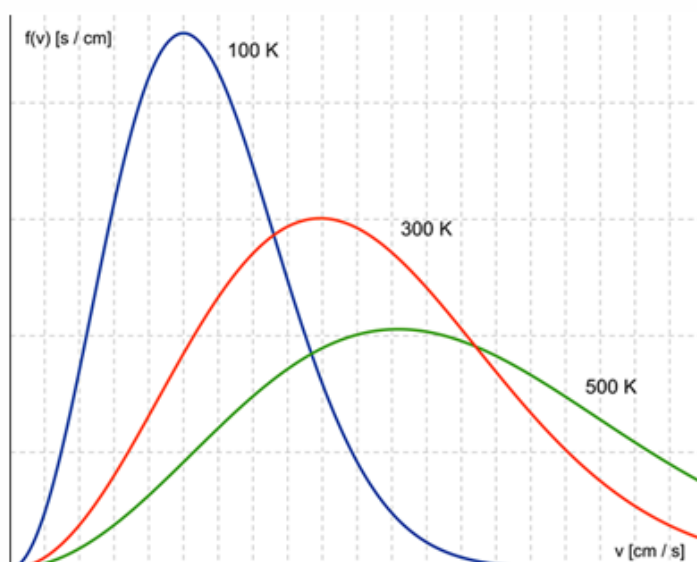


Abbildung 5

Um schließlich die Beziehung der Geschwindigkeit und der Temperatur auf einer Skala darstellen zu können hat man die absolute Temperaturskala

eingeführt, wobei eine Einheit in Kelvin, einer Einheit in Grad Celsius entspricht. Der Unterschied zwischen diesen Skalen ist die Lage des Nullpunkts: Während die Celsius –Skala einen frei definierten Ausgangspunkt hat (nämlich als Nullpunkt die Schmelztemperatur von Wasser), geht man in diesem neuen System von einem absoluten Nullpunkt aus.

Am absoluten Nullpunkt weisen die Teilchen keine Bewegung mehr auf, sie stehen still. „Absolut“ bedeutet, er kann nicht mehr unterschritten werden. Per Definition entspricht dieser Nullpunkt 0 Kelvin.

$$0 \text{ K} = -273,15 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Der absolute Nullpunkt kann alternativ auch über die statistische Definition der Entropie (S) eines Systems bei dieser Temperatur beschrieben werden.

$$S = k_B \cdot \ln 1$$

Vereinfacht gesagt ist die Entropie ein Maßstab für die „Unordnung“ eines Systems. Je wärmer (Temperatur) ein Körper ist, desto schneller und unstrukturierter bewegen sich seine Teilchen, sprich seine Entropie nimmt zu. Wird er allerdings abgekühlt, so werden diese Teilchen langsamer und beginnen sich immer mehr zu ordnen, bis sie den Zustand der geringsten Entropie (= 0) – nämlich den absoluten Nullpunkt – erreichen und die höchst mögliche Ordnung einnehmen (z.B.: perfekte Kristalle).

Die niedrigste in der Natur vorkommende, uns bekannte Temperatur ist die des Weltalls, die ungefähr 3 Kelvin (ca. -270 °C) entspricht. Sie gibt Aufschluss über die mit der Expansion des Universums einhergehende Abkühlung.

4. Aggregatzustände

Phasen

Wenn man Eiswürfel in ein Glas gefüllt mit Wasser gibt, beobachtet man immer dasselbe Geschehen: Die Eiswürfel schwimmen an der Oberfläche auf und bleiben zunächst als feste Einheit vorhanden. In der Thermodynamik spricht man von zwei sogenannten Phasen, die sich hier ausbilden.

Unter einer Phase ist ein System zu verstehen, welches in sich homogen ist (chemische Zusammensetzung) und sich in ihrem räumlichen Bereich durch bestimmte physikalische Zustandsgrößen (hier: Druck, Temperatur [PP1] oder Brechungsindex) von den anderen angrenzenden Phasen unterscheidet.

In diesem konkreten Fall beschreibt man die beiden im System vorherrschenden Aggregatzustände – nämlich die feste (Eis) und flüssige (Wasser) Phase. Es handelt sich hierbei um ein zweiphasiges Einkomponentensystem, genauer gesagt die Komponente „Wasser“ die in zwei Aggregatzuständen auftritt. Auch ein Mehrkomponentensystem kann in Phasen auftreten. Eine Flüssigkeit und der in ihr vorhandene, unlösliche Feststoff bilden beispielsweise so ein System (z.B.: Sand im Wasser). Aber auch Komponenten des gleichen Aggregatzustandes können in Phasen nebeneinander existieren: Im Allgemeinen bilden wässrige in organischen Lösungen ein Zweikomponenten-Zweiphasensystem. Im Alltag ist dieses Phänomen typischerweise am Esstisch zu beobachten, da beim Kochen bzw. auf den Gerichten meistens das Speiseöl mit der wasserhaltigen Nahrung in Kontakt kommt (z.B.: Öl und Wasser in der Pfanne; aufschwimmendes Öl auf der Suppe;...).

Ob eine Phase im festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand vorliegt, kann in erster Linie durch einen einfachen Zusammenhang ausgedrückt werden:

Der Zustand einer Substanz hängt weitgehend vom Gleichgewicht zwischen der kinetischen Energie der Teilchen und der Anziehungskraft zwischen diesen Teilchen ab.

Durch Anwendung der kinetischen Gastheorie, die besagt, dass sich die kinetische Energie der Teilchen proportional zur absoluten Temperatur verhält, können die oben genannten Zustände anschaulich erklärt werden. Vor allem deren Eigenschaften lassen sich dadurch einfach herleiten. Im Folgenden sind die drei Aggregatzustände – in Bezug auf die kinetische Gastheorie – und deren Charakteristika angeführt:

Gase – Sie bestehen aus einer Ansammlung voneinander weit entfernter Teilchen, die eine ständige chaotische Bewegung aufweisen. Unter großer Entfernung ist eine Distanz zu verstehen, die die durchschnittliche Anziehungskräfte zwischen den Teilchen vernachlässigbar klein werden lässt. Durch den Mangel an starken Anziehungskräften kann das Gas expandieren und nimmt somit stets den gesamten verfügbaren Raum ein. Wegen der großen Abstände zwischen den Teilchen sind Gase leicht komprimierbar (Anwendungen: Gasflaschen, Gasverflüssigung).

Flüssigkeiten – In ihnen sind die interpartikulären Anziehungskräfte stark genug, um die Teilchen dicht aneinander zu halten. Somit sind Flüssigkeiten wesentlich dichter und damit

weniger (fast nicht) komprimierbar als Gase. Im Gegensatz zu Gasen, haben Flüssigkeiten ein festes Volumen. Dieses bleibt immer konstant, nur die Form kann sich ändern: Die Flüssigkeit nimmt die Form ihres Behälters an, denn die Bewegung der Moleküle im flüssigen Zustand ist niedrig genug, damit diese durch die Anziehungskräfte in einem definierten Volumen zusammengehalten werden. Allerdings ist sie zu schnell, um eine Fixierung der Moleküle im Raum zu gewährleisten.

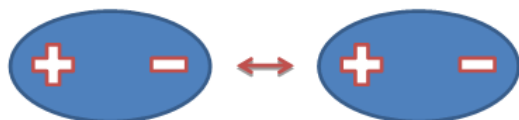
Feststoffe – In diesem Zustand sind die interpartikulären Anziehungskräfte besonders stark, um Moleküle dicht aneinander zu halten und eine örtliche Fixierung zu ermöglichen. So wie Flüssigkeiten, sind auch Festkörper schlecht zu komprimieren, da der Platz zwischen den einzelnen Teilchen zu gering ist. Häufig nehmen die Atome bzw. Moleküle innerhalb eines Festkörpers definierte Positionen ein, die durch ihre regelmäßige Abfolge ein bestimmtes Strukturmuster erzeugen. Solche Körper werden als kristallin bezeichnet (die kleinste, sich wiederholende Struktur wird als Elementarzelle des Gitters bezeichnet).

Wie bereits erwähnt, hängt der Aggregatzustand und damit die Art der Phase mit den intermolekularen Anziehungskräften zusammen. Wie können aber die Teilchen miteinander wechselwirken, um solche Kräfte entstehen zu lassen?

Es gibt drei verschiedene Formen der interpartikulären Anziehungskräfte, wobei diese in Flüssigkeiten und Festkörpern eine bedeutende Rolle einnehmen. In folgenden werden diese (sehr oberflächlich) kurz beschrieben:

Dipol – Kräfte

Diese Anziehungskräfte wirken zwischen Molekülen, die ein permanentes Dipolmoment

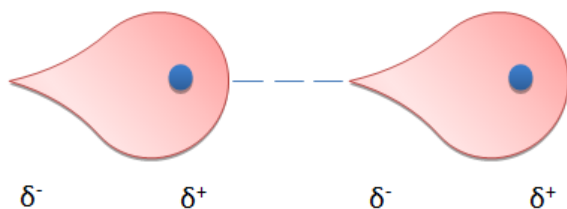


besitzen. Genauer gesagt, beruht die Anziehung auf dem Prinzip, dass sich entgegengesetzte Ladungen anziehen. Das heißt, dass sich entgegengesetzt geladene Pole anziehen, wenn nach außen hin neutrale, polare Moleküle sehr nahe

beieinander sind.

Dispersionskräfte (auch Londonkräfte oder van der Waals Wechselwirkung genannt)

Erklärt die Anziehung zwischen unpolaren Molekülen, die momentane, fluktuierende Dipole aufweisen. Diese momentanen Dipole sind auf die kurzzeitige Bewegung der Elektronenwolke eines Moleküls/Atoms zurückzuführen. Hierdurch wird ein Dipol induziert,



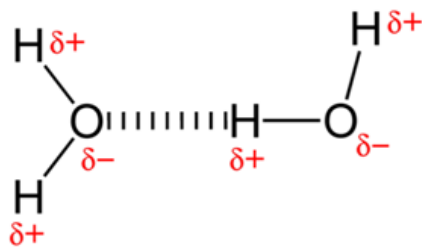
welcher auf sein Nachbar teilchen eine Änderung der Ladungsorientierung bewirkt (diese erfolgt synchron). Die Anziehungskräfte zwischen den induzierten Dipolen machen die Dispersionskräfte aus. Sie sind auch bei polaren

Molekülen wirksam! Das δ^+ bzw. δ^- steht hier für eine Teilladung, das bedeutet, dass sich die Elektronen in einer Bindung zu einem Bindungspartner stärker „hingezogen“ fühlen, nämlich zu dem mit der höheren Elektronegativität. Das sollte nicht mit einer echten

Ladungstrennung verwechselt werden, die positiv geladene Kationen und negativ geladene Anionen entstehen lässt.

Wasserstoff-Brücken

Bei dieser Bindungsform handelt es sich um eine Spezialform der Dipol-Dipol Wechselwirkung. Diese verhältnismäßig starken Kräfte treten bei wasserstoffhaltigen Verbindungen auf, wobei dieser an elektronegative Atome gebunden ist. Voraussetzung beim Bindungspartner ist eines oder mehrere freie Elektronenpaare. In der Regel handelt es



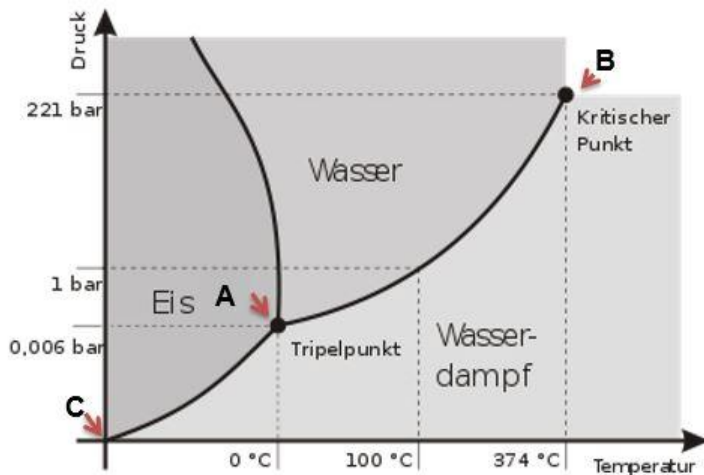
sich beim Partner um Sauerstoff- oder Schwefelatome. Durch die „ziehende“ Wirkung des elektronegativen Bindungspartners wird dem Wasserstoff, sowie der Bindung Elektronendichte entzogen und es bildet sich eine ungleiche Ladungsverteilung aus: Es wird ein positiver Ladungsanteil (bezeichnet als δ^+) am Wasserstoffatom induziert, welcher es Atomen mit negativer Ladungsdichte (δ^-) ermöglicht eine

Wasserstoff-Brückenbindung mit diesem einzugehen. Die sich hier ausbildenden Kräfte sind umso stärker, je größer der Ladungsunterschied der an der Bindung teilnehmenden Atome ausfällt. Im Vergleich zu den anderen zwei intermolekularen Anziehungskräften, sind Wasserstoff-Brückenbindungen stärker (üblicherweise $E = 4\text{--}25 \text{ kJ/mol}$). In chemischer und biologischer Hinsicht spielen sie eine grundlegende Rolle: Sie helfen zum Beispiel die stützende Funktion der Proteine in Haut (Kollagen), Haaren (Keratin) und Muskeln (Myosin) zu gewährleisten und bestimmen genauso die Struktur der DNA. Durch Wasserstoffbrückenbindungen und der räumlichen Anordnung der Moleküle ist auch die Anomalie des Wassers zu erklären[PP2]. Gäbe es keine Wasserstoffbrückenbindungen wäre nämlich Wasser bei Raumtemperatur gasförmig. Nur wegen dieser Anziehungskräfte bildet Wasser sogenannte Cluster aus, die den hohen Siedepunkt erklären. Diese Anziehungskräfte müssen nämlich überwunden werden um Wasser zu verdampfen. Wasser ist der einzige „Stoff“, der aus unserem Planeten in allen 3 Aggregatzuständen natürlich vorkommt!

Phasenübergänge

Stehen verschiedene Phasen miteinander in Wechselwirkung, so sind diese nur unter bestimmten Bedingungen stabil. Diese Bedingungen (meist Druck, Temperatur und Zusammensetzung) können in einem Phasendiagramm aufgetragen werden. Hier kann man schnell ablesen, wie viele und welche Phasen sich bei bestimmten Bedingungen stabil sind. Ein gutes und anschauliches Beispiel dafür ist das Phasendiagramm des Wassers, welches in der folgenden Abbildung dargestellt ist. Das richtige Lesen von Phasendiagrammen in der Chemie ist ein unentbehrliches Gut und hilft so manchen chemischen Sachverhalt besser verstehen zu können und ermöglicht oft ein vorrauschauendes Handeln.

Das Phasendiagramm des Wassers ist ein typisches Beispiel für ein dreiphasiges Einkomponentensystem. Das Diagramm ist eine zweidimensionale Grafik die den Zusammenhang zwischen Temperatur (x-Achse) und Druck (y-Achse) im Phasensystem erläutert. Es enthält drei wichtige Kurven, von denen jede die Temperatur- und Druckbedingungen repräsentiert, unter denen die verschiedenen Phasen im Gleichgewicht



nebeneinander vorliegen können. Der einzige Stoff, der im System existiert, ist der, dessen Phasendiagramm betrachtet wird. Der im Diagramm angeführte Druck ist entweder der auf das System ausgeübte Druck, oder der Druck, der vom Stoff selbst erzeugt wird. Die Kurven lassen sich wie folgt beschreiben:

Die Linie von A nach B beschreibt den Dampfdruck der Flüssigkeit.

Des Weiteren stellt sie das Gleichgewicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase dar. Der Punkt auf dieser Kurve, der 1 bar (1atm) beträgt ist der Normalsiedepunkt des Stoffes. Wie in der Abbildung angedeutet, endet diese Kurve beim kritischen Punkt, der bei der kritischen Temperatur, sowie beim kritischen Druck liegt. Über diesem Punkt ist nicht mehr zwischen flüssiger (Wasser) und gasförmiger (Wasserdampf) Phase zu unterscheiden.

Die Linie AC stellt den Dampfdruck des Festkörpers (Eis) dar, wenn er bei verschiedenen Temperaturen sublimiert (= Übergang von fest zu gasförmig). Damit Wasser sublimiert, muss sein Dampfdruck jedoch unter 0,006 bar liegen. Nahrungsmittel werden gefriergetrocknet, indem gefrorene Nahrung in eine Unterdruckkammer ($< 0,006$ bar) gelegt werden, so dass das Eis in ihnen sublimiert und sich an den kälteren Stellen abscheidet.

Die Linie von A bis D stellt den Schmelzpunkt des Festkörpers mit steigendem Druck dar. Diese Linie neigt sich normalerweise etwas nach rechts, wenn der Druck steigt, da für die meisten Substanzen die feste Form dichter als die flüssige Form ist. Nicht so beim System Wasser (genauso bei Bismut und Gallium), hier zeigt die Kurve nach links (= Anomalie des Wassers). Der Punkt bei 1 bar und 0°C stellt im Allgemeinen den normalen Schmelzpunkt dar. Die niedrigere Dichte von Eis im Vergleich zu seiner flüssigen Form hat eine grundlegende Auswirkung auf das Leben auf der Erde. Da das Eis schwimmt, deckt es die Oberfläche des Wassers ab, wenn beispielsweise ein See gefriert. Somit wird das darunterliegende Wasser isoliert. Wäre das Eis dichter als Wasser, würde es zu Boden sinken und der See würde ganz zufrieren. Das hätte katastrophale Auswirkungen auf die Seebewohner, denn die würden unter diesen Bedingungen nicht überleben können. Umgekehrt ist die Ausdehnung von Wasser beim Gefrieren ein Grund, warum es bei Frost zu Wasserrohrbrüchen kommt.

Der Punkt A, an dem sich die drei Kurven schneiden wird als Tripelpunkt bezeichnet. Hier stehen alle drei Phasen im Gleichgewicht und sind alle nebeneinander existent. Jeder andere Punkt auf den Kurven stellt ein Gleichgewicht zwischen zwei Phasen dar. Fällt ein Punkt weder auf eine Linie oder den Tripelpunkt, so ist in diesem Punkt nur eine Phase im System vorhanden. Man sagt, in diesem Zustand hat das System die meisten Freiheitsgrade. Damit ist gemeint, dass hier die größtmögliche Anzahl an Zustandsvariablen, unabhängig voneinander variieren können (z.B.: hier der Druck und die Temperatur). Der Zustand des

Systems ist durch eine von der Art des Systems abhängige Anzahl von Zustandsvariablen beschrieben, welches über die Gibbs-Phasenregel beschrieben wird:

$$F = K - P + 2$$

F... Anzahl der Freiheitsgrade im System

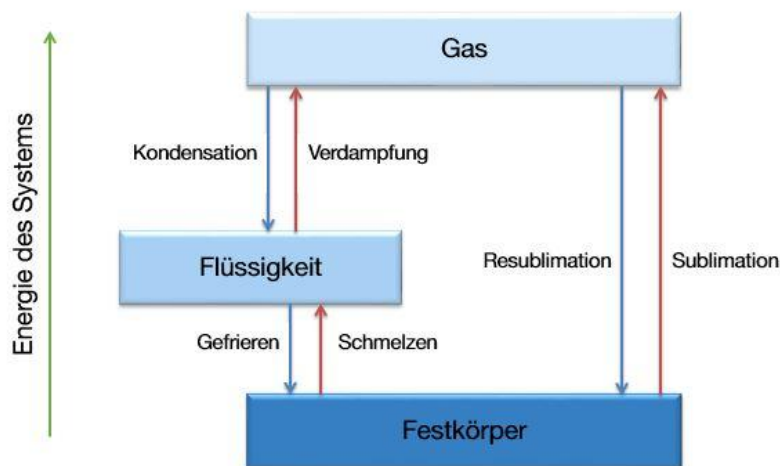
K... Anzahl der Komponenten im System

P... Anzahl der koexistenten Phasen im System

Wie man sieht, sind Phasendiagramme in der Chemie und Technik von großer Bedeutung, da man sich das Wissen über die Existenzbereiche der Phasen in vielen Bereichen zu Nutze macht.

An den Phasengrenzflächen kommt es ständig zu Phasenübertretungen von Molekülen der angrenzenden Phasen. Der Zustand dieser Grenzflächen im Druck/Temperatur Diagramm wird durch die beschriebenen Linien dargestellt. Diese Übertretungen erfolgen in beide Richtungen, sodass sich ein Phasengleichgewicht einstellt.

Wird dieses Gleichgewicht aus der Ruhe gebracht – hier durch Änderung der Temperatur bzw. des Drucks – so kann es zu Phasenübergängen kommen. Das bedeutet, dass bei diesen Zustandsänderungen ein Übergang von Aggregatzuständen stattfindet. In der folgenden Abbildung sind die möglichen Phasenübergänge und deren Bezeichnungen grafisch angeführt.



Diese angedeuteten Phasenübergänge werden immer von einer Änderung der Energie des Systems begleitet.

In der Abbildung ist gut zu sehen, dass die Energie des Systems für Festkörper den niedrigsten und für Gase den höchsten Wert

annehmen. Sehen wir uns diesen Vorgang der Energiezunahme einmal genauer an:

In einem Festkörper sind die Moleküle und Ionen an mehr oder weniger fixen Positionen dicht aneinander gepackt. Das bewirkt eine Minimierung der Energie des Systems. Wenn die Temperatur des Festkörpers steigt, Schwingen die Atome/Moleküle des Körpers um ihre Gleichgewichtslage in einer energiereichen Bewegung. Ist die Temperatur und damit die Energie der Komponenten hoch genug, fängt der Festkörper an zu schmelzen. Das hat zur Folge, dass die Baugruppen nun frei beweglich daliegen und somit ihr durchschnittlicher Abstand zueinander größer wird. Um diese Bewegungsfreiheit zu bewirken, muss Energie aufgewendet werden. Sie wird als Schmelzwärme oder auch Schmelzenthalpie bezeichnet

und üblicher Weise mit ΔH_{Schm} abgekürzt. Die Schmelzwärme von Eis beträgt beispielsweise 6,01 kJ/mol. Das Schmelzen wird als endothermer Vorgang bezeichnet.

Eine endotherme Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, dass für die notwendige Reaktion Energie, in Form von Wärme, aus der Umgebung zugeführt werden muss. Sie trägt ein positives Vorzeichen. Endotherme Vorgänge sind ständige Wegbegleiter im Alltag: Die Schmelzwärme des Eises kühlt die Flüssigkeit, in die es eingetaucht ist. Genauso wird durch das Verdunsten des Wassers auf unserer Haut Verdampfungswärme freigesetzt, die uns das Kältegefühl verleiht, wenn wir aus der Dusche, oder aus dem Schwimmbecken heraustreten.

Der geschmolzene Feststoff, der nun als Flüssigkeit vorliegt, wird weiter erwärmt. Dadurch steigen wie gehabt die Energien der Moleküle, was dazu führt, dass die Konzentration der übergetretenen Gasmoleküle über der Flüssigkeit mit der Temperatur ansteigt. Dieser Konzentrationsanstieg bewirkt eine Erhöhung des Dampfdrucks in der Flüssigkeit. Nach weiterem Anstieg der Temperatur, entspricht der wirkende Dampfdruck dem externen Druck (meistens Atmosphären(Luft-)druck) und die Flüssigkeit beginnt zu sieden. Die Moleküle der Flüssigkeit gehen in den gasförmigen Zustand über. Die für diese Zustandsänderung benötigte Energie wird als Verdampfungswärme, oder Verdampfungsenthalpie bezeichnet. Sie wird mit ΔH_{Verd} abgekürzt. Für Wasser beträgt sie 40,7 kJ/mol. Das Verhältnis $\Delta H_{\text{Schm}} < \Delta H_{\text{Verd}}$ ist leicht einzusehen, da die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand komplett überwunden werden müssen, während beim Schmelzen viele dieser Wechselwirkungen noch bestehen bleiben.

Analog kann der Übergang eines Feststoffes in ein Gas (oder umgekehrt) von staten gehen, wobei hier Sublimationswärme bzw. Sublimationsenthalpie ΔH_{Subl} freigesetzt wird. Sie setzt sich aus Schmelzenthalpie ΔH_{Schm} und Verdampfungsenthalpie ΔH_{Verd} zusammen. Für Wasser beträgt sie somit rund 47 kJ/mol. Diese Art von Phasenübergang ist vor allem für die Nahrungsmittelindustrie von Bedeutung, da das Gefriertrocknen auf diesen Effekt aufbaut.

Wie man aus Abbildung 10 entnehmen kann, ist ein Übergang in umgekehrter Reihenfolge (Gas zu Flüssigkeit zu Feststoff) möglich. Der Unterschied liegt in der freigesetzten Übergangsenergie, die nun einen sogenannten exothermen Charakter hat.

Bei exothermen Reaktionen wird Energie, in Form von Wärme, an die Umgebung abgegeben. Sie tragen einen negativen Zahlenwert (z.B.: die Gefrierenthalpie von Wasser beträgt $\Delta H_{\text{Gefr}} = - 6,01 \text{ kJ/mol}$).

5. Periodensystem

Ordnungsprinzip

Die Entdeckung chemischer Elemente und die Erfindung des Periodensystems waren ein sehr langwieriges und aufwendiges Unterfangen. Zwar kannte man schon zu Frühzeiten einige Elemente, die in elementarer Form in der Natur vorkommen (z.B.: Gold), aber die meisten der heute bekannten Elemente blieben noch lange unerkannt. Das hat vor allem damit zu tun, dass die überwiegende Mehrheit der Elemente in Verbindungen vorkommt und sie somit schwer zu identifizieren waren. Ein ganz anderer Teil der Elemente, nämlich die Gruppe der radioaktiven, sowie instabilen Vertreter wurde erst im 20. Jahrhundert durch moderne Technologien entdeckt. Im frühen 19. Jahrhundert machten es neue chemische Technologien zur Isolation von Verbindungen einfacher diesen bisher „versteckten“ Elemente auf die Spur zu kommen. Als die Anzahl der neu entdeckten Elemente rapide zunahm, begannen sich einige Wissenschaftler Gedanken darüber zu machen, wie man diese Substanzen sinnvoll ordnen und klassifizieren könnte.

Es waren zwei Chemiker – Dimitri Mendeleev und Lothar Meyer – die schließlich die zündende Idee hatten. Sie schufen (vor allem Mendeleev) das Periodensystem in seiner grundlegenden Form. Zunächst wurde es nach dem Kriterium der Ähnlichkeit der Elemente hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften erstellt. Die beiden erkannten unterdessen auch, dass sich diese Eigenschaften immer wieder wiederholen, wenn man die Elemente nach ihrem Atomgewicht anordnet.

Erst der englische Physiker Henry Mosley erkannte im Jahre 1913, dass der Anstieg im Atomgewicht allgemein Hand in Hand mit der Erhöhung der Ordnungszahl verläuft. Zu diesem Schluss kam er, als er Elemente mit hochenergetischen Elektronen beschoss und erkannte, dass die durch den Beschuss der Atome emittierte Röntgenstrahlung eine elementspezifische Frequenz aufweist, die mit der Atommasse zunimmt. Er ordnete die Röntgenfrequenzen der Reihe nach so an, dass er jedem Element eine ganze Zahl, die sogenannte Ordnungszahl zuweisen konnte. Moseley identifizierte die Ordnungszahl richtigerweise als Zahl von Protonen im Kern und Zahl von Elektronen in der Atomhülle. Somit konnte er mehr Ordnung in das bis dahin etwas chaotisch erscheinende Periodensystem bringen und stellte ein neues Kriterium zur Anordnung der Elemente auf:

Das Periodensystem teilt die Elemente nach aufsteigender Ordnungszahl ein.

Elemente in derselben Spalte (= Gruppe, vertikal im PSE) im Periodensystem (Abk.: PSE) haben die gleiche Anzahl von Elektronen in ihren Valenzorbitalen. Die Ähnlichkeiten in den Valenzelektronenstrukturen führen zu den Ähnlichkeiten zwischen den Elementen derselben Gruppe. Die Unterschiede zwischen den Elementen einer Gruppe entstehen dadurch, dass sich ihre Valenzorbitale in verschiedenen Valenzschalen befinden.

Elemente in derselben Zeile (= Periode, horizontal im PSE) haben ihre äußersten Elektronen (Valenzelektronen) in derselben Valenzschale. Die Schalen werden aufsteigend mit den Buchstaben K, L, M, N, O, P und Q bezeichnet und werden nach der Besetzungsregel $2n^2$ mit Elektronen besetzt, wobei $n = 1$ (K) bis $n = 7$ (Q) gilt.

Die angedeuteten Ähnlichkeiten der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente in denselben Gruppen bzw. Perioden gelten fast ausnahmslos. Das geht sogar so weit, dass sich durch das ganze PSE ein Muster (oder eine Tendenz) der jeweiligen Eigenschaft zieht, sodass man das PSE ebenso danach einteilen kann. Diese strukturierenden Eigenschaften sollen im Folgenden kurz angeschnitten werden:

Effektive Kernladung

Viele Eigenschaften der Atome beruhen auf dem Durchschnittsabstand der äußeren Elektronen vom Kern und der effektiven Kernladung, die diese Elektronen erfahren. Die kernnahen Elektronen sind sehr effektiv bei der Abschirmung der äußeren Elektronen von der vollen Kernladung (diese übt wegen ihrer positiven Ladung eine Anziehung auf die Elektronen aus), während sich Elektronen der gleichen Schale untereinander wenig abschirmen. Kurz gesagt, steigt die effektive Kernladung, die Valenzelektronen erfahren, wenn wir uns von links nach rechts in einer Periode bewegen.

Ionen- und Atomradien

Atomradien nehmen zu, wenn wir uns in der Gruppe nach unten bewegen. Sie nehmen ab, wenn wir eine Periode (Zeile) im PSE von links nach rechts verfolgen. Für Ionen gilt: Spalten abwärts nehmen Ionen mit gleicher Ladung in ihrer Größe zu. Kationen (positiv geladen) sind dabei kleiner als ihr zugehöriges Atom, Anionen (negativ geladen) sind größer. Ausreißer dieses Trends sind Edelgase (8.Hauptgruppe), die einen größeren Atomradius haben als die der 7.Hauptgruppe der selben Periode. Das liegt daran, dass Atomradien in unterschiedlicher Weise gemessen und angegeben werden und genau da bilden die Edelgase eine Ausnahme

Ionisierungsenergie

Sie beschreibt die minimal aufzuwendende Energie, die nötig ist um aus einem Atom ein Elektron zu entfernen und somit ein Ion zu erzeugen. Es gilt die Prämisse, dass Elektronen, die weiter vom Kern entfernt sind, unter niedrigerem Energieaufwand (Ionisierungsenergie) zu entfernen sind als diejenigen, die sich nah am Kern befinden und eine höhere Anziehung erfahren. Folglich nehmen die ersten Ionisierungsenergien ab, wenn wir eine Spalte abwärts gehen und sie nehmen zu, wenn wir einer Zeile von links nach rechts folgen. (Die erste Ionisierungsenergie ist die Energie, die aufgewendet werden muss, um das erste Elektron aus der äußersten Schale eines Atoms zu entfernen. Atome können aber mitunter auch mehrere Elektronen abgeben, wenn sie mehr als ein Valenzelektron besitzen – zweite Ionisierungsenergie,...)

Elektronenaffinität

Beschreibt die Energieänderung durch das Hinzufügen eines Elektrons zu einem Atom unter Bildung eines Anions. Die höchsten Elektronenaffinitäten haben die Halogene. Im Allgemeinen werden Elektronenaffinitäten negativer (stärker), wenn wir uns von links nach rechts in einer Periode bewegen. Dies kann dadurch veranschaulicht werden, dass Atomradien innerhalb einer Periode von links nach rechts abnehmen und somit die Elektronen höhere Anziehungen durch den Kern erfahren.

Elektronegativität EN

Sie beschreibt die Fähigkeit eines Atoms in einer chemischen Bindung die Valenzelektronen an sich zu ziehen. Im Periodensystem steigt sie von links nach rechts und von unten nach oben an. Demnach wird sie also vor allem durch den Atomradius und die Kernladung beeinflusst, wobei eine hohe Kernladung durch Anziehung der Bindungselektronen die EN steigen lässt. Durch Kenntnis dieser Tendenzen lässt sich damit oft schon vorzeitig die Polarität einer chemischen Bindung abschätzen und somit deren Charakter bestimmen (ionisch, kovalent, ...). Das Element mit der höchsten Elektronegativität ist das Fluor. Da es sich bei der EN um eine Verhältniszahl handelt, ist klar, dass Edelgase keine EN haben. Sie gehen (nahezu) keine Bindungen ein und können daher auch nicht mit anderen Elementen verglichen werden.

Metall- und Nichtmetallcharakter

Die Elemente werden ganz grob in Metalle und Nichtmetalle eingeteilt. Dabei bildet die Hauptgruppendiagonale der Halbmethalle Bor (B), Silizium (Si), Arsen (As), Tellur und Astat (At) die Trennlinie zwischen diesen beiden Elementgruppen. Metalle stehen auf der linken Seite dieser Trennlinie und nehmen tendenziell in punkto Metallcharakter von oben nach unten zu, sowie von links nach rechts ab. Sie haben in der Regel wenige Außenelektronen und geben diese leicht an andere Elemente ab (und werden dabei positiv geladen). Nichtmetalle hingegen stehen rechts von dieser Diagonale, nehmen gerne Elektronen auf und tragen dann eine negative Ladung. Demzufolge haben sie überwiegend viele Außenelektronen. Der Nichtmetallcharakter nimmt im Periodensystem von links nach rechts zu, sowie von oben nach unten ab. Eine Ausnahme bilden die Edelgase, welche niedrige Elektronenaffinitäten aufweisen (positiver Wert) und somit einen niedrigeren NM-Charakter zeigen. Sie gelten dennoch aufgrund ihrer sonstigen Eigenschaften nicht als Metalle. Die Halogene haben tendenziell den höchsten NM-Charakter.

Ganz grob kann man die Gruppen im PSE mit folgenden Elementüberbegriffen beschreiben:

Edelgase – Sie stehen in der 8. Hauptgruppe am rechten Ende des PSE. Die Elemente dieser Gruppe bilden farblose, einatomige Gase, die chemisch sehr träge sind bzw. gar nicht reagieren.

Hauptgruppenelemente – Dieser Teil des PSE umfasst Metalle und Nichtmetalle, welche sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften grundlegend unterscheiden. Ihre chemischen Eigenschaften werden durch deren Valenzelektronen bestimmt.

Übergangsmetalle – Sie werden oft auch als Nebengruppenelemente bzw. Übergangselemente bezeichnet. Alle Elemente in diesen Gruppen sind Metalle.

Lanthanoide und Actinoide (seltene Erden) – Auch innere Übergangsmetalle genannt. Sie gehören zu der 6. bzw. zur 7. Periode und folgen den Elementen Lanthan und Actinium. Sie spielen hauptsächlich in der Halbleitertechnik und Elektronik (z.B.: Elektrodenmaterialien) eine wichtige Rolle.

Gruppen

Die (vertikalen) Spalten des Periodensystems werden Gruppen genannt. Die Elemente innerhalb einer Gruppe besitzen die gleiche Anzahl an Valenzelektronen. Dies ist der Grund dafür, dass die Elemente einer Gruppe sehr ähnliche chemische Eigenschaften besitzen, da über die Valenzelektronen die Bindungen und damit auch die Reaktivität vermittelt wird..

Innerhalb dieser Gruppen, aber auch innerhalb der Zeilen („Perioden) des Periodensystems kann man Tendenzen in den - im Kapitel 13 beschriebenen – Einteilungsmerkmalen ausmachen:

Effektive Kernladung – Sie nimmt, auf die Gruppen bezogen, von links nach rechts im PSE zu.

Ionen- und Atomradien – Innerhalb der Gruppe nimmt deren Radius nach unten hin zu (steigende Anzahl an Schalen). Nach rechts hin nimmt er ab.

Ionisierungsenergien – Für dieselbe Gruppe gilt: Je höher die Anzahl der Schalen, desto weniger Ionisierungsenergie wird benötigt um dem Atom ein Elektron zu entfernen.

Elektronenaffinität – Sie nimmt im PSE nach rechts hin zu.

Das Periodensystem wird ganz allgemein in Haupt (8)- und Nebengruppen (8) eingeteilt, wobei wir uns in diesem Kapitel auf die Hauptgruppen beschränken werden. Der Vollständigkeit halber, ist in der nachstehenden Tabelle eine Übersicht über die Gruppen des PSE und deren Bezeichnung angeführt.

IUPAC Bezeichnung	Gruppenname	Art der Gruppe
Gruppe	Alkalimetalle	1. Hauptgruppe
Gruppe	Erdalkalimetalle	2. Hauptgruppe
Gruppe	Scandiumgruppe	1.Nebengruppe
Gruppe	Titangruppe	2.Nebengruppe
Gruppe	Vanadium	3.Nebengruppe
Gruppe	Chrom	4.Nebengruppe
Gruppe	Mangan	5.Nebengruppe
Gruppe	Eisen	6.Nebengruppe
Gruppe	Kobalt	7.Nebengruppe
Gruppe	Nickel	8.Nebengruppe
Gruppe	Kupfer	9.Nebengruppe
Gruppe	Zinkgruppe	10.Nebengruppe
Gruppe	Borgruppe/Erdmetalle	3. Hauptgruppe
Gruppe	Kohlenstoffgruppe	4. Hauptgruppe

IUPAC Bezeichnung	Gruppenname	Art der Gruppe
Gruppe	Stickstoffgruppe	5. Hauptgruppe
Gruppe	Chalkogene (Sauerstoffgrp.)	6. Hauptgruppe
Gruppe	Halogene (Fluorgrp.)	7. Hauptgruppe
Gruppe	Edelgase (Heliumgruppe)	8. Hauptgruppe

1. Hauptgruppe –Alkalimetalle

Als Alkalimetalle werden die chemischen Elemente Lithium (Li), Natrium (Na), Kalium (K), Rubidium (Rb), Caesium (Cs) und Francium (Fr) aus der 1. Hauptgruppe des Periodensystems bezeichnet. Obwohl Wasserstoff in den meisten Darstellungen des Periodensystems in der ersten Hauptgruppe steht und zum Teil ähnliche chemische Eigenschaften wie die Alkalimetalle aufweist, kann er nicht zu diesen gezählt werden, da er unter Standardbedingungen weder fest ist, noch metallische Eigenschaften aufweist. Die Alkalimetalle sind, sehr reaktive Metalle, die in ihrer Valenzschale ein einzelnes Elektron besitzen.

Sie sind bekannt für ihre Entzündlichkeit an der Luft sowie ihre heftige Reaktion mit Wasser, weshalb sie meistens in Petroleum oder Paraffin (beide sind organische Lösungsmittel) aufbewahrt werden. Darüber hinaus sind sie relativ gute elektrische Leiter, haben eine geringe Dichte, sind weich und leicht verformbar.

Typische Verbindungen: mit Halogenen zum Beispiel NaCl (Kochsalz)

2. Hauptgruppe – Erdalkalimetalle

Der Name Erdalkalimetalle bezeichnet die Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems. Die Bezeichnung leitet sich von den beiden benachbarten Hauptgruppen, den Alkalimetallen und den Erdmetallen, ab. Ihr gehören die stabilen Elemente Beryllium (Be), Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr) und Barium (Ba) an. Das 6. Element der Gruppe, Radium (Ra), ist ein radioaktives Zwischenprodukt natürlicher Zerfallsreihen. Die Elemente dieser Gruppe sind – verglichen mit den Alkalimetallen – härter, haben eine höhere Dichte und einen höheren Schmelzpunkt. Sie besitzen aber ebenfalls eine relativ hohe Reaktivität gegenüber Nichtmetallen. Typischerweise sind sie in Verbindungen als ionische Substanzen anzufinden, da sie sehr leicht ihre beiden Valenzelektronen verlieren und 2-fach positiv geladene Kationen bilden. Sie zeigen unterschiedliche Flammenfärbungen (Barium=grün, Strontium=rot,...), deshalb können sie (wenn sie in ausreichenden Mengen vorliegen) meist über diese Methode qualitativ nachgewiesen werden. Aufgrund dieser Eigenschaft werden sie in Feuerwerkskörpern und für andere Arten von Lichteffekten eingesetzt.

Typische Verbindungen: CaO (Kalk), CaSO₄ (Gips), CaCO₃ (Außenskelett von Schalentieren), Grignard-Verbindungen (Reaktion)

3. Hauptgruppe – Borgruppe

Als Borgruppe bezeichnet man die 3. Hauptgruppe (nach neuer Nummerierung der IUPAC Gruppe 13) des Periodensystems. Sie enthält die Elemente Bor (B), Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In) und Thallium (Tl). Außer dem Halbmetall Bor, sind alle Elemente der Gruppe Vertreter der Metalle. Wegen seinen Eigenschaften als Halbmetall wird Bor vorwiegend als Dotiermaterial in der Halbleiterelektronik eingesetzt (z.B.: Dotierung von Solarzellen). Genauso aber wird Bor auch als homöopathisches Arzneimittel eingesetzt.

Typische Verbindungen: Al_2O_3 („Tonerde“, Bestandteil keramischer Stoffe wie z.B.: Bremscheiben, Keramikmesser,...), B_2O_3 (Borsäure), Borazon ($[\text{C1}]$ diamantähnliche Verbindung mit sehr großer Härte), Borcarbid (Schleifmittel)

4. Hauptgruppe – Kohlenstoffgruppe

Der Name Kohlenstoffgruppe (auch Kohlenstoff-Silicium-Gruppe) bezeichnet die 4. Hauptgruppe (nach neuer Numerierung der IUPAC Gruppe 14) des Periodensystems. Sie umfasst die Elemente Kohlenstoff (C), Silicium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn) und Blei (Pb). Kohlenstoff und Silicium sind die Elemente, die prozentuell am häufigsten auf der Erde zu finden sind. Im Gegensatz zu allen anderen Hauptgruppen weisen die Elemente der 4. Hauptgruppe weitgehend unterschiedliche Eigenschaften auf. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Gruppe aus einem Nichtmetall (C), zwei Halbmetallen (Si, Ge) sowie zwei Metallen (Sn, Pb) besteht. Daher sind die Anwendungsbereiche der Elemente dieser Gruppe denkbar vielfältig:

Kohlenstoff: fossile Rohstoffe (Kohle, Öl, Gas), Kunststoffe aller Art, Schmuck (Diamant), Bestandteil jedes Lebewesens. Da der Kohlenstoff mit seinen 4 Valenzelektronen (wie auch die anderen in dieser Gruppe) die Oktett Regel erfüllen kann, indem er 4 Elektronen aufnimmt ABER AUCH, indem er 4 Elektronen abgibt, findet man ihn in einer Vielzahl organischer und anorganischer Verbindungen. Er kann dadurch Oxidationszahlen von -4 bis +4 annehmen und diese Eigenschaft bildet die Grundlage für die beinahe unendliche Zahl an organischen Verbindungen, die unser Leben bestimmen.

Silicium und Germanium: Elektronik (Halbleiterindustrie, Solarzellen), Glas (Quarz), Telekommunikation (Glasfasern),

Zinn und Blei: Bronze (Kupfer-Zinn Legierung), Lötmaterial, Elektronik, Verpackungen (Weißblech-Dosen mit Zinn)

Typische Verbindungen: CO_2 („Abgas“), Polymere (Kunststoff), C (Diamantstruktur), Graphen C (neueste Forschung), SiO_2 (Quarzglas),...

5. Hauptgruppe – Stickstoffgruppe

Die 15. Gruppe des Periodensystems enthält die natürlich vorkommenden Elemente Stickstoff (N), Phosphor (P), Arsen (As), Antimon (Sb) und Bismut (Bi). Das äußerst instabile, in der Natur nicht vorkommende Transuran Ununpentium, das sechste Element der Gruppe, konnte bereits mehrmals künstlich hergestellt werden. Stickstoff und Phosphor sind Nichtmetalle, Arsen und Antimon Halbmetalle und Bismut ein Metall.

Typische Verbindungen: NH_3 (Ammoniak), Stickstoffhaltige Düngemittel, BN (Bornitrid als Schleifmittel), Trinitrotoluol (Sprengstoff TNT), H_3PO_4 (Phosphorsäure),...

6. Hauptgruppe – Sauerstoffgruppe

Die Elemente der 6. Hauptgruppe des Periodensystems werden Chalkogene („Erzbildner“) genannt. Die Gruppe wird nach dem ersten Element auch als Sauerstoff-Gruppe bezeichnet. Zu dieser Stoffgruppe gehören die Elemente Sauerstoff (O), Schwefel (S), Selen (Se), Tellur (Te), Polonium (Po) sowie das künstlich hergestellte Livermorium. In der Natur kommen sie meist in Verbindungen als Mineralien oder Erze vor. Der Sauerstoff ist das häufigste Element der Erdkruste und ist ebenso Bestandteil der Luft (ca. 21%). Der überwiegende Teil der natürlich vorkommenden Verbindungen basiert auf Sauerstoff.

Typische Verbindungen: O_3 (Ozon), NaOH (Natronlauge, starke Base), Sauerstoffsäuren z.B.: H_2SO_4 , SF_6 (Isoliergas in Hochspannungstechnik), Naturstoffe wie Thiophenol (Aminosäuren),...

7. Hauptgruppe – Halogene

Die Halogene („Salzbildner“) bilden die 7. Hauptgruppe oder nach neuer Gruppierung des Periodensystems die Gruppe 17 im Periodensystem der Elemente, die aus folgenden sechs Elementen besteht: Fluor (F), Chlor (Cl), Brom (Br), Iod (I), dem äußerst seltenen radioaktiven Astat (At) und dem 2010 erstmals künstlich erzeugten, sehr instabilen Ununseptium. Halogene sind Nichtmetalle, die als zweiatomige Moleküle vorkommen. Sie haben eine sehr hohe Elektronegativität und dementsprechend ein ausgeprägtes Verlangen, einfach negativ geladene Ionen auszubilden, besonders bei Reaktionen mit Metallen. Generell ist ihre Reaktionsfreudigkeit sehr groß und nimmt innerhalb der Gruppe von oben nach unten ab. Fluor und Chlor sind bei Zimmertemperatur (25°C) Gase, Brom ist eine Flüssigkeit und Iod ist ein Feststoff.

Das industriell wohl bedeutendste Halogen ist das Chlor, was vor allem an den hohen Produktionszahlen dieser Chemikalie zu sehen ist: USA 2003, 12 Mio. Tonnen (Quelle Chemie- die zentrale Wissenschaft...). Chlor wird häufig Trinkwasser und Badewasser (Swimmingpool) hinzugefügt und wirkt als Desinfektionsmittel (in der Verbindung HOCl).

Typische Verbindungen: Halogenwasserstoffsäuren wie HF (Flusssäure), zweiatomige Gase in

Halogenlampen, Bestrahlung von Tumoren in der Medizin,...

8. Hauptgruppe – Edelgase

Die Edelgase bilden eine Gruppe im Periodensystem der Elemente, die insgesamt sieben Elemente umfasst: Helium (He), Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xenon (Xe) und das radioaktive Radon (Rn). Die Gruppe wird systematisch auch 8. Hauptgruppe oder nach der neueren Einteilung des Periodensystems Gruppe 18 genannt und am rechten Rand des Periodensystems neben den Halogenen dargestellt. Edelgase sind Nichtmetalle, die bei Zimmertemperatur als einatomige Gase vorliegen. Ihre wichtigste Eigenschaft ist die stabile Elektronenkonfiguration, die ihren sehr reaktionsträgen Charakter bestimmt. Sie erfüllen „automatisch“ die Oktett Regel. Es ist nur von den schwersten Edelgasen (Kr, Xe, Rn)

bekannt, dass sie Verbindungen mit sehr reaktiven Nichtmetallen, wie z.B.: Fluor oder Sauerstoff eingehen können. Wegen ihrer Reaktionsträgheit werden Edelgase, bei vielen chemischen Reaktionen die in sauerstofffreier Atmosphäre stattfinden sollen als sogenannte Inertgase verwendet. Für diese Anwendung ist es günstig, dass Edelgase - neben ihrer hohen Reaktionsträgheit - schwerer als die Atmosphäregase sind und diese somit leicht aus der Reaktionsumgebung verdrängen können.

Typische Einsatzgebiete: Inertgase (chemische Reaktionen), Kühlung (Flüssiggase zur Kühlung von supraleitenden Materialien), Optik (Xe-Scheinwerfer, Ne-Licht), Argon als Schutzgas beim Schweißen,...

Perioden

Unter einer Periode versteht man in der Chemie eine horizontale Zeile des Periodensystems der Elemente. Die Perioden-Nummern 1 bis 7 entsprechen den Hauptquantenzahlen, die oft noch angegebenen Perioden-Buchstaben K bis Q den Schalen des Schalenmodells der Atomhülle.

Bis auf die erste Periode, die nur die Elemente Wasserstoff und Helium enthält, umfasst jede Periode acht Hauptgruppenelemente. Ab der 4. Periode (einschließlich) kommen jeweils zehn Nebengruppenelemente hinzu. Die 6. Periode enthält zusätzlich 14 Lanthanoide, die 7. Periode 14 Actinoide. Tabelle 4 gibt eine Übersicht der Perioden, sowie deren zugehörigen Schale, im PSE:

<i>Periode oder Hauptquantenzahl</i>	<i>Bezeichnung der äußersten Elektronenschale</i>
1. Periode	K
2. Periode	L
3. Periode	M
4. Periode	N
5. Periode	O
6. Periode	P
7. Periode	Q

Wie bei den Gruppen des, sind auch innerhalb der Perioden Tendenzen in den Kenngrößen des PSE auszumachen:

Effektive Kernladung – Innerhalb einer Zeile steigt die effektive Kernladung, wenn wir uns im PSE nach rechts bewegen.

Ionen- und Atomradien – Alkalimetalle stellen die größten Elemente des PSE dar, wogegen der Atomradius der Edelgase im Vergleich klein ist. Somit kann gesagt werden, dass der Radius innerhalb der Perioden von links nach rechts kleiner wird. Hier spielt die steigende Anzahl der Protonen (von links nach rechts) eine Rolle, die eine stärkere Anziehung der Elektronen Schale bewirken und somit das Atom "kompakter" machen.

Ionisierungsenergie – Auch hier gilt: Elemente links im PSE (Metalle) neigen mehr dazu ein Kation zu bilden, als Elemente weiter rechts davon (Halogene, Edelgase,...)

Elektronenaffinität – Elemente die rechts in den Perioden stehen sind sehr elektronegativ und neigen somit dazu Anionen zu bilden (also ein oder mehrere weitere Elektronen aufzunehmen)

Schalen

Nach Niels Bohr (1885-1962) umlaufen die Elektronen eines Atoms den Atomkern in unterschiedlich großen Bahnen. Elektronen, die weniger Energie besitzen, haben kleinere Umlaufbahnen und befinden sich somit näher am Kern. Folglich haben energiereichere Elektronen größere Bahnen.

Diese Bahnen nennt Bohr Elektronenschalen. Sie beschreiben den Aufenthaltsbereich der Teilchen gleicher, oder ähnlicher Bindungsenergien. Dieses Modell lässt sich sehr einfach durch eine Zwiebel verbildlichen, die schalenartig aufgebaut ist.

Diese Schalen werden im Allgemeinen mit Buchstaben bezeichnet:

<i>Periode oder Hauptquantenzahl</i>	<i>Bezeichnung der äußersten Elektronenschale</i>	<i>Anzahl d. Elektronen in der Valenzschale</i>
1. Periode	K	2
2. Periode	L	8
3. Periode	M	18
4. Periode	N	32
5. Periode	O	50
6. Periode	P	72
7. Periode	Q	98

Die Besetzung der äußersten Valenzschale wird nach folgender Gleichung berechnet:

n... Periode oder Hauptquantenzahl der jeweiligen Schale (K=1 bis Q=7)

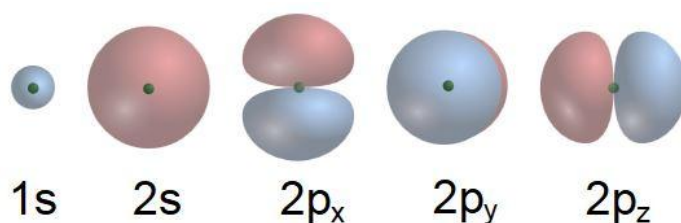
Das Bohr'sche Atommodell beschreibt nur grob die Aufenthaltsbereiche der Elektronen. In der Realität spricht man von sogenannten Orbitalen, die einen räumlichen Aufenthaltsbereich der Elektronen angeben. Sie ergeben sich aus Lösungen der Schrödingergleichung, welche Aufschluss über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen gibt. Wie gesagt handelt es sich hier allerdings nur um eine Wahrscheinlichkeit, da in der Quantenmechanik keine definitive Aussage über die Lage eines subatomaren Teilchens wie zum Beispiel eines Elektrons gegeben werden kann. Diese erwähnten Wahrscheinlichkeiten lassen sich räumlich darstellen und ergeben - je nach Größe der

Nebenquantenzahl l (bestimmt die Form des Orbitals) - charakteristische Formen, die man den Orbitalen zuweisen kann. Orbitale werden durch die Hauptquantenzahl (n ... beschreibt die Größe des Orbitals (entspricht der Schale im Bohr'schen Modell)), Nebenquantenzahl (l ...beschreibt die Form des Orbitals), Magnetquantenzahlen (m ...beschreibt die Ausrichtung des Orbitals im Raum) eindeutig beschrieben. Daneben gibt es noch die Spinquantenzahl (s ...gibt den Eigendrehimpuls der Elektronen an und wird oft in Form von \uparrow oder \downarrow dargestellt). Diese erhält man allerdings nicht direkt aus der Schrödingergleichung.

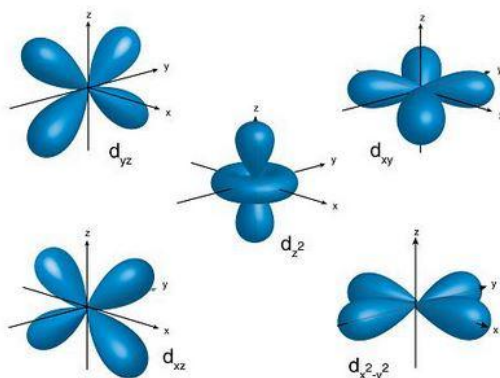
Schauen wir uns zuerst die Nebenquantenzahlen der Elektronen und deren Bedeutung für die räumliche Darstellung der Orbitale an. In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten Formen solcher Orbitale (s - bis p -Orbitale) kurz beschrieben.

Orbitalbezeichnung	steht für...	Nebenquantenzahl $l=...$	räumliche Form
s-Orbital	sharp	0	kugelsymmetrisch
p-Orbital	principal	1	hantelförmig
d-Orbital	diffuse	2	gekreuzte Doppelhantel
f-Orbital	fundamental	3	rosettenförmig

Zur besseren Veranschaulichung, sind in den beiden nachfolgenden Abbildungen solche s -, sowie räumlich unterschiedliche Ausführungen der p - sowie d -Orbitale dargestellt.



<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:3AS-p-Orbitals.svg>



http://commons.wikimedia.org/wiki/File:3AD_d-orbitals.png

Wodurch ergeben sich nun solche unterschiedliche Anordnungen der Orbitale im Raum? Dazu muss man alle Quantenzahlen (n , l , m und s) getrennt voneinander betrachten und die unterschiedlichen Zahlenkombinationen miteinbeziehen, die - als Ergebnisse der Schrödinger Gleichung - erhalten werden. Welchen Zahlenwert die Quantenzahlen einnehmen dürfen, ist nach folgender Regelung festgelegt:

Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$

Gibt das Haupteenergieniveau an und entspricht in ihrer Zahl dem Schalenmodell von Niels Bohr ($n=1=K$ usw.)

Nebenquantenzahl $l = 0, \dots, n-1$

Trägt Informationen über die Form des Orbitals (Hantelform, Kugelform, etc.). Sie werden mittels der Buchstaben s , p , d , f gekennzeichnet.

Magnetquantenzahl $m = -l, \dots, 0, \dots, +l$

Gibt die Anzahl der unterschiedlichen räumlichen Anordnungsmöglichkeiten (Orientierung) eines Orbitals an.

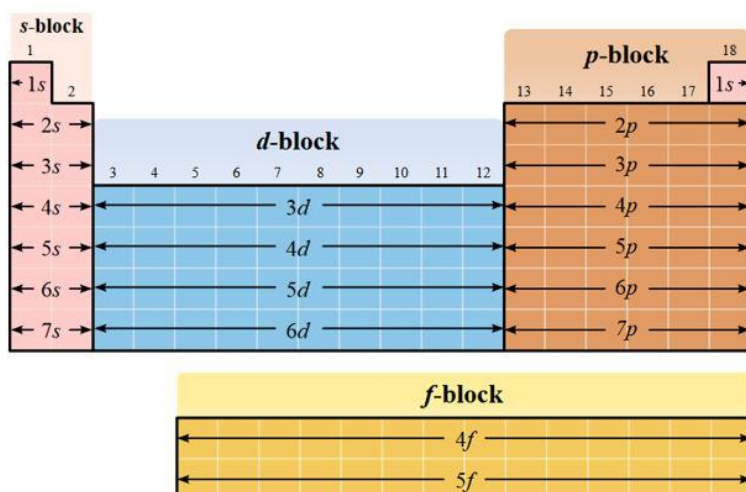
Spinquantenzahl $s = -1/2$ und $+1/2$

Wird - je nach Vorzeichen - über die Pfeilsymbole \uparrow und \downarrow dargestellt und gibt den Eigendrehimpuls der Elektronen an.

Die sich aus dieser Regelung ergebenden Kombinationen sind beispielhaft für die Hauptquantenzahlen $n = 1, 2$ und 3 nachfolgend tabellarisch erklärt:

Schale [n]	Typ	l	m	Anzahl der jeweiligen Orbitale	s	Zustände (Anzahl d. Elektronen in diesen Orbitalen)
K = 1	1s	0	0	1	$\pm \frac{1}{2}$	2
L = 2	2s	0	0	1	$\pm \frac{1}{2}$	2
	2p	1	-1, 0, +1	3	$\pm \frac{1}{2}$	6
M = 3	3s	0	0	1	$\pm \frac{1}{2}$	2
	3p	1	-1, 0, +1	3	$\pm \frac{1}{2}$	6
	3d	2	-2, -1, 0, +1, +2	5	$\pm \frac{1}{2}$	10

Die Elemente im PSE können auch nach der Art der Nebenquantenzahl der zuletzt besetzten Orbitale (eingeteilt werden. Die nachfolgende Abbildung zeigt so eine mögliche Einteilung.



Diese Einteilung ist leicht nachzuvollziehen, wenn man die sich die Elektronenkonfiguration der Elemente des PSE näher anschaut. Zuvor ist allerdings noch zu erwähnen, dass es drei wichtige Gesetze gibt die quasi die "Spielregeln" der Orbitalbesetzung mit Elektronen festlegen:

1. Prinzip vom Energieminimum

Orbitale energetisch tiefer liegender Energieniveaus werden zuerst aufgefüllt.

2. Hundsche Regel

energetisch gleichwertige Orbitale werden zunächst einfach, dann doppelt besetzt.

Pauli Prinzip (nach Wolfgang Pauli)

Nach dieser Regel müssen sich Elektronen eines Atoms eindeutig unterscheidbar sein. Das heißt, dass sie zumindest in einer der vier Quantenzahl (n, l, m oder s) verschieden sein müssen. Für die Elektronen eines Orbitals, welche demnach dieselben s-, l- und m-Quantenzahlen aufweisen bedeutet das, dass sie eine unterschiedliche Spinquantenzahl s haben müssen.

Zusammenfassend ergibt sich folgende Schlussfolgerung:

„Ein Orbital wird nur durch maximal 2 Elektronen entgegengesetzter Spins besetzt.“

Diese Spins werden in Form von Pfeilen ($\uparrow\downarrow$) dargestellt.

Wendet man nun diese drei Besetzungsregeln bei der Elektronenkonfiguration einzelner Atome an, erhält man das für jedes Element typische Orbitalmodell welches beispielhaft für

	1s	2s	2p	3s	3p	
H	\uparrow					$= 1s^1$
He	$\uparrow\downarrow$					$= 1s^2$
Li	$\uparrow\downarrow$	\uparrow				$= 1s^2 2s^1$
Be	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$				$= 1s^2 2s^2$
B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow			$= 1s^2 2s^2 2p^1$
C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$			$= 1s^2 2s^2 2p^2$
N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$			$= 1s^2 2s^2 2p^3$
O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$			$= 1s^2 2s^2 2p^4$
F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$			$= 1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$			$= 1s^2 2s^2 2p^6$
Si	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$= 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

die Elemente der ersten Periode in der nachfolgenden Abbildung dargestellt ist. Die blauen Pfeile (\uparrow und \downarrow) markieren die Elektronen der jeweiligen Orbitale (\square in der richtigen energetisch aufsteigenden Reihenfolge) mit entgegengesetzten Spin. Rechts stehend ist die geläufige Schreibweise der Orbitalbesetzung bei der die voranstehende Zahl der Hauptquantenzahl (n) entspricht. Der Buchstabe gibt die Orbitalform oder auch Nebenquantenzahl (l) an und die hochgestellte Ziffer legt die

Anzahl der Elektronen in den betreffenden Orbitalen fest.

Am Beispiel des Siliziums, welches in der 2. Periode des PSE anzutreffen ist, kann man unschwer erkennen, dass die Schreibweise (Besetzung der „Kästchen“ sowie die Notation) sehr aufwendig ist und mit steigender Periode immer unübersichtlicher wird, sofern man alle Elektronen darstellen möchte. Deshalb hat man sich auf eine Notation geeinigt, bei der nur die Elektronen der äußersten „Schale“ (Periode) des Atoms auszuschreiben sind. Die

	3s	3p	
Si	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow$	$= [\text{Ne}] 3s^2 3p^2$
	3d	4s	
Cu	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	\uparrow	$= [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$

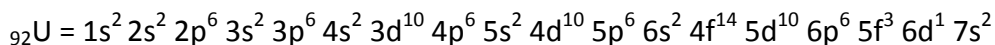
Elektronenkonfiguration der niedrigeren Perioden des Elements wird durch das Anführen des Kürzels des Edelgases mit der nächstkleineren Ordnungszahl in eckigen Klammern angedeutet. In der nachfolgenden Abbildung ist dieses Schema auf Basis des Siliziums sowie des Kupfers (als

typischem Vertreter der Übergangsmetalle, bei denen die d-Orbitale besetzt werden) veranschaulicht.

Die energetische Abfolge der Orbitale – in Richtung aufsteigender Energie – ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt und muss bei der Orbitalbesetzung berücksichtigt werden.



Die energetische Abfolge der Orbitale – in Richtung aufsteigender Energie – ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt und muss bei der Orbitalbesetzung berücksichtigt werden. Beispielhaft würde die komplette Reihenfolge Orbitalbesetzung des Elements Uran ausgeschrieben wie folgt aussehen.



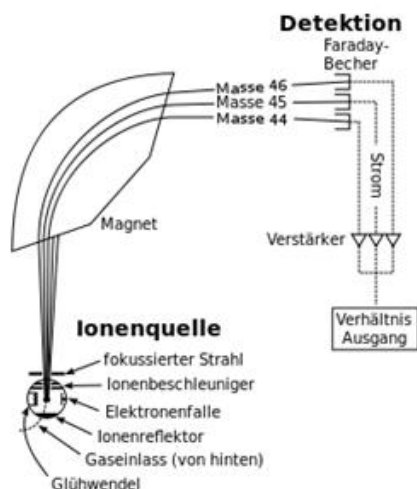
Im nachfolgenden Link ist ein interaktives Periodensystem zur besseren Übersicht und Veranschaulichung der Trends im Periodensystem gegeben. Unter anderem, kann man unter dem Reiter "Orbitale" Elektronenkonfigurationen aller Elemente im PSE aufrufen.

Isotope

Alle Atome eines Elements haben die gleiche Ordnungszahl. Allerdings kommen bei den meisten Elementen unterschiedliche Atome vor, die sich in ihrer Massenzahl unterscheiden. Die Differenzen in der Massenzahl werden durch die unterschiedlichen Neutronenzahlen der Isotope bestimmt.

Für die chemischen Eigenschaften eines Elements ist seine Ordnungszahl von Bedeutung, nicht aber seine Massenzahl. Dem zu Folge unterscheiden sich Isotope eines Elements in ihren chemischen Merkmalen nicht. Von manchen Elementen in der Natur findet man nur ein Isotop, man spricht hierbei von „isotopenreinen“ Elementen. Meistens jedoch bestehen die natürlichen Elemente aus Gemischen mehrerer Isotope. Wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit sind sie aber in der Natur nicht getrennt aufzufinden.

Um nun aber diese Isotope selektiv voneinander trennen und isolieren zu können und sie somit technologisch nutzbar zu machen, bedarf es eines sogenannten



Massenspektrometers. Dieses Gerät ermöglicht es uns zu ermitteln, welche Isotope in einem Element vorhanden sind, wie schwer sie sind und in welchem Mengenverhältnis sie vorliegen. Dies spielt vor allem bei der Festlegung der relativen Atommasse eines Elements eine wichtige Rolle, denn dazu muss das Verhältnis des natürlichen Isotopengemisches des entsprechenden Elements festgestellt werden. Durch Mittelung erhält man dann die besagte Größe.

Die zu untersuchende Substanz wird verdampft und mit einem Elektronenstrahl beschossen. Durch das Einbringen der notwendigen Energie

durch den Strahl können positive Ionen (Kationen) entstehen, die durch eine angelegte elektrische Spannung in Richtung eines Spalt beschleunigt werden. Nachdem die Kationen den Spalt mit einer hohen Geschwindigkeit durchflogen haben, müssen sie ein nachgeschaltetes Magnetfeld passieren. Dieses Magnetfeld zwingt geladene Teilchen auf eine Kreisbahn, deren Radius vom Verhältnis Ladung (q) zu Masse (m) abhängt. Dieses Funktionsprinzip ermöglicht eine örtliche Auftrennung der Ionen, wobei durch Änderung der magnetischen Feldstärke jedes Ion selektiv detektiert werden kann.

Besonders in der Chemie und in der Medizin macht man sich die Existenz bestimmter Isotope zu Nutze. In der Strukturaufklärung von chemischen Verbindungen spielen Isotope eine maßgebende Rolle. Mittels Magnetresonanzspektroskopie (kurz: NMR für Nuclear Magnetic Resonance) kann man aufgrund magnetischer Moment bestimmter Isotopen im angelegten Wechselstrommagnetfeld Informationen über die Struktur der Substanzen erhalten. Das ^{13}C - sowie das ^2H -NMR (Deuterium) sind zwei der am häufigsten angewendeten Varianten.

Das Auffinden geeigneter pharmakologischer Substanzen als Träger der strahlenden Isotope hat in der Nuklearmedizin eine zentrale Bedeutung. Die Nuklearmedizin verwendet heute hauptsächlich drei Typen von Radionukleiden: ^{123}I und ^{131}I (Iod) in der Schilddrüsendiagnostik und-therapie, ^{99}Tc (Technetium) in den meisten anderen übrigen bildgebenden, nuklearmedizinischen Verfahren. In der Positronen-Emissions-Tomografie (PET) werden die Positronenstrahler ^{11}C , ^{13}N , ^{15}O , sowie ^{18}F eingesetzt.

6. Chemische Bindung

Bevor wir uns mit den verschiedenen Möglichkeiten chemischer Bindungen beschäftigen, sollten einige Grundlagen der Bindungsbildung erwähnt werden.

An den sogenannten chemischen Bindungen sind die Valenzelektronen der jeweiligen Bindungspartner beteiligt. Das heißt wir betrachten stets die Elektronen der äußersten Schale. Merke: Chemie ist das, was sich in der äußeren Elektronenschale abspielt. Um welche Anzahl Valenzelektronen es sich dabei handelt, verrät uns in erster Linie die Stellung des Elements im Periodensystem: Die Anzahl der Valenzelektronen wird durch die Gruppe, in der sich das Element befindet, bestimmt. Das Element Schwefel steht beispielsweise in der 6. Hauptgruppe und hat somit 6 Valenzelektronen. Zur Darstellung der Valenzelektronen eines Elements wird die Lewis-Schreibweise (G.N. Lewis: amerikanischer Chemiker) angewendet. Das Lewis Symbol für ein Element besteht aus dem chemischen Symbol des Elements und einem Punkt für jedes Valenzelektron. Die Punkte werden im Uhrzeigersinn gesetzt, wobei zwei Punkte als Querstrich dargestellt werden.

Warum gehen Atome chemische Bindungen ein?

Dazu betrachtet man den thermodynamischen Zustand der Edelgase. Sie haben eine sehr stabile Elektronenanordnung, was sich in der hohen Ionisierungsenergie, der geringen Elektronenaffinität und der allgemeinen Trägheit für chemische Reaktionen („Unreaktivität“) niederschlägt. Dieser energetisch stabile Zustand der Edelgase wird von den anderen Elementen angestrebt und kann durch Bindungsbildung erreicht werden. Durch das Eingehen von Bindungen können Atome Elektronen abgeben bzw. aufnehmen um eben diesen stabilen Zustand der 8 Außenelektronen zu erreichen. Diese Beobachtung hat zu dem als Oktettregel bekannten Leitsatz geführt:

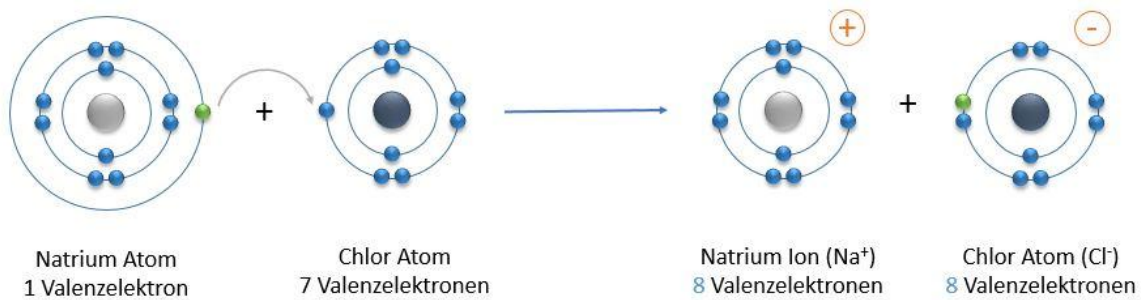
Atome neigen zur Aufnahme, Abnahme, oder Teilung von Elektronen, bis sie schließlich von 8 Valenzelektronen umgeben sind.

Ionenbindung

Die Ionenbindung ist jene Bindung, die ein Metallatom mit einem Nicht-Metallatom eingeht. Dabei wird vom Metallatom (oder von mehreren Metallatomen) ein oder mehrere Elektronen vollständig an den/die Bindungspartner abgegeben, das Nicht-Metallatom (oder mehrere Nicht-Metallatome) nimmt diese Elektronen auf. Dabei bildet sich ein dreidimensionales Gitter von Ionen aus. Unter Ionen versteht man geladene Teilchen, die entweder positive (Kationen) oder negative (Anionen) Ladungen tragen.

Ein Ion besteht aus einem oder mehreren Atomen und ist Träger einer elektrischen Ladung. Diese Ladung kann einwertig (z.B.: Na^+ , K^+ , Cl^-) oder mehrwertig (z.B.: Mg^{2+} , B^{3+} , O^{2-}) sein. Metall-Atome bilden Kationen und Nichtmetall-Atome Anionen aus. Ionen müssen nicht zwangsläufig einatomig sein, sondern können auch in Verbindungen mehratomig vorliegen.

Solche Kationen (z.B.: NH_4^+ , $[\text{ON}]^+$) und Anionen (z.B.: OH^- , BF_4^- , SO_4^{2-}) werden Molekülionen genannt.



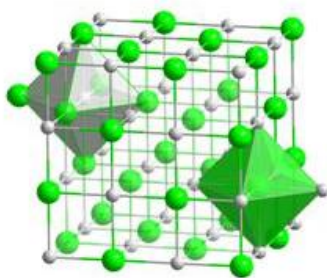
Das Prinzip der Ionenbindung soll an Natriumchlorid, unserem Kochsalz, (NaCl) erläutert werden:

Als Ausgangskomponenten nehmen wir Natrium (Metall) und Chlor (Nichtmetall). Das Natrium-Atom geht eine Reaktion mit dem Chlor-Atom ein, wobei Natrium ein Valenzelektron abgibt, welches vom Chlor aufgenommen wird. Das Prinzip dieser Reaktion ist in der folgenden Gleichung dargestellt:

Um das Bindungsprinzip zu veranschaulichen, sind die Elektronenschalen vor und nach der Reaktion von Natrium mit Chlor veranschaulicht:

Wie man sieht, kommt es im Zuge dieser Reaktion zu einer Abgabe bzw. Aufnahme von Valenzelektronen. Man sagt deshalb auch, die Ionenbindung ist eine Bindung der Hauptvalenzen.

In Summe erreicht jedes der Bindungspartner seinen Edelgaszustand und damit einen Zustand niedrigster Energie (niedriger als im ungebundenen Zustand). Im Natriumchlorid Kristall gehört kein Ion exklusiv zu einem anderen Ion, im Gegenteil: Jedes Natrium-Ion ist von sechs Chlorid-Ionen umgeben und umgekehrt auch jedes Chlorid-Ion von sechs Natrium-Ionen. Die Zahl der unmittelbar nächststehenden Nachbar Ionen in einem Gitter wird mit der Koordinationszahl angegeben.



Da die nächsten Nachbarionen eines Ions im Bezug auf dieses eine entgegengesetzte Ladung aufweisen, üben sie eine anziehende Wirkung darauf aus. Da die Anziehungskräfte in einem Ionenkristall die abstoßenden Wechselwirkungen weit übertreffen, kommt es zur Bildung eines Ionengitters bzw. eines Ionenkristalls. Diese Anziehung hält den Kristall in seiner Form zusammen und ist somit wesentlich für die

Ionenbindung. Sie wird als Energiewert angegeben:

Die sogenannte Gitterenergie ist definiert als Energie, die aufgewendet werden muss, um die Trennung eines Ionengitters in gasförmige Ionen (durch Verdampfen) zu erzielen.

Sie gibt demnach gleichzeitig Auskunft darüber, wie stabil ein Ionenkristall ist.

Im Allgemeinen gilt, dass der Betrag der Gitterenergie umso höher ist, je höher die Ladung der Ionen ist (=Wertigkeit). Außerdem ist sie von der Größe der Ionen (Ionenradius) abhängig, denn je näher sich die entgegengesetzt geladenen Ionen im Gitter kommen

können, desto höher ist die Anziehungskraft zwischen ihnen ("Radiusregel" nach Linus Pauling). Daraus folgt, dass die Kombination kleiner Ionen im Kristall einen höheren Betrag zur Gitterenergie ausmacht und damit eine höhere Stabilität des Gittersystems bewirkt. Zum Vergleich ist die Gitterenergie des NaCl-Kristalls anderen Systemen gegenübergestellt:

Verbindung (Kristall)	Kristallionen	Gitterenergie [kJ/mol]
NaCl	Na^+, Cl^-	-788
CsCl	Cs^+, Cl^-	-669
MgCl_2	$\text{Mg}^{2+}, \text{Cl}^-$	-2525
MgO	$\text{Mg}^{2+}, \text{O}^{2-}$	-3890

Für die Benennung solcher Kristallsysteme hat man sich auf einige Regeln geeinigt, die in einem Nomenklatursystem festgelegt sind:

Bei Metallen, die mehrere Kationen unterschiedlicher Ladungen bilden können, wird die Ladung durch eine römische Zahl angegeben, die in Klammern dem deutschen Namen des Metalls folgt. z.B.: Fe^{3+} = Eisen(III)-Ion.

Mehratomige Kationen in denen Wasserstoff gebunden ist, erhalten die Endung „-onium“. z.B.: NH_4^+ = Ammonium-Ion

Einatomige Anionen erhalten den lateinischen Namen des Element mit der Endung „-id“. In der folgenden Tabelle sind die Bezeichnungen einiger wichtiger Anionen angeführt:

Bezeichnung	Ion	Bezeichnung	Ion
Chlorid	Cl^-	Cyanid	CN^-
Fluorid	F^-	Carbonat	CO_3^{2-}
Bromid	Br^-	Phosphat	PO_4^{3-}
Oxid	O^{2-}	Nitrat	NO_3^-
Nitrid	N^{3-}	Sulfit	SO_3^{2-}
Peroxid	O_2^{2-}	Sulfat	SO_4^{2-}
Hydroxid	OH^-	Sulfid	S^{2-}

Zusammenfassend können die Ionenbindung und die resultierenden Kristalle wie folgt charakterisiert werden:

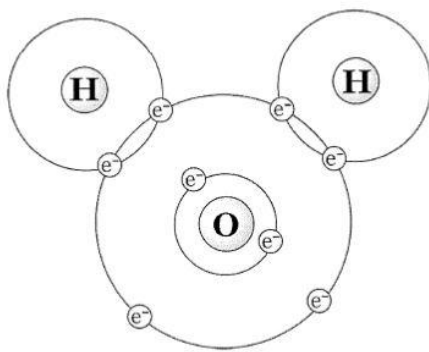
- Metall-/Nichtmetallbindung mit großen EN Unterschieden
- Einteilung in Kationen und Anionen die im Gesamten neutral sind
- hohe Gitterenergie zur Aufspaltung des Ionenkristalls notwendig
- einfache Ionen und kompliziertere Komplexionen (z.B.: SO_4^{2-})

Salze: spröde, hohe Schmelz- und Siedepunkte, Isolatoreigenschaften im festen Zustand, Wasserlöslichkeit, elektrolytische Eigenschaften in Lösung, Feststoff bei Raumtemperatur

Atombindung (kovalente Bindung)

Die überwiegende Mehrheit der chemischen Verbindungen hat nicht die Eigenschaften eines ionischen Kristalls. Während ionische Substanzen aufgrund ihrer starken elektrostatischen Kräfte exakt strukturierte, kristalline Festkörper bilden, die einen hohen Schmelzpunkt aufweisen, können durch kovalente Bindungen Substanzen in Form von Gasen, Flüssigkeiten oder Festkörpern entstehen. Im Unterschied zu den ionischen Verbindungen weisen sie in der Regel einen viel niedrigeren Schmelzpunkt auf. Viele solcher Stoffe, wie etwa Benzin, verflüchtigen sich leicht, ebenso viele sind in ihrer festen Form formbar (z.B.: Kunststoffe).

Die Gemeinsamkeit dieser Verbindungen ist, dass sie aus Nichtmetallatomen bestehen, die untereinander Bindungen eingehen. Man spricht von kovalenten Bindungen (Atombindung). Die Verbindungen heißen Moleküle (und nur die!)



Betrachten wir zur Erläuterung der Bindungsmechanismen das einfachste Beispiel einer kovalenten Verbindung, nämlich das Wasserstoffmolekül H_2 : Jedes einzelne Wasserstoffatom hat ein Elektron im 1s-Orbital welches symmetrisch um den Atomkern verteilt ist. Kommen sich die beiden Atome nahe genug, überlappen deren 1s-Orbitale und bilden in Folge zwischen den beiden Atomkernen eine Elektronenwolke hoher Ladungsdichte aus. Zwar

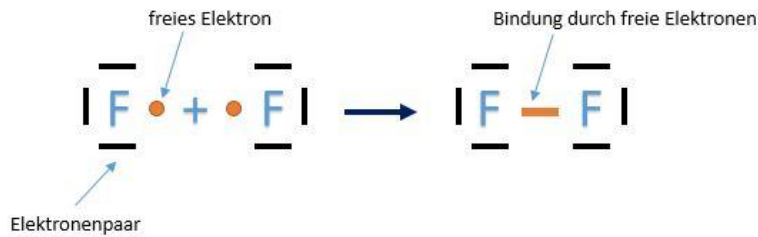
stoßen sich die positiv geladenen Kerne untereinander ab, jedoch bewirkt die Elektronenwolke eine hohe negative Ladungsdichte im Zwischenbereich und zieht die Kerne zu sich an. Als Ergebnis sind die elektrostatischen Wechselwirkungen in Summe anziehend, so dass die Bindung bestehen bleibt.

Aus dem Themengebiet "Periodensystem" (4.) wissen wir bereits, dass die Nichtmetalle im Periodensystem auf der rechten Seite stehen. Das heißt auch, dass diese Elemente eine hohe (negative) Elektronegativität aufweisen. Anders gesagt, sie haben eine starke Neigung Elektronen anzuziehen.

Damit wirft sich die Frage auf, wie denn diese Elemente durch eine kovalente Bindung die Oktettregel erreichen wollen, wenn doch jedes der beiden Elemente dem anderen Elektronen entziehen will?

Um auf die Richtige Spur zu kommen, betrachten wir erstmal die Ionenbindung. Da in diesem Fall eine Bindung zwischen Metall- und Nichtmetallatomen entsteht sind die Unterschiede in der Elektronegativitäten der beiden Bindungspartner sehr groß. Auf der einen Seite werden die Elektronen entzogen, auf der anderen zugeführt. Durch Abgabe und Aufnahme von Elektronen bildet sich eine Ladungsseparation aus.

Bei der kovalenten Bindung hingegen tritt eine TEILUNG der Elektronen auf. Daher stehen die Bindungselektronen beiden Bindungsteilnehmern zu Verfügung und somit kann die Oktettregel erfüllt werden.



Die in der obigen Reaktionsgleichung angewendete Schreibweise wird Valenzstrichformel genannt. Die einzelnen Elektronen – die bindungsfähig sind – werden

als Punkte dargestellt. Freie Elektronenpaare sind mit Strichen gekennzeichnet.

Die Zahl der kovalenten Bindungen, an denen ein Atom in einem Molekül beteiligt ist, ergibt sich meistens aus der Zahl der Elektronen, die noch fehlen um den Zustand des nächsten Edelgases zu erreichen (Oktettregel). Da bei den Nichtmetallen die Zahl der Hauptgruppe N gleich der Anzahl an Valenzelektronen entspricht, kann zur Berechnung der Bindungen folgende Näherung verwendet werden:

$$N_{\text{kovalente Bindung}} = 8 - N$$

N ... Anzahl der Valenzelektronen des Atoms

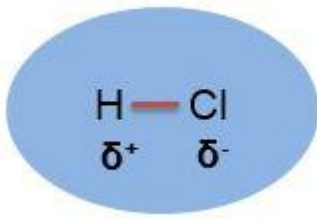
Zwei Bindungspartner können demnach miteinander mehr als nur eine Bindung ausbilden. Man spricht dann von Mehrfachbindungen. Üblich sind außer Einfachbindungen, auch Doppel- und Dreifachbindungen, die aus jeweils 2 bzw. 3 Elektronenpaaren bestehen. Beispiele dafür sind das N_2 -Molekül, welches eine Dreifachbindung eingeht, oder auch das aus einer Doppelbindung bestehende S_2 -Molekül.

Es gilt außerdem, dass mit zunehmender Bindungsanzahl und abnehmendem Atomradius die Bindungslänge abnimmt. Die nachfolgende Tabelle beschreibt dieses Phänomen.

H–F	H–Cl	H–Br	H–I
92 pm	128 pm	141 pm	160 pm

C–C	C=C	C≡C	N–N	N=N	N≡N
154 pm	134 pm	120 pm	146 pm	125 pm	110 pm

Wie man aus der obigen Tabelle entnehmen kann, gibt es nicht nur kovalente Bindungen zwischen Bindungspartnern des gleichen Elements (unpolare kovalente Bindung). H–Cl und H–Br sind Beispiele für Verbindungen, die aus unterschiedlichen Elementen bestehen. In diesen Fällen haben wir es also mit kovalenten Bindungspartnern zu tun, welche nicht dieselben Elektronegativitäten aufweisen. Somit entstehen in solchen Molekülen Partialladungen, die eine Ladungsverschiebung zur Folge haben. Es entsteht eine polare kovalente Bindung, wobei die Polarität umso stärker ist, je größer der Unterschied (Δ) der Elektronegativitäten der Elemente ist. Das Molekül selbst ist dann ein Dipol (besteht aus einem positiven sowie negativen Pol mit der Partialladung δ^+ (delta positiv) bzw. δ^- (delta negativ)).



Um Lewis-Formeln auf die Oktettregel richtig abstimmen zu können, muss die Gesamtzahl der Valenzelektronen so auf bindende und einsame Elektronenpaare aufgeteilt werden, dass jedes Atom von acht Elektronen und jedes Wasserstoff-Atom von zwei Elektronen umgeben ist. Die Anzahl der Elektronen, die an Bindungen beteiligt ist (N_{Be}), ergibt sich gemäß:

$$N_{Be} = 2 \cdot (\text{Anzahl d. H-Atome}) + 8 \cdot (\text{Anzahl d. übrigen Atome}) - (\text{Ges.zahl d. Valenzelektronen})$$

Die Stärke einer kovalenten Bindung wird durch die Bindungsenthalpie gemessen. Sie ist so groß wie die molare Enthalpieänderung beim Aufbrechen einer bestimmten kovalenten Bindung. Zum Bruch einer solchen Bindung wird der Umgebung Energie entzogen, darum trägt die Bindungsenthalpie einen positiven Wert. Es gilt, dass umso mehr Energie zum Brechen einer Bindung benötigt wird, je mehr Bindungen zwischen zwei Atomen ausgebildet werden.

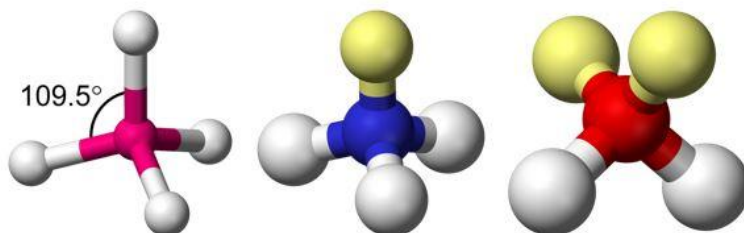
$$\Delta H_{\text{Einfachbindung}} < \Delta H_{\text{Doppelbindung}} < \Delta H_{\text{Dreifachbindung}}$$

Das VSEPR Modell

Die Eigenschaften vieler kovalenter Verbindungen – wie zum Beispiel der Aggregatzustand (Warum ist Wasser flüssig, aber Methan gasförmig, obwohl beide in etwa dasselbe Gewicht aufweisen?) – können auf die räumliche Struktur dieser Moleküle bezogen werden. Dieses Modell der räumlichen Struktur der Moleküle, das unter dem Namen VSEPR-Modell (Valence Shell Electron Pair Repulsion Model) bekannt ist, basiert – wie der Name schon sagt – auf der Abstoßung der Valenzelektronen untereinander. Dabei wird zwischen bindenden und nichtbindenden Elektronen unterschieden. Das Modell beruht vereinfacht gesagt auf drei Regeln. Deshalb ist es besonders einfach anzuwenden.

- 1. Regel:** Alle Elektronen versuchen möglichst viel Platz für sich in Anspruch zu nehmen.
- 2. Regel:** Nichtbindende Elektronen nehmen mehr Platz in Anspruch als bindende.
- 3. Regel:** Im VSEPR sind Einfach- und Mehrfachbindungen gleichwertig. Sie werden nicht unterschieden.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen Beispiele solcher VSEPR Modelle.



In der linken Abbildung ist das Methan (CH_4) dargestellt. Die räumliche Struktur ist die eines Tetraeders mit einem Bindungswinkel von $109,5^\circ$. Dieser große Bindungsabstand resultiert

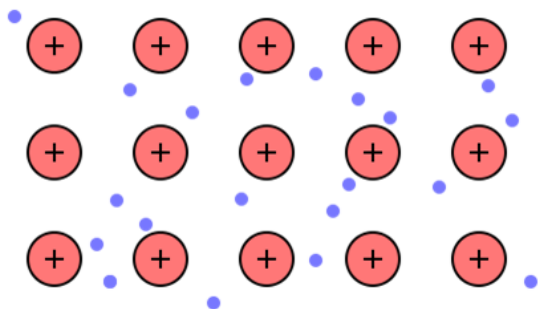
aus den fehlenden nichtbindenden Elektronenpaaren (beim Kohlenstoff werden alle Elektronen für die Bindung gebraucht). Anders beim NH_3 (mittlere Abbildung) welches

wegen des erhöhten Platzbedarfs des freien, nichtbindenden Elektronenpaares (gelb dargestellt) einen Bindungswinkel von $107,8^\circ$ benötigt. Das H_2O -Molekül ist ein typisches Beispiel eines Moleküls, welches zwei nichtbindende Elektronenpaare aufweist. Der resultierende Bindungswinkel ist der kleinste der drei Darstellungen und beläuft sich auf $104,5^\circ$.

Metallbindung

Egal ob ein Stück Kupferdraht, die Wolframwendel einer Glühbirne oder ein Aluminiumgehäuse eines Handys, jedes Metall ist unmittelbar mit seinen unverwechselbaren Eigenschaften verbunden: Eine saubere Metalloberfläche hat ihren typischen Glanz. Wenn wir das Metall angreifen, fühlt es sich kalt an... Diese Substanzen, obwohl sie verschieden voneinander sind, weisen alle gewisse Ähnlichkeiten auf, die mittels der Konzepte der Metallbindung erklärt werden können.

Eine sehr einfache, anschauliche Darstellung dafür stellt das Elektronengasmodell dar. Dieses besagt, dass in der Kristallstruktur eines Metalls positive Metallionen zusammengepackt sind, während die von den Atomen abgegebenen Elektronen ein sogenanntes Elektronengas bilden, welches sich frei im Raum bewegen kann. Die positiven Metallionen (Atomrümpfe) werden durch das negative Gas zusammengehalten. Die folgende Abbildung beschreibt schematisch das Modell der beschriebenen Wechselwirkung.



Das Zustandekommen dieses freien Elektronengases ist dadurch zu erklären, dass Metallatome relativ niedrige Ionisierungsenergien und Elektronegativitäten aufweisen und somit ihre Elektronen leicht abgeben.

Für die Bindung werden (wie bei allen chemischen Hauptbindungen) nur die Valenzelektronen benutzt, das heißt jedes

Metallatom gibt im Allgemeinen nur wenige Elektronen an das Elektronengas ab. Dies sind bei den Hauptgruppenmetallen s- und p-Elektron. Bei den Nebengruppenmetallen können auch d- und bei den Lanthaniden und Actiniden auch f-Elektronen abgegeben werden. Metallkristalle sind dicht gepackt, sodass jedes Metallion eine große Zahl von Nachbarn hat. Die Koordinationszahl (die Zahl der nächsten Nachbarn) beträgt meist 12 oder 8.

Da die Metalle andererseits nur über wenige Valenzelektronen verfügen, können keine kovalenten Bindungen zu diesen Nachbarn ausgebildet werden. Daher handelt es sich bei der Metallbindung um eine sogenannte Elektronenmangelbindung. Der energetisch günstigere Zustand der Metallbindung gegenüber isolierten Metallatomen beruht auf der Delokalisierung der Valenzelektronen. Das Elektronengas ist als ein sich über den ganzen Metallkristall erstreckendes „freies“ (mesomeres) System zu verstehen. Da delokalisierte Systeme geringe Energie aufweisen, stammt die aufzubringende Ionisierungsenergie aus dem mit der Delokalisierung verbundenen Energiegewinn.

Die gute Beweglichkeit der delokalisierten Elektronen hat die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit der Metalle zur Folge. Für Metalle ist eine Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur charakteristisch. Dies lässt sich damit erklären, dass die Metallionen mit steigender Temperatur verstärkte Schwingungen um ihre Ruhelage ausführen und so den Elektronenfluss zwischen den angelegten Polen behindern. Die Leitfähigkeit sinkt hier also wegen geringerer Beweglichkeit der Elektronen.

Alle weiteren Eigenschaften der Metalle, seien es elektrische, thermische, magnetische oder mechanische, können mit Hilfe der Bändertheorie erklärt werden.

Sie beschreibt die Bindungsverhältnisse in Metallen auf Grundlage von energetisch dicht beieinander liegenden Molekülorbitalen, die sich durch die gesamte Struktur des Metalls ausdehnen.

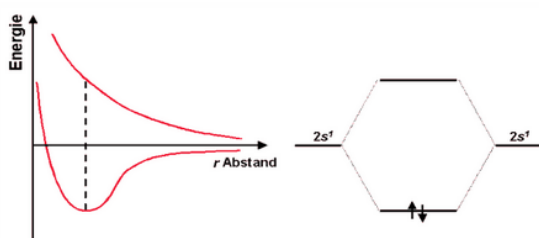
Die Theorie sagt aus, dass die Bindung in den Metallen durch Überlappung von Valenzorbitalen eines Atoms mit denen seiner Nachbarn, die wiederum selbst mit weiteren Orbitalen überlappt sind. Diese Überlappungen funktionieren nach demselben Prinzip wie auch die Überlappung von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen. Während sich aber Molekülorbitale selbst bei Molekülen mit delokalisierten Systemen auf einige wenige Atome beschränken, sind bei Metallkristallen alle Atome des Kristalls beteiligt. Der Kristall ist als Riesenmolekül zu verstehen. Diese Betrachtungsweise soll am Beispiel des einfachsten Metalls, des Lithiums, verdeutlicht werden. Die Elektronenkonfiguration des Lithiums ist $1s^2 2s^1$:



Die erste Ionisierungsenergie beträgt 5,4 eV, die zweite bereits 75,6 eV, sodass die 1s-Elektronen beim Atomkern verbleiben.

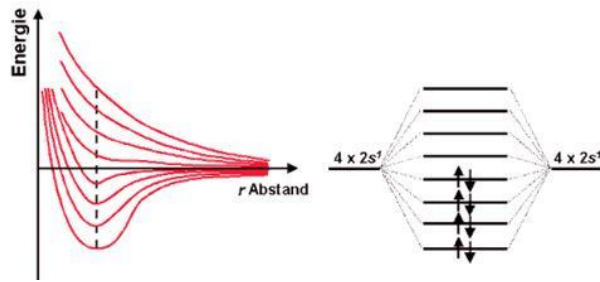
Betrachtet man zwei Li-Atome, so sind ihre 2s-Orbitale entartet (energetisch gleichwertig), solange die beiden Atome weit genug voneinander entfernt sind. Bei Annäherung der beiden

Atome beginnen die Orbitale aufzuspalten (Pauli-Verbot: "In einem quantenmechanischen System darf kein Elektron in all seinen Quantenzahlen mit einem anderen übereinstimmen.") und es entsteht ein bindender und ein antibindender Zustand. Bei der Besetzung des bindenden MO's mit den beiden verfügbaren Valenzelektronen resultiert ein Li_2 -Molekül.



In der Grafik sieht man einerseits, dass bei Annäherung der Li-Atome (Abstand r wird kleiner) die Energie des Systems ein Minimum annimmt (links) wenn es zur Überlappung der Atomorbitale zum Molekülorbital kommt (rechts). Die beiden Valenzelektronen der Lithiumatome nehmen dabei das bindende Molekülorbital ein.

Betrachtet man eine größere Menge an Li-Atomen, beispielsweise acht, so folgt aus der Gesetzmäßigkeit, dass die Anzahl der gebildeten Molekülorbitale mit der Anzahl der Atomorbitale übereinstimmt, folgendes Energieschema:

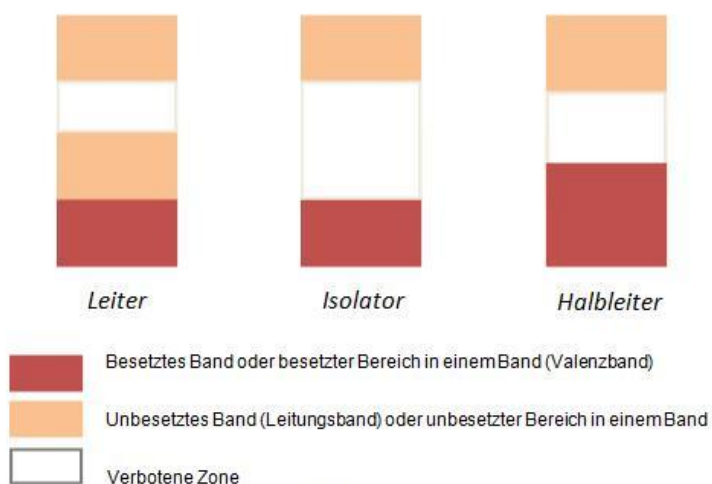


Stellt man sich eine sehr große Zahl n von Li-Atomen vor, so spalten die n 2s-Orbitale bei Annäherung der Atome in neue Energiezustände auf, die energetisch sehr dicht beisammen liegen. Die Energien der einzelnen Niveaus sind nun praktisch nicht mehr

unterscheidbar. Man bezeichnet sie in ihrer Gesamtheit als Band mit erlaubten Energiezuständen, oder einfach als Energieband:

Die für die Metallbindung zur Verfügung stehenden Valenzelektronen füllen jedoch das Band nicht zur Gänze (im Fall des Lithiums: Da jedes Energieniveau 2 Elektronen aufnehmen kann, jedes Li-Atom aber nur ein Valenzelektron besitzt, wird das 2s Band nur zur Hälfte gefüllt). Diese Unvollständigkeit ermöglicht nun die Eigenschaften, die charakteristisch für Metalle sind: Die Elektronen, die energetisch an der Oberseite dieses Bandes liegen können durch Zufuhr von wenig Energie (z.B.: Lichtquant oder elektrisches Potential) in das darüberliegende, energetisch höhere Leitungsband angeregt werden. Dadurch werden die Elektronen in unbesetzte Niveaus angehoben und können sich nun frei bewegen. So werden Effekte wie die gute elektrische und thermische Leitfähigkeit beschrieben. Genauso kann der typische Glanz metallischer Stoffe erklärt werden: Trifft ein Lichtquant (Bestandteil des Lichts) auf das Metall, werden Elektronen in ein höheres Energieniveau angehoben. Diese Anregung entspricht genau der eingebrachten Energie des Quants (à „Energie ist gequantelt“). Beim Zurückfallen des Elektrons ins Valenzband (=Energieband) wird Licht abgestrahlt welcher den beschriebenen Glanz verursacht.

Ganz allgemein lassen sich mit der Bändertheorie alle Stoffe in drei Gruppen einteilen:



Leiter – Im Diagramm für einen Leiter ist das Valenzband nur teilweise besetzt oder/und es überschneidet sich mit einem Leitungsband. Diese Bänder sind von einem noch höher liegenden Leitungsband (bei Lithium: aus Orbitalen der dritten Schale) durch eine verbotene Zone getrennt. Diese ist jedoch energetisch so klein (geht gegen 0 eV), dass es leicht zu einem Elektronenübergang kommen kann.

Isolator – Im Isolator ist das Valenzband komplett besetzt und durch eine große Bandlücke ($> 4\text{eV}$) von dem Leitungsband getrennt. Elektronenübergänge finden in der Regel nicht statt, somit ist die elektrische Leitfähigkeit solcher Stoffe gering.

Halbleiter – Sie haben eine geringe elektrische Leitfähigkeit, die jedoch höher ist als die der Isolatoren. Mit steigenden Temperatur nimmt die Leitfähigkeit deutlich zu (im Gegensatz zu Leitern). Bei einem Halbleiter ist außerdem das Valenzband voll besetzt. Die Bandlücke ist

klein genug ($0,1 - 4\text{eV}$) um einen elektronischen Übergang thermisch induzieren zu können. Bei dem Übergang der Elektronen ins Leitungsband werden sogenannte „Elektronenlöcher“ (freie Plätze, an denen vorhin das Elektron gelegen ist) frei, die das Bewegen der Valenzelektronen im Valenzband ermöglichen. Somit kann in sowohl in Leitungs- als auch in Valenzbändern elektrische Leitung stattfinden. Dieser Effekt macht Halbleiter vor allem in der Elektronik so wertvoll. Er wird zum Beispiel bei Solarzellen ausgenutzt.

7. Chemische Reaktionen

Formelschreibweise

Die richtige Formelschreibweise in der Chemie ist das A und O, schließlich will man die Resultate seiner Forschungsarbeit auch präsentieren können. Man hat sich deshalb darauf geeinigt, offiziell anerkannte, standardisierte Schreibweisen zu verwenden, um Missverständnisse zu vermeiden und auf fachlicher Ebene kommunizieren zu können.

In der Chemie gibt es mehrere Möglichkeiten chemische Verbindungen darzustellen. Manche beschränken sich auf die Aufzählung der Elemente einer Verbindung, andere geben Aufschluss über ihre Struktur. Es hat sich schließlich ergeben, dass verschiedene Teilgebiete der Chemie (organische Chemie, anorganische Chemie, Metallurgie) unterschiedliche chemische Formelschreibweisen verwenden.

Im Allgemeinen enthält eine chemische Formel Angaben zu den Elementen der Verbindung und deren Zahlenverhältnis. Im folgenden Kapitel werden die wichtigsten Schreibweisen grob beschrieben.

Summenformel

Die Summenformel gibt jeweils die Anzahl der Atome der chemischen Elemente an, die in einer Verbindung enthalten sind. Bei Molekülen wird damit auch die tatsächliche Häufigkeit der Atome verschiedener Elemente im Molekül angegeben. Summenformeln von Salzen entsprechen in der Regel ihren Verhältnisformeln. Summenformeln finden besonders in der Beschreibung von chemischen Reaktionen Verwendung. Z.B.:



(letzter Schritt der Haber-Bosch Ammoniaksynthese)

Solche Schreibweisen kommen in allen Teilbereichen der Chemie vor, hauptsächlich werden sie aber in der anorganischen Chemie angewendet.

Konstitutionsformel

Sie beschreibt – wie auch die Summenformel – die stöchiometrische Anzahl der Elemente einer Verbindung. Zusätzlich kann sie aussagen, wie diese Elemente untereinander verbunden sind. Dadurch ist es bereits oft möglich, Substanzen in Verbindungsklassen einzuordnen:

$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	Propan	Verbindungs-klasse: Alkane
$\text{CH}_3\text{--COOH}$	Essigsäure	Verbindungs-klasse: Carbonsäuren

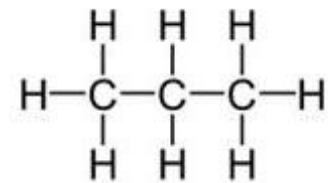
Anwendungsgebiet der Konstitutionsformel ist hauptsächlich die organische Chemie.

Strukturformeln

Der Begriff Strukturformel stellt in der Chemie einen Sammelbegriff für chemische Darstellungsweisen dar, der Information darüber liefert, wie Atome in einem Molekül verbunden und im Raum angeordnet sind. Strukturformeln zeigen die Atombindungen und

– zumindest teilweise – die chemische Struktur. Die gängigsten strukturellen Darstellungsformen sind die Valenzstrichformel, die Keilstrichformel sowie die Skelettformel. Eine Sonderstellung nehmen zudem Projektionsformeln (z.B. die Fischerprojektion) ein.

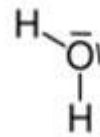
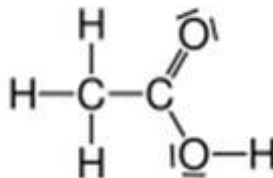
Valenzstrichformel – Sie ist die einfachste der drei erwähnten Darstellungen und auch die am häufigsten eingesetzte. Bindungen der Moleküle werden als Valenzstriche dargestellt. Typischer Weise wird sie in der organischen Chemie verwendet und gelangt an ihre Grenzen, wenn die beschriebenen Moleküle groß, komplex und „unübersichtlich“ werden. Beispiele für einfache Verbindungen in der Valenzstrichformel:



Propan – kettenförmige Kohlenwasserstoffverbindung

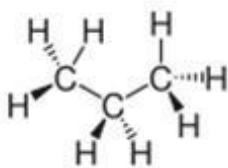
Essigsäure

Wasser

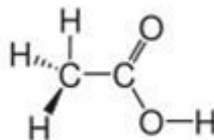


Keilstrichformel – Im Prinzip ist sie eine verfeinerte Version der Valenzstrichformel, da sie zusätzlich Angaben zur räumlichen Anordnung der Moleküle macht. Volle Keilstriche stellen Strukturteile im Vordergrund (vor der Papierebene) dar, Keilstriche mit Übergängen („gestrichelt“) beschreiben dagegen Teile, die im Hintergrund (hinter der Papierebene) anzufinden sind. Mit dieser Methode wird der räumliche Faktor einer Verbindung beschrieben und soll somit eine dreidimensionale Struktur andeuten.

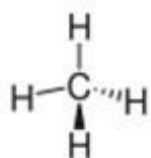
Z.B.:



Propan



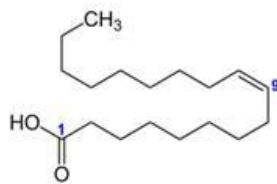
Essigsäure



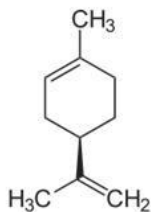
Methan –
einfachstes Kohlenwasserstoff

Skelettformel – Die Skelettformel (auch Gerüstformel) einer organischen Verbindung ist eine Strukturformel, die eine knappe Darstellung der Molekülstruktur erlaubt. Skelettformeln sind allgegenwärtig in der organischen Chemie. Sie werden vor allem verwendet, wenn

komplizierte, verzweigte Moleküle dargestellt werden sollen. Naturstoffe, wie beispielsweise Fette, werden in der Biochemie gerne mittels Skelettformel dargestellt, da diese oftmals aus großen, mitunter sehr komplex aufgebauten Molekülen bestehen. Dabei werden nur die Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome nicht explizit aufgezeichnet (nur eventuell die an den Enden), jeder „Knickpunkt“ steht für ein Kohlenstoffatom, die Anzahl der Wasserstoffatome ergibt sich aus der Tatsache, dass jeder Kohlenstoff 4 Bindungen eingeht. Ein Doppelstrich bedeutet eine Doppelbindung, ein 3-facher Strich eine Dreifachbindung.

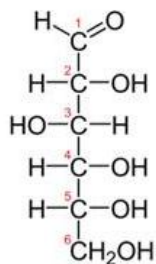


Ölsäure – ungesättigte
Fettsäure, Bestandteil des Olivenöls

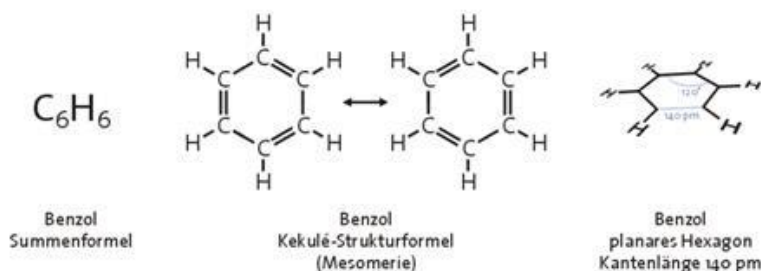


(R)-Limonen – monozyklisches Terpen, Aromastoff in Schalen von Zitrusfrüchten

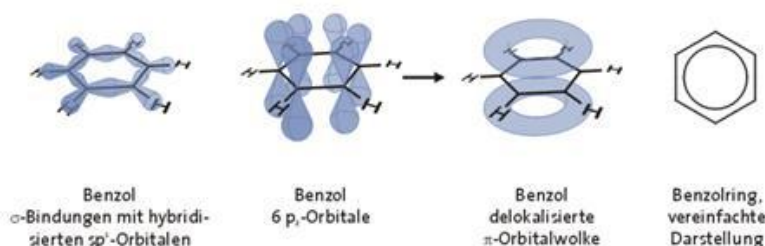
Es gibt noch eine Vielzahl anderer Darstellungsweisen, die ein Molekül noch genauer darstellen oder andere Charakteristika – wie Orbitalstrukturen oder Bindungsverschiebungen (mesomere Struktur) – beschreiben. Ein Beispiel einer sehr speziellen Schreibweise ist die Fischer-Projektion, die in der Biochemie verwendet wird und beispielsweise eine spezifische Darstellung von Kohlenhydraten (Zucker) aller Art ermöglicht:



D-Glukose



*Vielfältigkeit der
chemischen
Formelschreibweisen am
Beispiel des Benzols
(einfachstes aromatisches
Kohlenwasserstoff).*



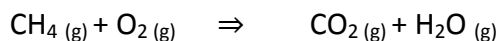
Stöchiometrie

Mit Stöchiometrie bezeichnet man das Studium der quantitativen Beziehungen zwischen chemischen Formeln und Gleichungen.

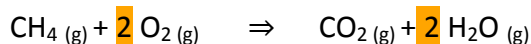
Die grundlegendste Aussage der Stöchiometrie ist die der Erhaltung der Massen:

Die Gesamtmasse der Ausgangsstoffe entspricht der der Produkte.

Um diese Gesetzmäßigkeit besser zu veranschaulichen, betrachten wir die folgende Reaktion. Sie beschreibt die Verbrennung von Methan (CH₄), dem Hauptbestandteil des Erdgases mit Sauerstoff (O₂).



Die Reaktion, wie sie hier formuliert ist, bezeichnet man als unstöchiometrisch. Sie verletzt den Erhaltungssatz der Masse, da die Masse der Ausgangsstoffe nicht der der Produkte entspricht. Richtiggestellt, sieht die Reaktion folgendermaßen aus:



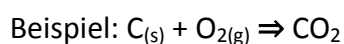
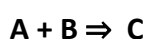
Die farbig hinterlegten Zahlen werden stöchiometrische Koeffizienten genannt und oft mit ν ausgedrückt. Sie sind dazu da um Reaktanden und Produkte gleichzusetzen und somit die Erhaltung der Masse zu ermöglichen. Die tiefgestellten Indizes der chemischen Formel (hier z.B.: O₂, CH₄) werden nicht verändert, da dies ja bedeuten würde, dass andere Verbindungen entstünden/reagieren würden!

Der Pfeil in der Reaktion trennt die Ausgangsstoffe (Reaktanden, links) von den Produkten (rechts) und sagt gleichzeitig aus, in welche Richtung sich die Reaktion bewegt. Im Fall der Verbrennungsreaktion verläuft sie in Richtung der Produkte. Prinzipiell verlaufen alle chemischen Reaktionen aber in beide Richtungen (Es gibt eine Hin- und eine Rückreaktion), weshalb meistens ein Doppelpfeil angeschrieben wird. Im obigen Fall ist die Rückreaktion freilich zu vernachlässigen.

Zur Angabe der physikalischen Zustände der Komponenten werden ihnen tiefstehende Indizes hinzugefügt, um zu kennzeichnen, ob es sich um Feststoffe (s=solid), Flüssigkeiten (l=liquid), oder Gase (g=gas) handelt. Manchmal werden auch die Reaktionsbedingungen, wie beispielsweise Temperatur und Druck, oberhalb oder unterhalb des Reaktionspfeils angegeben. Außerdem fügt man oft thermodynamische Größen bei, die thermodynamische Änderungen durch die stattfindende Reaktion angeben.

In vielen Situationen ist es hilfreich chemische Reaktionsmuster zu kennen und zu erkennen, da es erleichtert, Produkte der Reaktion vorauszusagen. Zusätzlich ist ein grundsätzliches Verständnis chemischer Reaktionen weitaus sinnvoller, als das Lernen einer großen Anzahl verschiedener Reaktionen. Die zwei grundlegendsten Reaktionsarten sind:

Bildungsreaktion – Zwei Reaktanden werden zu einem einzigen Produkt kombiniert



Zerfallsreaktion – Ein einzelner Reaktand zerfällt in mindestens zwei Substanzen.
Viele Verbindungen zeigen dieses Reaktionsschema wenn sie erhitzt werden.



Beispiel: $\text{Cu}(\text{OH})_{2(s)} \Rightarrow \text{CuO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

Wie man sieht, beschäftigt man sich bei der Formulierung von Reaktionsformeln damit, einen Ausgleich der Massen zu erreichen. Aber von welchen Massen spricht die Chemie in solchen Reaktionen eigentlich und was sagen die Komponenten in einer Reaktionsgleichung überhaupt über deren Masse aus ?

Um in der Chemie das Rechnen mit Elementen zu erleichtern, hat man eine Größe eingeführt die man „Mol“ nennt. Ein mol ist wie folgt definiert:

Die Menge in Gramm eines Elementes, die dem Zahlenwert der relativen Atommasse entspricht, enthält stets die gleiche Anzahl von Atomen, nämlich N_A Atome.

N_A wird als Avogadro-Zahl (oder –Konstante, manchmal auch als Loschmidt-Zahl bezeichnet) beschrieben. Sie lässt sich experimentell bestimmen.

$$N_A = 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Man kann also definieren:

1 Mol eines beliebigen Elements ist aus $6,02214 \cdot 10^{23}$ Teilchen zusammengesetzt. Die relative Atommasse (M ; aus dem PSE ablesbar) entspricht der Masse eines Mols desselben Elements (molare Masse oder Molmasse).

Beispiel:

Elementarer Sauerstoff O: $M = 16 \text{ g/mol} \Rightarrow \text{Molmasse} = 16 \text{ g}$ (bestehend aus N_A Teilchen)

Genauso besteht 1 Mol einer molekularen Substanz aus $6,02214 \cdot 10^{23}$ Molekülen. Die relative Molekülmasse ergibt sich aus der Summe der relativen Atommassen aller Atome des Moleküls und wird Molekulargewicht genannt.

Beispiel:

Molekularer-Sauerstoff O_2 : $M_{\text{O}_2} = 32 \text{ g/mol} \Rightarrow \text{Molekulargewicht} = 32 \text{ g}$ (N_A Moleküle)

Da Gase immer das Volumen ihres Behältnisses einnehmen, gibt man oftmals ihr molares Volumen als Stoffmenge an:

Das molare Volumen idealer Gase beträgt bei Normalbedingungen (273,15 K und 1,01 bar) $22,4 \text{ Liter} \cdot \text{mol}^{-1}$

In der chemischen Praxis sieht man sich häufig mit der Problemstellung konfrontiert, die stöchiometrischen Mengen der Reaktionskomponenten vom Labormaßstab in Dimensionen der Großindustrie umrechnen zu müssen („vom Becherglas ins Behältnis“). Genauso müssen häufig Reaktionen auf deren Umgebung (Dimensionen, Bauweisen und Limitierungen der industriellen Prozesstechnik) angepasst werden, um in den vorherrschenden Bedingungen optimale Produktausbeuten zu liefern.

Um solche Anpassungen realisieren zu können, behilft man sich einiger chemischer Zusammenhänge, die das Rechnen mit Stoffdaten ermöglichen, ohne die stöchiometrischen Verhältnisse zu verletzen:

$$n = \frac{m}{M} \quad [mol] = \frac{[kg]}{[kg \cdot mol^{-1}]}$$

Zusammenhang zwischen Masse (m), Molmasse (M) und Stoffmenge (n)

Beispiel: Wieviel groß ist die Stoffmenge von 16g O₂?

$$M_{O_2} = 2 \cdot 16 \text{ g/mol} = 32 \text{ g/mol} \rightarrow n = \frac{16 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,5 \text{ mol}$$

Prinzipiell gilt: wenn nicht anders angegeben, rechnet man in SI Einheiten. Daher kg, m³ usw...

- Zusammenhang zwischen Masse (m), Dichte (δ) und Volumen (V)

$$V = \frac{m}{\delta} \quad [m^3] = \frac{[kg]}{[kg \cdot m^{-3}]}$$

Berechnung der prozentuellen Zusammensetzung einer Substanz (=Massenanteil)

Beispiel: Berechnen sie das Volumen von 0,5 mol O₂!

$$m_{O_2} = 32 \text{ g/mol} \cdot 0,5 \text{ mol} = 16 \text{ g} \rightarrow V = \frac{16 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{1,429 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} = 11,19 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

8. Chemisches Gleichgewicht

Das Studieren chemischer Reaktionen stellt ein wichtiges Standbein der modernen Chemie dar. Die Forschungsarbeit im Gebiet der Reaktionsmechanismen hat viel zum heutigen Verständnis von chemischen Reaktionen beigetragen. Sie ermöglicht es, chemische Herstellungsprozesse in der Industrie durch gezielte Verbesserungen der Betriebsparameter und Apparaturen in wirtschaftlicher sowie ökologischer Hinsicht zu optimieren. Mit der Fragestellung, warum Reaktionen überhaupt ablaufen beschäftigt sich die Thermodynamik und bildet im Allgemeinen die wissenschaftliche Grundlage zum Verständnis chemischer Prozesse.

1. Thermodynamik

Die Thermodynamik bildet die Basis für die quantitative Beschreibung der energetischen Situation bei chemischen Reaktionen.

Dank ihr ist es möglich, eine Aussage über den Verlauf einer Reaktion zu machen. Das heißt, sie ermöglicht eine Voraussage, ob eine Reaktion spontan oder nicht abläuft.

Im Großen und Ganzen kann die gesamte Thermodynamik anhand dreier Thesen, der sogenannten Hauptsätzen der Thermodynamik, vollständig beschrieben werden (Diese Hauptsätze sind in Lehrbüchern oft unterschiedlich formuliert, erfüllen im Endeffekt aber immer ihre Zweckmäßigkeit).

Erster Hauptsatz der Thermodynamik

In einem abgeschlossenen System bleibt die vorhandene Energiemenge konstant.

Unter einem abgeschlossenen System versteht man ein solches, welches mit seiner Umgebung nicht wechselwirken kann. Es kann also weder Energie noch Materie – in welcher Form auch immer – mit der Umwelt ausgetauscht werden (im Unterschied: „geschlossenes“ System → Energieaustausch; „offenes“ System → Energie- und Materieaustausch). So ein System hat eine sogenannte innere Energie, die sich aus der Summe aller ihrer Energieformen zusammensetzt. Sie wird mit dem Symbol U angegeben und ist ein sogenanntes totales Differential, also eine Zustandsgröße die wegunabhängig ist. Für ein geschlossenes System gilt:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

U ... innere Energie [J]

Q ... aufgenommene Wärme [J]

W ... aufgenommene Arbeit [J]

Man stelle sich einen Berg vor, dessen Spitze von einer steilen Nord- und einer flachen Südseite bestiegen werden kann. Die Energie die für seine Besteigung aufgewendet werden muss, ist vom Besteigungsweg unabhängig. Auf unser thermodynamisches System angewendet, bedeutet es, dass es für die Änderung der inneren Energie des Systems völlig irrelevant ist, ob beispielsweise zuerst Wärmeenergie und dann mechanische Energie zugeführt wird, oder umgekehrt.

Frei übersetzt kann man an Stelle des 1. Hauptsatzes genauso sagen, dass Energie nicht einfach geschaffen oder zerstört werden kann. Das heißt, es gibt eine gewisse konstante Menge an Energie in unserem Universum die nicht mehr oder weniger wird. Sie kann allerdings in andere Energieformen umgewandelt werden. Ein gutes Beispiel dafür bildet der Ottomotor: Im Hubraum des Motors wird chemische Energie (gespeichert im Treibstoff)

durch Zündung (Zündkerze) teilweise in Wärmeenergie umgewandelt. Diese Wärmeenergie bewirkt eine Expansion des Hubraums, welche die Bewegung des Zylinderkolbens bewirkt und somit in mechanische Energie umgesetzt wird. In der Regel sind in chemischen Reaktionen Zustandsänderungen des Systems mit einer Temperatur- und Volumsänderung gekoppelt. Diese Änderung macht sich auch als Abgabe (exotherme Reaktion) oder Aufnahme (endotherme Reaktion) von Wärmeenergie bemerkbar und wird als Reaktionsenthalpie H beschrieben.

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \Delta U + p \cdot V$$

H ...Enthalpie [J]

p ... Druck [Pa]

V ... Volumen [m^3]

Sie ist eine wichtige Größe zur Berechnung chemischer Reaktionen und wird in den nachfolgenden Kapiteln näher beschrieben.

Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik

Die Entropie in einem abgeschlossenen System nimmt zu.

Die Entropie S ist eine Zustandsgröße die in einem System die Unordnung (thermodynamischer Ansatz), die Wahrscheinlichkeit eines Zustands (statistischer Ansatz) oder den Informationsgehalt (quantenmechanischer Ansatz; Boltzmannverteilung) beschreibt. Die Bestrebung der Entropieerhöhung, also die Erhöhung der Unordnung, ist beispielsweise bei Gasen sehr gut beobachtbar: In einem Behälter konzentriert sich das Gas nicht an einer Stelle, sondern verteilt sich überall gleichmäßig im Raum, dadurch wird seine Entropie maximiert. Das gleiche Verhalten zeigt in Wasser gelöstes Kochsalz, welches sich aus seinem entropiearmen (sehr stark geordneten) Festkörpergitter löst und in den gelösten, entropiereicheren (viel weniger geordneten) Zustand übergeht.

$$\Delta S = dQ / T = S_2 - S_1$$

dQ ... Wärme [J]

S ...Entropie [J/K]

T ... Temperatur [K]

anders ausgedrückt kann man definieren:

- Entropie kann nur zusammen mit Wärme von einem Körper auf den anderen übertragen werden, wobei gilt:

Temperatur (T) = übertragene Wärme (dQ) / übertragene Entropie (dS)

Die Entropie wird in den nachfolgenden Kapiteln genauer behandelt.

Eine andere Interpretation des 2. Hauptsatzes besagt, dass Wärme nicht freiwillig von einem kälteren zu einem wärmeren Körper fließen kann. Ein klassisches Beispiel dieses Dilemmas ist in einem unklimatisierten Gebäude an einem heißen Sommertag zu beobachten, in dem sich unglücklicherweise die Luft im Innenraum nicht von selbst spontan abkühlen kann (Wärmeübertragung von warm nach kalt, aber nicht umgekehrt!). Eine Maschine, die der Umgebung Wärme entnimmt und gleichzeitig Arbeit (elektrisch, mechanisch,...) verrichtet nennt man ein „Perpetuum mobile 2. Art“. Einen Kühlschrank zu betreiben, der kühlt und gleichzeitig Strom erzeugt, ist demnach ein Ding der Unmöglichkeit.

Alle Vorgänge in der Natur streben einerseits eine Minimierung ihrer Energie, andererseits eine Maximierung ihrer Unordnung an. Diese beiden Größen werden über die Enthalpie sowie Entropie angegeben und stehen in unmittelbarem Zusammenhang. Dieser

Zusammenhang, der besser als Gibbs'sche Energie, oder als freie Reaktionsenthalpie G bekannt ist, gibt an, ob eine Reaktion ablaufen kann oder auch nicht. Sie beschreibt gewissermaßen die „Freiwilligkeit“ einer chemischen Reaktion.

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

G ... freie Reaktionsenthalpie [J]

Je nachdem welches Vorzeichen die freie Reaktionsenthalpie annimmt, werden zwei Reaktionsabläufe unterschieden, die mit steigendem Zahlenwert intensiver werden:

$\Delta G < 0$ Die Reaktion ist exergonisch. Sie läuft spontan ab.

$\Delta G > 0$ Die Reaktion ist endergonisch. Sie läuft unfreiwillig ab.

Im letzteren Fall muss man deshalb dem Prozess Energie [C1] zuführen, um die Reaktion ablaufen zu lassen (zum Beispiel beim Haber-Bosch Verfahren zur Ammoniaksynthese: Bei $> 800^\circ\text{C}$ wird die Reaktion endergon!). Im Allgemeinen gilt:

Hohe Temperaturen \rightarrow Energieminimum (ΔH) wird bevorzugt

Niedrige Temperaturen \rightarrow Entropiemaximum (ΔS) wird angestrebt

Dritter Hauptsatz der Thermodynamik

Der absolute Nullpunkt ($-273,15^\circ\text{C}$) kann nicht erreicht werden.

Anders gesagt: Ein perfekter Kristall hat am absoluten Nullpunkt die Entropie „0“, was so viel heißt wie „Nichts ist perfekt“.

Um es etwas veranschaulichender darzustellen: Ein Kristall einer Entropie von $\Delta S=0$ müsste eine unendlich Große Ausdehnung annehmen, es dürften keine Gitterschwingungen im Festkörper auftreten und die Gitterstruktur müsste absolut homogen sein (sobald ein kleiner Gitterfehler auftritt, wäre die Entropie größer als 0). Die Voraussetzung der unendlichen Ausdehnung kommt daher, weil jede Oberfläche eines Körpers an sich schon einen Fehler darstellt (Gitterbaufehler, Oxidationen, uvm.). Eine unendliche Ausdehnung würde daher bedeuten, dass der Körper keine Oberfläche hat und bleibt somit nur Theorie. Der 3. Hauptsatz kann quantenmechanisch auf Grundlage des Nernst'schen Theorems (Wärmesatz) bewiesen werden.

2. Chemisches Gleichgewicht

Ein Teilgebiet der chemischen Reaktionsforschung ist das chemische Gleichgewicht.

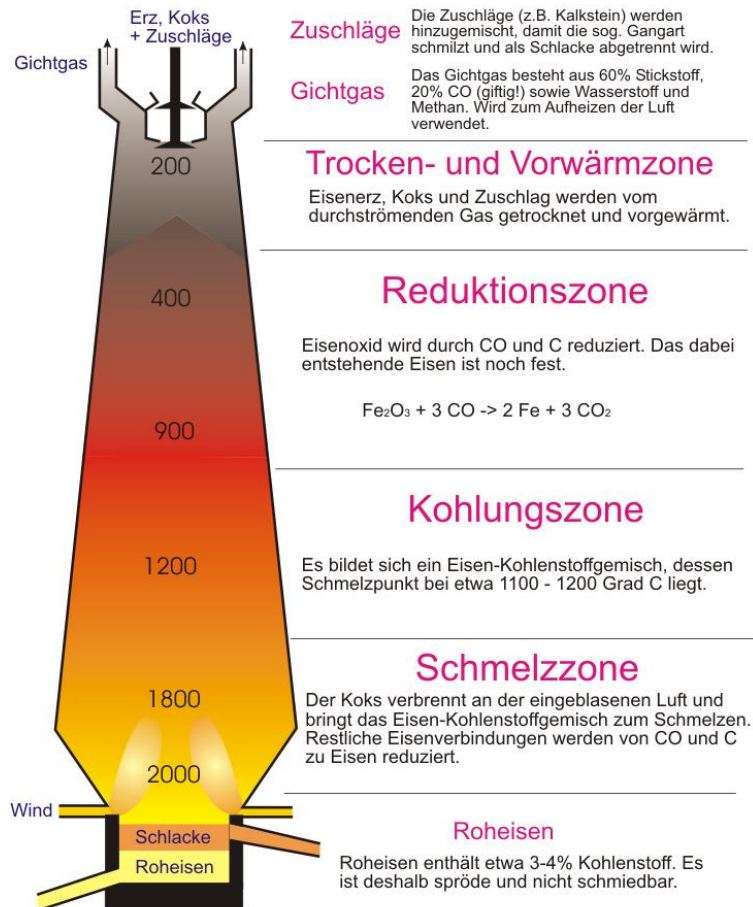
Im Gegensatz zum statischen Gleichgewicht (Zug an beiden Seiten eines Seils mit gleicher Kraft), hat man es im Fall von chemischen Reaktionen mit einem dynamischen Gleichgewicht zu tun:

Ein Chemisches Gleichgewicht stellt sich ein, wenn entgegengesetzte Reaktionen mit gleichen Geschwindigkeiten ablaufen.

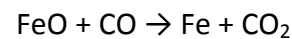
Um diese Aussage zu veranschaulichen, stelle man sich eine Parkgarage vor, in die Autos hinein und hinaus fahren. Entspricht der Fluss der hinein fahrenden Autos dem der hinaus fahrenden, so ist die Anzahl der Autos in der Garage konstant und das System im Gleichgewicht.

Auf die Chemie angewendet bedeutet es, dass die Geschwindigkeit der Umwandlung der Reaktanden zu den Produkten gleichzusetzen ist, mit der Geschwindigkeit der Bildung von Reaktanden aus den Produkten. Anders ausgedrückt, ist die Geschwindigkeit der Hinreaktion gleich der Geschwindigkeit der Rückreaktion.

Chemische Gleichgewichtsreaktionen spielen eine wichtige Rolle in vielen großindustriellen Prozessen. Das wahrscheinlich bedeutendste ist das sogenannte „Boudouard-Gleichgewicht“, welches in der Stahlindustrie im Hochofenprozess zur Herstellung von Eisen angewendet wird. Das Schema eines Hochofens ist in der folgenden Abbildung beschrieben.



Im Hochofen vollziehen sich verschiedene metallurgische Vorgänge, teilweise zeitgleich nebeneinander, bei denen einerseits über mehrere Stufen das Eisenerz zu Roheisen reduziert und die nicht-reduzierbaren Anteile in die Schlacke überführt werden.



Um überhaupt erst eine Reduktion der Eisenerze in Gang zu bringen, müssen allerdings zunächst die dafür nötigen Reduktionsgase erzeugt werden. Dies geschieht im unteren Bereich des Hochofens bei der Verbrennung des im Koks enthaltenen Kohlenstoffs mit Sauerstoff. Es stellt sich in Folge das Boudouard-Gleichgewicht ein:

$$\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2 \text{CO}$$

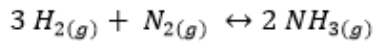
$$\Delta H = + 172,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der exotherme Teil dieser Reaktion ($\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$) heizt den Hochofen auf und ermöglicht durch die Wärmeübertragung der aufsteigenden Gase ein Schmelzen des Erz-Koks Gemenges und bringt die Reduktion in Gang. Hohe Temperaturen verschieben das Gleichgewicht aufgrund der endothermen Reaktion auf die Produktseite (CO), eine Erhöhung des Drucks verschiebt es auf die Seite der Edukte, da die Anzahl der gasförmigen Moleküle dadurch abnimmt.

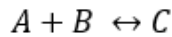
Am Beispiel des Hochofenprozesses soll verdeutlicht werden[C1], wie wichtig es ist, sich mit dem chemischen Gleichgewicht zu beschäftigen. Es soll außerdem eine Vorstellung davon geben, warum das Auseinandersetzen mit den in den folgenden Kapiteln behandelten Aspekten (Aktivierungsenergie, MWG, Reaktionsgeschwindigkeit,...) von solch großer Bedeutung ist.

Reaktionsgeschwindigkeit

Bisher nahmen wir an, dass chemische Reaktionen zu einem vollständigen Umsatz (Reaktanden \rightarrow Produkte) führen. Das folgende, berühmte Beispiel, die Ammoniaksynthese, verläuft jedoch nach einem anderen Schema: Die Reaktion verläuft unvollständig.



Das Haber-Bosch Verfahren zur Ammoniaksynthese ist ein klassisches Beispiel einer Reaktion der Form (Molekularitäten der Komponenten seien zunächst nicht berücksichtigt):



Reaktion 1. Ordnung

Der Doppelpfeil in der Reaktionsgleichung signalisiert bereits, dass die Reaktion in beide Richtungen verlaufen kann. Sie besteht also aus einer Hinreaktion (Bildung von Ammoniak), sowie einer Rückreaktion (Bildung von molekularem Wasserstoff und Stickstoff). Man spricht im Allgemeinen von einer umkehrbaren Reaktion, oder Umkehrreaktion. Eine mathematische Formulierung der Hinreaktion, also der Umsetzung von Edukten zu Produkten kann wie folgt dargestellt werden:

$$v_{\text{Hinreaktion}} = v_1 = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$$

v_1 ... Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
 k_1 ... Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion [s^{-1}]
 $[A], [B], \dots$ Konzentrationen der jeweiligen Edukt-Substanzen [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

Demnach ist die Reaktionsgeschwindigkeit das Produkt der Konzentrationen der miteinander reagierenden Substanzen, multipliziert mit der Geschwindigkeitskonstante k .

Die Konstante k kann man sich als Maß für die Wahrscheinlichkeit vorstellen, mit der die Teilchen durch Zusammenstoß reagieren können. Damit ist auch leicht nachzuvollziehen, dass mit höheren Teilchenkonzentrationen die Wahrscheinlichkeit dieser effektiven Zusammenstöße steigt und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit!

Alle diese Regeln gelten sinngemäß genauso auch für die Rückreaktion, die wie folgt bilanziert werden kann:

$$v_{\text{Rückreaktion}} = v_2 = +\frac{dC}{dt} = k_2 \cdot [C]$$

v_2 ... Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
 k_2 ... Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion [s^{-1}]
 $[C], [D], \dots$ Konzentrationen der jeweiligen Produkt-Substanzen [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$]

Die Gesamtgeschwindigkeit v ist nun definiert als:

$$v = k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C]$$

Im Falle des Haber-Bosch Verfahrens, müssen die Molekularitäten der Komponenten in die Reaktionsgeschwindigkeit bezogen werden, da diese konzentrationsabhängig (bzw. stoffmengenabhängig) ist:

$$v = k_1 \cdot [A]^3 \cdot [B] = k_2 \cdot [C]^2$$

Die teilnehmenden Reaktionskomponenten sind ausschlaggebend für die Ordnung einer Reaktion (Kurvenverlauf der Reaktionsgeschwindigkeit im mathematischen Sinne).

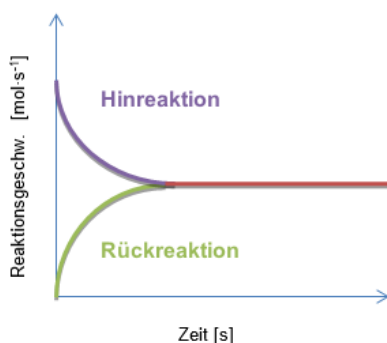
Die Reaktionsgeschwindigkeit sagt aus, von wie vielen Konzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit abhängt.

die geläufigsten Ordnungen:	$v = k$	(Reaktion 0ter Ordnung)
	$v = k \cdot [A]$	(Reaktion 1ter Ordnung)
	$v = k \cdot [A] \cdot [B]$	(Reaktion 2ter Ordnung)

In Folge des Wechselspiels zwischen Hin- und Rückreaktion, stellt sich mit der Zeit allmählich ein Gleichgewicht ein. In diesem stationären Zustand sind schließlich alle beteiligten Stoffe in einer bestimmten Menge vorhanden und stehen in einem konstanten Verhältnis zueinander. Es scheint so, als wäre die Reaktion zum Stillstand gekommen und ein vollständiger Umsatz habe nicht stattgefunden. Obwohl das System äußerlich in Ruhe ist, laufen dennoch Hin- und Rückreaktionen weiter. Da jedoch ihre Geschwindigkeiten gleich groß sind, erfolgt keine sichtbare stoffliche Veränderung. Man spricht von einem dynamischen Gleichgewicht. Wir können demnach resümieren, dass umkehrbare Reaktionen zu einem Gleichgewicht führen. Man muss aber betonen, dass hierbei von einem abgeschlossenen System gesprochen wird. Das bedeutet, dass das Reaktionssystem keinerlei Einfluss durch die Umgebung (Temperatur-, Druck- oder Konzentrationsänderungen) wahrnimmt. In diesem Gleichgewicht entsteht pro Zeiteinheit dieselbe Menge von Produkten, die sich umgekehrt zu den Ausgangsstoffen umsetzt. Wie wird nun die Geschwindigkeit der beiden Reaktionen im Gleichgewicht definiert und wovon hängt sie ab?

Als Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion versteht man im Allgemeinen den Umsatz eines Reaktionsteilnehmers pro Zeiteinheit. Sie wird in $[\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}]$ angegeben.

Das bedeutet in der Praxis, dass die Reaktionsgeschwindigkeit umso höher ist, je mehr Ausgangsstoffe verbraucht bzw. je mehr Produkte pro Zeiteinheit gebildet werden. Im Gleichgewicht sind die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion gleich groß. Ihr zeitlicher Verlauf, bis zum Erreichen des Gleichgewichts lässt sich wie folgt grafisch darstellen:



Soll zwischen zwei Teilchen eine Reaktion – und somit ein Umsatz – stattfinden, so muss die Stoßenergie zwischen ihnen groß genug sein um einen Schwellenwert, die sogenannte Aktivierungsenergie zu überschreiten (mehr dazu in Kapitel 26). Vergrößert man die Anzahl der Reaktionspartner (Teilchen) in einem Gemisch, so kommt es zu mehr Zusammenstößen. Aus diesem Grund ist die Geschwindigkeit einer Reaktion von der Stoffmenge und einigen anderen Faktoren abhängig:

Stoffmengenkonzentration – Es gilt, je größer die Stoffmengenkonzentration der Ausgangsstoffe in einem Gemisch, desto mehr Stöße können zwischen ihnen stattfinden. Das führt zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Temperatur – Je höher die Temperatur, desto höher der Anteil an Teilchen, die eine bestimmte Schwellenenergie, die sogenannte Aktivierungsenergie überschreiten und somit miteinander reagieren können. Mit steigender Temperatur wird die kinetische Energie der Teilchen erhöht, die diese dann in die Stoßenergie einbringen können (Kollisionstheorie). Zusätzlich steigt mit der Geschwindigkeit auch die Anzahl der Zusammenstöße. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben und in Kapitel 26 genauer behandelt.

Oberfläche – Größere Oberflächen sind gleichzeitig größere Berührungsflächen und ermöglichen somit häufigeres Zusammenstoßen der Teilchen.

Katalyse – Katalysatoren verhelfen den Reaktanden zur Reaktion, indem sie ein reaktionsfähiges Zwischenprodukt bilden, das leichter weiterreagiert

Massenwirkungsgesetz

Ein möglichst vollständiger Umsatz und somit eine hohe Ausbeute an Produkt ist besonders in der industriellen Chemie von großer Bedeutung. Vor allem in Sachen Wirtschaftlichkeit und Effizienz lässt sich von einer Optimierung der Reaktionsbedingungen profitieren. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes lassen sich Aussagen darüber machen, wie viel Produkte bei einer bestimmten Reaktion unter bestimmten Bedingungen entstehen.

Das MWG ist der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Endstoffe und dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe. Bei konstanten Stoffmengen, ergibt er immer den gleichen Wert.

$$K = \frac{c^d(D) \cdot c^c(C)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$$

Die allgemeine Aufgabenstellung bei der Optimierung von Reaktionen besteht also darin, einen möglichst großen Zahlenwert von K zu erreichen.

Das Gleichgewicht einer Reaktion ist durch eine Reihe von Faktoren beeinflussbar. Konzentrationsänderungen der Edukte oder Produkte wirken sich auf das Reaktionsgleichgewicht aus und ist eine Möglichkeit es zu beeinflussen:

Änderung der Konzentrationen – In Anbetracht der Eigenschaft der ständigen Einstellung eines chemischen Gleichgewichts einer umkehrbaren Reaktion, lassen sich die eingesetzten Konzentrationen der Reaktanden definiert ändern, sodass das Gleichgewicht der Reaktion in die gewünschte Richtung verschoben wird. Eine andere Variante, nämlich die Änderung der Stoffmengenkonzentration der Produkte durch Destillation, wird oft in der organischen Chemie verwendet. Dabei werden bei der Destillation die unterschiedlichen Siedepunkte der Flüssigkeitskomponenten ausgenutzt und der niedrig-siedende Bestandteil kontinuierlich aus der Reaktionslösung entfernt. Damit wird das Gleichgewicht ständig gestört und es muss sich somit immer wieder neu einstellen („Fließgleichgewicht“). Entziehen eines Endstoffes verschiebt also das Gleichgewicht ebenfalls zugunsten der Produkte.

Änderung	bewirkt
Zugabe von A bzw. B	Zunahme der Produkte
Zugabe von C bzw. D	Zunahme der Edukte
Entzug von A bzw. B	Abnahme der Produkte
Entzug von C bzw. D	Abnahme der Edukte, Neubildung der Produkte

Weitere Optionen zur Beeinflussung des chemischen Gleichgewichts stellen die Temperatur-Druckänderung dar. Die Wirkungsweise dieser Faktoren auf das Gleichgewicht der Reaktion wurde von Henry le Chatelier und Ferdinand Braun im „Prinzip vom kleinsten Zwang“ (Le Chatelier Prinzip) formuliert:

Le Chatelier Prinzip - Prinzip des kleinsten Zwangs

Übt man auf ein System, das sich im chemischen Gleichgewicht befindet, einen Zwang durch Änderung der äußeren Bedingungen aus, so stellt sich infolge dieser Störung des Gleichgewichts ein neues Gleichgewicht, dem Zwang ausweichend, ein.

Temperaturabhängigkeit – Je nach Reaktionsart (exotherm/endotherm) wirkt sich eine Temperaturänderung unterschiedlich auf das Gleichgewicht der chemischen Reaktion aus. Das Haber/Bosch-Verfahren ist ein klassisches Beispiel einer Reaktion die sich durch Temperatur und Druckänderung beeinflussen lässt. Das Boudouard-Gleichgewicht ist ebenfalls temperaturabhängig (siehe Einführung: Chemisches Gleichgewicht und Thermodynamik).

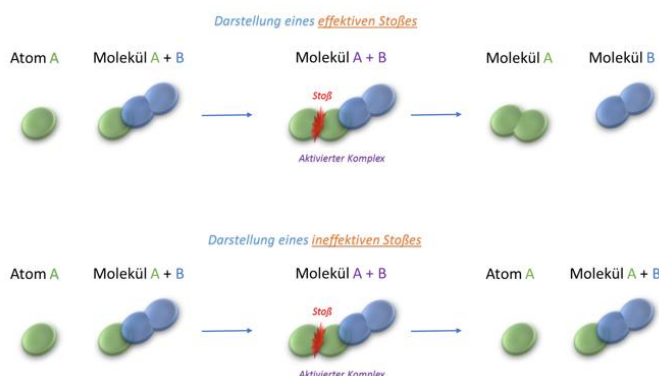
Störung	Art der Reaktion	Zunahme der...
Temperaturerhöhung	exotherm	Edukte
	endotherm	Produkte
Temperaturerniedrigung	exotherm	Produkte
	endotherm	Edukte

Druckabhängigkeit – Durch Erhöhung des Betriebsdruckes wird die Bildung von Stoffen kleineren Volumens (geringere Stoffmengen) begünstigt. Dagegen bewirkt die Druckerniedrigung das Gegenteil, also die Begünstigung der Bildung voluminöserer Stoffe (größere Stoffmengen). Wichtig ist dabei nur die gasförmigen Komponenten zu berücksichtigen. Ein Beispiel der Druckbegünstigung stellt die Ammoniaksynthese dar.



Durch den Katalysator wird die Aktivierungsbarriere für die Spaltung der Dreifachbindung des Stickstoffmoleküls zwar stark abgesenkt, dennoch sind immer noch hohe Temperaturen für eine angemessene Reaktionsgeschwindigkeit erforderlich. Weil die Gesamtreaktion exotherm ist (Bildung von 2 NH₃: ΔH₀ = -92,5 kJ/mol) führt die hohe Temperatur zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zu den Edukten (Ausgangsstoffen) und verringert deshalb die Ausbeute (Prinzip von Le Chatelier). Da die Reaktion unter Volumenverminderung abläuft, führt der hohe Arbeitsdruck zu einer Erhöhung der Ausbeute. Zudem entfernt man das gebildete Ammoniak laufend aus dem Reaktionssystem.

Katalysator – Ein Katalysator kann die Gleichgewichtslage einer Reaktion zwar nicht ändern, allerdings verursacht er eine raschere Einstellung des dynamischen Gleichgewichts, da er die Aktivierungsenergie der Reaktion herabsetzt



Aktivierungsenergie

Im Jahre 1899 postulierte der spätere schwedische Nobelpreisträger Svante Arrhenius:

Moleküle müssen eine bestimmte Energie besitzen, um miteinander reagieren zu können.

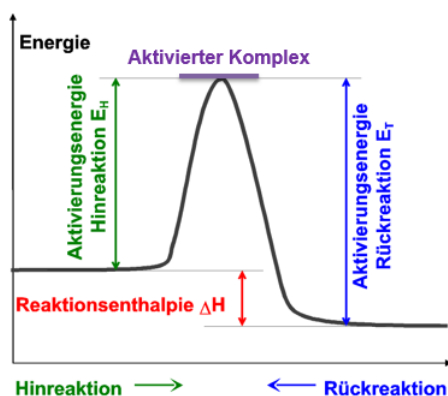
Entsprechend dem kinetischen Stoßmodell kommt diese für die Reaktion notwendige Energie aus der

kinetischen Stoßenergie der Teilchen. Diese Energie kann dafür genutzt werden, Bindungen aufzubrechen, was die Basis für chemische Reaktionen bildet. Solche Stoßreaktionen sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

Die kinetische Energie dient also dazu, die potentielle Energie (Lageenergie) der Moleküle zu erhöhen. Wenn sich die Moleküle zu langsam bewegen, prallen sie voneinander ab, ohne zu reagieren (=ineffektiver Stoß).

Um miteinander zu reagieren, muss die kinetische Energie des Stoßes einen Mindestenergiewert überschreiten, der bestimmt wann eine Reaktion stattfinden kann.

Die Energie, die zum Einleiten einer chemischen Reaktion notwendig ist, nennt man Aktivierungsenergie E_a . Der Wert von E_a ist reaktionsabhängig.



In der oberen Abbildung ist der energetische Verlauf einer chemischen Reaktion dargestellt. Die Hinreaktion verläuft exotherm, da nach der Reaktion der Energiewert des Produkts niedriger ist, als der der Edukten. Um diese Reaktion eingehen zu können, muss eine Energieschwelle („Energieberg“) überwunden werden. Dazu ist die zuvor beschriebene Mindestenergie aufzuwenden, welche der Aktivierungsenergie E_a entspricht. Die Anordnung der Atome am Scheitelpunkt der Energieschwelle wird als aktivierter Komplex oder Übergangszustand

bezeichnet. Dieser Zustand ist nicht stabil, daher wird der Komplex nur vorübergehend bestehen, bevor dann die Reaktionspartner einen der beiden Energiewerte im Energietal einnehmen. Die Rückreaktion – in der Abbildung blau gekennzeichnet – ist wiederum endotherm. Die Energieänderung – daher die Reaktionsenthalpie ΔH (in der Abbildung rot gekennzeichnet) – hat keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Sie hängt jedoch mit der Aktivierungsenergie E_a zusammen, sodass gilt:

Je niedriger die Aktivierungsenergie E_a ist, desto schneller verläuft die Reaktion.

Arrhenius formulierte die Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit in der sogenannten Arrhenius-Gleichung:

k ... Geschwindigkeitskonstante []

A ... Frequenzfaktor (präexponentieller Faktor; aus Stoßtheorie) []

E_a ... Aktivierungsenergie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

R ... ideale Gaskonstante [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

T ... Temperatur [K]

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

Zur Vereinfachung wird der Exponent oft zu einer Zahl zusammengefasst:

$-E_a/RT$... Arrheniuszahl γ []

Exotherm/Endotherm

Bei einer chemischen Reaktion muss eine bestimmte Energie – die Aktivierungsenergie – aufgewendet werden, um eine Energieschwelle überschreiten zu können. Ist die

Energieschwelle überwunden muss die Energiedifferenz zwischen Scheitelpunkt und Energieniveau des Produkts in einer bestimmten Form wieder abgegeben werden. In den meisten Fällen geschieht diese Abgabe in Gestalt von Wärme.

Die Gesamtbilanz der durch das System an die Umgebung abgegebenen Energie wird als Reaktionsenthalpie $\Delta H_{\text{Reaktion}}$ bezeichnet.

$$\Delta H_{\text{Reaktion}} = H_2 - H_1$$

ΔH ... Änderung der Reaktionsenthalpie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]
 ΔU ... Änderung der inneren Energie (=Arbeit die ein System verrichtet) [J]
 p ... Druck [Pa]
 ΔV ... Änderung des Volumens [m^3]

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

„Die Änderung der Enthalpie H ist die Summe aus der Änderung der inneren Energie eines Systems und dem Produkt aus Druck und Volumenänderung. Sie ist der Wärmegehalt eines Systems bei konstantem Druck.“

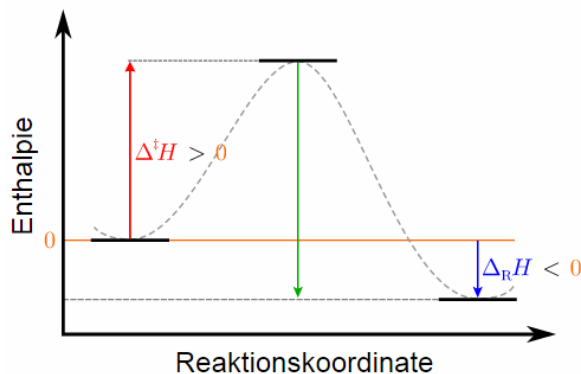
Je nachdem ob die Reaktionsenthalpie einen positiven oder negativen Wert annimmt, kann man zwei verschiedene Arten von chemischen Reaktionen unterscheiden:

Exotherme Reaktion

Als exotherm bezeichnet man eine chemische Reaktion, bei der Energie an die Umgebung abgegeben wird. Bei einer exothermen Reaktion ist die Änderung der Reaktionsenthalpie ΔH negativ.

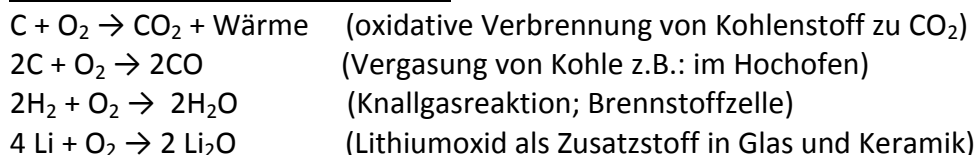
$$\Delta H_{\text{Reaktion}} = H_2 - H_1 < 0$$

Bei der exothermen Reaktion wird Wärme frei und an die Umgebung abgegeben. Die untere Abbildung zeigt ein Energieschema solch einer Reaktion (die Änderung der Reaktionsenthalpie ist in den folgenden Abbildungen als $\Delta_R H$ gekennzeichnet).



Es ergibt sich, dass bei der Rückreaktion einer exothermen Reaktion $\Delta H > 0$ ist, also der Umgebung Wärme entzogen wird.

Beispiele exothermer Reaktionen:



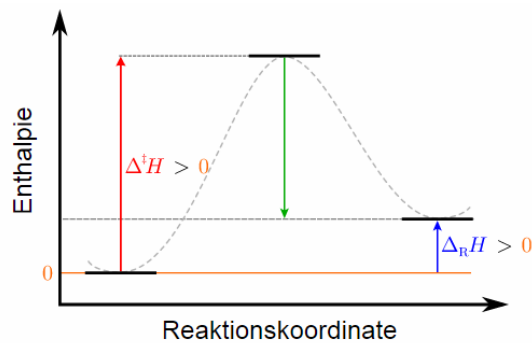
Endotherme Reaktion

Als endotherm werden in der Chemie Reaktionen bezeichnet, bei denen Energie zugeführt werden muss. Bei einer endothermen Reaktion ist die Änderung der Reaktionsenthalpie ΔH positiv.

$$\Delta H_{\text{Reaktion}} = H_2 - H_1 > 0$$

Eine endotherme Reaktion ist demnach eine Reaktion, bei der Energie in Form von Wärme aus der Umgebung aufgenommen wird. Sie stellt also das Gegenteil einer exothermen Reaktion dar.

Die nachfolgende Abbildung zeigt das Energieschema einer endothermen Reaktion.



Der Unterschied zur exothermen Reaktion liegt darin, dass diese freiwerdende Energie geringer als die Aktivierungsenergie ist und daher nicht ausreicht, die Reaktion weiter voranzutreiben. Die Reaktionsenergie ist insgesamt positiv. Daher muss, um die Reaktion nicht zu unterbrechen, während der Reaktion kontinuierlich Energie von außen zugeführt werden. Daher verlaufen endotherme Reaktionen meistens nur unter hohen Temperaturen.

Beispiele endothermer Reaktionen:

$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$ (Elektrolyse von Wasser z.B.: Treibstoff für Brennstoffzellen)

$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ (Vergasung von Kohle mit Wasserdampf)

$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (Brennen von Kalk)

$\text{H}_2\text{O}_{(s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (Schmelzen von Wasser, keine chemische Reaktion, sondern ein physikalischer Vorgang)

Katalysator

Beschäftigt man sich mit der Kinetik chemischer Reaktionen, kommt man am Begriff Katalysator nicht vorbei.

In fast allen lebensnotwendigen, biochemischen Reaktionen, wie der Photosynthese, der Atmung oder der Energiegewinnung aus Nahrung, sind Katalysatoren maßgeblich beteiligt. So widmet man sich besonders in der industriellen chemischen Forschung dem Thema, um neue, effektive und nützliche Katalysatoren entwickeln zu können. Andererseits sucht man nach Möglichkeiten, bestimmte Katalysatoren die unerwünschte Reaktionen fördern, zu entfernen etwa solche, die Metalle rosten, oder unseren Körper altern lassen.

Unter Katalysator versteht man eine Substanz, die die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht indem es die Aktivierungsenergie der Reaktion verringert, ohne in diesem Prozess selbst eine dauerhafte chemische Veränderung zu durchlaufen.

Dies geschieht, indem der Katalysator durch Veränderung des Reaktionsmechanismus oder durch Veränderung der räumlichen Lage der Reaktanden zueinander die Aktivierungsenergie herabsetzt. Beschleunigen Katalysatoren eine Reaktion, so spricht man von positiver Katalyse, im Gegensatz zur negativen Katalyse, falls Reaktionen gehemmt werden bzw. unerwünschte Nebenreaktionen beschleunigt werden. Wird der Katalysator während einer Reaktion gebildet, handelt es sich um Autokatalyse. Des Weiteren kann man zwischen homogener und heterogener Katalyse unterscheiden:

Homogene Katalyse – Hier befinden sich sowohl der Katalysator, als auch die Reaktanden in der gleichen Phase (gasförmig oder flüssig). Ein Beispiel dafür ist die Oxidation von SO_2 (Schwefeldioxid) zu SO_3 (Schwefeltrioxid) mit NO_2 (Stickstoffdioxid) nach dem Bleikammerverfahren zur Schwefelsäureherstellung.

Heterogene Katalyse – Katalysator und Reaktanden liegen in unterschiedlichen Phasen vor. In der Regel läuft die katalytische Reaktion dabei an der Oberfläche des Katalysators ab. Man spricht dann von einer Kontakt-Katalyse. Beispiele dafür sind die Ammoniaksynthese nach dem Haber/Bosch-Verfahren, die Bildung von SO_3 nach dem Kontaktverfahren, oder die Ammoniakverbrennung (Ostwald-Verfahren).

Die heterogene Katalyse spielt besonders bei der Reduzierung der schädlichen Abgase durch den Automobilverkehr eine große Rolle. Der Katalysator, der Teil der Auspuffanlage (im Bild zu sehen) ist, bewirkt dabei folgendes:: Die bei der Verbrennung von fossilen Kraftstoffen entstehende Stickstoffoxide, Kohlenmonoxid, sowie die unverbrannten Kohlenwasserstoffe werden durch Redox-Reaktionen in weniger problematische Stoffe umgewandelt:

Oxidation (an der Luft): $\text{CO}, \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

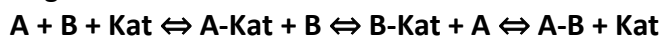
Reduktion: $\text{NO}, \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2$

Autokatalysatoren sind in der Regel Übergangsmetalloxide (CuO , Cr_2O_3) oder Edelmetalle (Pt). Die Effizienz dieser Katalysatoren ist mit 96%-iger Umwandlung des Kohlenmonoxids bemerkenswert hoch, bedenkt man die kurze Kontaktzeit des Katalysators mit den Abgasen von 100-400 ms. (Quelle: T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten; Chemie-Die zentrale Wissenschaft; Pearson, 2007)

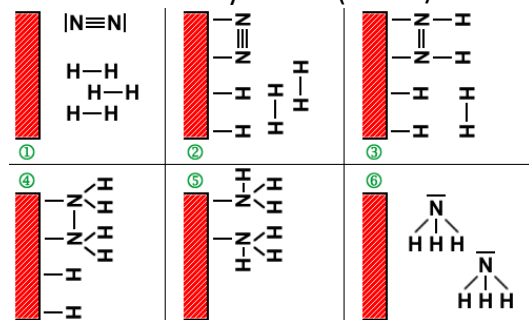
Was geschieht eigentlich, wenn wir einen chemischen Katalysator in ein System zugeben, welches sich im chemischen Gleichgewicht befindet?

Ein Katalysator senkt die Aktivierungsenergie im Übergangszustand, zwischen Reaktanden und Produkten. Die folgende Abbildung erläutert das Funktionsprinzip eines Katalysators grafisch.

Die Wirkungsweise eines Katalysators beruht meist darauf, dass er mit einer der Ausgangssubstanzen eine reaktionsfähige Zwischenverbindung bildet, die eine geringere Aktivierungsenergie besitzt als der aktivierte Komplex aus den Reaktanden. Die Zwischenverbindung reagiert mit dem anderen Reaktionspartner dann so weiter, dass der Katalysator im Lauf der Reaktion wieder freigesetzt wird. Im Idealfall bildet sich der Katalysator unverbraucht zurück. Ein möglicher Reaktionsverlauf mit Katalysator könnte wie folgt aussehen:



In vielen Fällen beruht die Katalysatorwirkung auf der chemischen Bindung (Chemisorption) der Reaktionspartner an die Katalysatoroberfläche. Hierdurch werden bestehende Bindungen gelockert und dann neu geknüpft. Die Reaktion $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ wird mit dem Katalysator K zerlegt in $\text{A} + \text{K} \rightarrow \text{AK}$ und $\text{AK} + \text{B} \rightarrow \text{AB} + \text{K}$. Auch das zuvor genannte Beispiel der Ammoniak-Synthese (Haber/Bosch-Verfahren) läuft nach diesem Prinzip ab. Die



nachfolgende Abbildung zeigt die katalytischen Zwischenstufen der Reaktion der Reaktanden (N_2 und H_2) mit dem Eisenkatalysator (rote Oberfläche) schematisch.

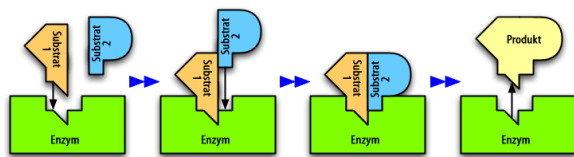
Der Katalysator erniedrigt über den Umweg eines Zwischenstoffes die Aktivierungsenergie der Reaktion. Die Geschwindigkeitskonstante k und mit ihr die Reaktionsgeschwindigkeit v werden dadurch erhöht, d.h. die Reaktion wird

beschleunigt.

Der Katalysator übt keinen Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts einer Reaktion aus, denn er erhöht nur die Geschwindigkeit von Hin- und Rückreaktion. Er beschleunigt die Einstellung des Gleichgewichts und verändert gegebenenfalls den Reaktionsmechanismus.

Würde er das Gleichgewicht beeinflussen können und damit die Situation der Stoffe vor und nach der Reaktion, hieße das er könnte die gesamte freiwerdende Energie der Reaktion verändern. Das würde dann gegen den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verstoßen, der den Bau eines chemischen Perpetuum mobile ausschließt.

Biochemische, heterogene Katalysatoren werden Enzyme genannt. Das sind hochmolekulare Proteine, die an enzymatischen Reaktionen in lebenden Organismen beteiligt sind. Für gewöhnlich gehen sie eine sehr spezifische Enzymreaktion ein („Schlüssel-Schloss-Prinzip“, nachfolgende Abbildung). Die spezifischen Reaktanden, die an der katalytischen Reaktion teilnehmen, werden Substrate genannt. Trotz der Größe eines Enzyms wird die Reaktion nur an einem bestimmten Teil des Moleküls, am sogenannten aktiven Zentrum katalysiert.



Die Stickstofffixierung, ein enzymkatalytischer Kreislauf, bildet eine Grundlage des Lebens. Die untere Grafik stellt ein vereinfachtes Bild des Stickstoffkreislaufs dar. Die Verbindungen von Stickstoff im Erdboden sind

wasserlösliche Spezies, wie NH_3 , NO_2^- und NO_3^+ und können durch das Grundwasser aus dem Boden gespült werden. Eben diese Stickstoffverbindungen werden von Pflanzen in Biomoleküle umgewandelt und dann von Tieren aufgenommen, die diese Pflanzen essen. Tierische Abfallprodukte, abgestorbene Pflanzen und tote Tiere werden von bestimmten Mikroorganismen (Bakterien) angegriffen, die N_2 in die Atmosphäre ausstoßen. Dieses wird im Erdboden fixiert – durch Pflanzen die das Enzym Nitrogenase enthalten – und der Kreislauf beginnt von Neuem...

9. Elemente und ihre Verbindungen

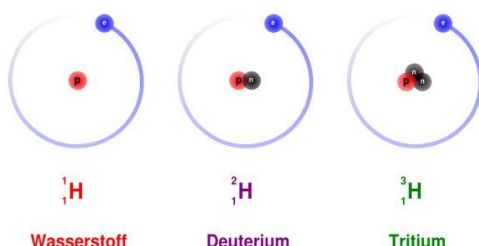
Wasserstoff

Wasserstoff nimmt im Periodensystem eine Sonderstellung ein. Wasserstoff als Element hat nur ein Valenzelektron und ist somit mit den Elementen der 1. Hauptgruppe zu vergleichen. Genauso ist aber der Vergleich mit den Elementen der 7. Hauptgruppe naheliegend, da auch ihnen ein Valenzelektron fehlt um die Edelgaskonfiguration zu erreichen. Trotzdem sind die Unterschiede zu den Elementen der genannten Hauptgruppen grundlegend, da er sich durch seine Elektronegativität (größer als die Hauptgruppenelemente der 1., aber kleiner als die der 7. Hauptgruppe) deutlich von ihnen abgrenzt. Seine Sonderstellung wird noch dazu durch seinen kleinen Atomradius unterstrichen, der es ihm erlaubt mit vielen anderen Elementen Verbindungen einzugehen. Weiters ist der Wasserstoff ein Hauptbestandteil aller Organismen und nimmt mit einem Anteil von 15% der Erdoberfläche (Ozeane, Erdreich und Atmosphäre) – hauptsächlich in gebundener Form in Wasser sowie in fossilen Rohstoffen – ein. Im Weltall ist der Wasserstoff das mit 50% mit Abstand häufigste Element und ist Brennstoff vieler Sterne (Stichwort: Kernfusion).

Physikalische Eigenschaften des Wasserstoffs

- farb-, geruch- und geschmackloses Gas
- Nichtmetall; trotzdem erscheint es unter sehr hohen Drücken (im Inneren mancher Sterne) als Metall
- unpolares Molekül, dieschwachen intermolekularen Anziehungskräfte schlagen sich in den niedrigen Werten für Siedepunkt und Schmelzpunkt des Wasserstoffs nieder(bei Normalbedingungen):
- Siedepunkt: $-252,7\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Schmelzpunkt: $-259,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (relevant für flüssigen Wasserstoff)
- kritische Temperatur: $-240\text{ }^{\circ}\text{C}$
- unlöslich in Wasser
- geringe Molekülmasse -> großes Diffusionsvermögen; bei manchen Metallen (vor allem Platin und Eisen u.a.) kommt es dadurch zu einem unerwünschten Phänomen, der Wasserstoffversprödung
- Geringe Dichte als Gas: $\rho = 0,0899\text{ g/L}$ (im Vergleich: Dichte von Luft: $\rho = 1,3\text{ g/L}$)
- niedrige Elektronegativität (2,2)
- in hohen Konzentrationen bildet es explosive Gemische mit Sauerstoff oder anderen oxidierenden Gasen (Knallgas,...)

Isotop des Wasserstoffs	Bezeichnung	Vorkommen [%]
^1_1H	Wasserstoff	99,985
^2_1H	Deuterium (Symbol: D)	0,015
^3_1H	Tritium (Symbol: T)	10^{-15}



Natürliche Isotope des Wasserstoffs

Es sind drei Isotope des Wasserstoffs bekannt. Das am häufigsten vorkommende Wasserstoff-Isotop ^1H , das Deuterium (auch schwerer Wasserstoff genannt) und das Tritium.

Trotz ihres geringen Anteils, spielen die Isotope Deuterium und Tritium für vielen technische

Anwendungen eine wichtige Rolle.

- Tracer in der Chemie und Biochemie
- Brennstoffgemisch (mit Tritium) im Kernfusionsreaktor
- Leuchtsoffröhren (Quelle für UV-Licht)

Als Brennstoff unserer Sonne, werden Wasserstoffkerne zu Helium fusioniert (Kernfusion) und Strahlen die entstehende Fusionsenergie in Form von Strahlung aus, die wir als Sonnenlicht wahrnehmen (UV/Vis-Strahlung).

Seit mehreren Jahrzehnten versuchen Forscher das Prinzip der Kernfusion in einen kleinen Maßstab umzusetzen und auf der Erde, zur Energieproduktion nutzbar zu machen. Es wäre eine sehr vielversprechende Technologie, die möglicherweise eine dauerhafte Lösung für unseren ständig wachsenden „Energiehunger“ bringen würde.

Chemische Eigenschaften von Wasserstoff

In der Regel finden Reaktionen mit molekularem Wasserstoff (H_2 : homomolekular in seiner natürliche vorkommenden Form) bei erhöhten Temperaturen statt. Grund dafür ist die relativ hohe Bindungsenergie (431 kJ/mol) der H-H Bindung, die für das Eingehen einer Reaktion aufgebrochen werden muss. Man kann die Verbindungen von Wasserstoff in verschiedene Kategorien einteilen:

salzartige Hydride

Wasserstoff reagiert mit Alkali- und Erdalkalimetallen zu sogenannten (salzartigen) Hydriden. Das sind Verbindungen in denen der Wasserstoff, wegen seiner höheren Elektronegativität im Vergleich zum Alkali- bzw. Erdalkalimetall, als Hydrid-Anion H^- vorkommt.

Beispiel: $2 Na(s) + H_{2(g)} \rightarrow 2 NaH(s)$ (Natriumhydrid; starke Base)

$Ca(s) + H_{2(g)} \rightarrow CaH(s)$ (Calciumhydrid; mit H_2O : Bildung von Wasserstoff)

Einlagerungsverbindungen

Der Wasserstoff geht mit Übergangsmetallen der 3. bis 5. Nebengruppen sowie Palladium, Chrom und Nickel Einlagerungsverbindungen ein (= nichtstöchiometrische Verbindungen). Dabei werden die Wasserstoffmoleküle in die Lücken der Metall-Atompackungen eingelagert. Diese Verbindungen haben metallischen Charakter und Eigenschaften. Sie sind elektrische Leiter. Durch Erwärmung der Einlagerungsverbindungen kann der eingelagerte Wasserstoff wieder abgegeben werden, somit haben diese Arten von Verbindung als Wasserstoffspeicher technische Relevanz.

Wasserstoff-Verbindungen der Nichtmetalle

In Verbindungen mit Nichtmetallen sind die Wasserstoffatome kovalent gebunden.

Reaktion mit Halogenen: $H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2 HCl(g)$ (farbloser, gasförmiger Chlorwasserstoff)

Reaktion mit Sauerstoff: $2 H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2 H_2O$ (Knallgasreaktion; stark exotherm !)

Reaktion mit Stickstoff: $3 H_{2(g)} + N_{2(g)} \rightarrow 2 NH_{3(g)}$ (Haber/Bosch-Synthese)

Reaktion mit Kohlenstoff $2 H_{2(g)} + C(s) \rightarrow CH_{4(g)}$ (Kohlehydrierung; Herstellung von KW)

In diesen Reaktionen sind die H-Atome die elektropositiven Partner. In den Ionen [BH₄]- und [AlH₄]-sind sie allerdings der elektronegravere Partner und vermögen somit als Reduktionsmittel zu reagieren.

Reduktion von Metalloiden zu Metallen

Wird in der Metallurgie vorwiegend verwendet um u.a. metallische Erze in Metalle zu reduzieren (die Wasserstoffatmosphäre wirkt reduzierend).

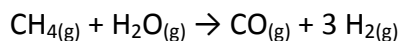
Beispiel: $\text{CuO(s)} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{H}_2\text{O}$ (Reduktion zu metallischem Kupfer)

Herstellung von Wasserstoff (technische Herstellungsverfahren)

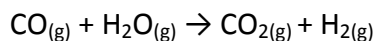
Es gibt viele Möglichkeiten Wasserstoff industriell herzustellen. Ein industrielles Verfahren, sowie eine Labormethode zur Herstellung in kleinen Dimensionen, werden nachfolgend kurz vorgestellt.

Steam-Reforming (industriell)

Das Steam-reforming ist ein Prozess zur Herstellung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen, vorwiegend aus Erdgas. Im ersten Schritt wird Wasserdampf (englisch „steam“) bei 900°C über einen Ni-Katalysator geleitet, wobei Kohlenmonoxid und Wasserstoff entsteht:



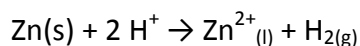
Das entstandene Kohlenmonoxid wird mit weiterem Wasserdampf bei 450°C über einem Katalysator weiter umgesetzt. Diesen 2. Schritt nennt man Kohlenoxid-Konvertierung:



Bei anderen industriellen Verfahren wie z.B. Chlor-Alkali-Elektrolyse, „Cracking“, Wassergas, Kohlevergasung, CO- Konvertierung entsteht H₂ als Nebenprodukt.

Metall und Säure (Labormaßstab)

Unedle Metalle reagieren mit Säuren unter Bildung von Wasserstoff:



- Raketentreibstoff (flüssiger Wasserstoff)
- Haber/Bosch-Verfahren zur Ammoniakherstellung
- Reduktionsmittel zur Gewinnung von bestimmter Metalle (Mo,W,..)
- Synthese von Methanol aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff
- Synthese von Chlorwasserstoff
- Raffination von Erdöl
- Brennstoff beim Schweißen

Sauerstoff

Sauerstoff ist mit 48,9 % das häufigste Element der Erdkruste sowie mit rund 30 % Gewichtsanteil nach Eisen das zweithäufigste Element der Erde insgesamt. Der Anteil elementaren Sauerstoffs in der Luft beträgt ungefähr 21 Vol%. Die meisten Minerale haben Sauerstoff in ihrer Struktur gebunden. Das wichtigste Mineral ist Siliziumdioxid (SiO₂),

Hauptbestandteil des Sandes und vieler wichtiger Mineralien. Der menschliche Körper besteht zu über 60% aus gebundenem Sauerstoff. Mit diesem gebundenen Anteil ist vor allem das Wasser gemeint aus dem der Körper zu etwa 70% besteht.

Man sieht also, Sauerstoff ist eine der Grundlagen des Lebens auf der Erde. Auf der anderen Seite hat dieses Element aber auch eine „zerstörerische“ Seite, bedenkt man, dass Verfallsprozesse, wie die Korrosion von Metallen auf der Einwirkung des Sauerstoffs basieren.

Physikalische Eigenschaften des Sauerstoffs

- überwiegend als kovalentes homogenes Molekül O_2 vorhanden
- elementares O existiert als Sauerstoffradikal $O\cdot$, zerfällt aber sofort (kommt in stabiler Form im Weltall (Vakuum) vor)
- farb- und geruchsloses Gas
- O_3 (Ozon) ist die metastabile, energiereiche und reaktivere Form
- Schmelztemperatur: $-219\text{ }^\circ\text{C}$ (blaue Kristalle in fester Form)
- Siedetemperatur: $-183\text{ }^\circ\text{C}$ (farblose Flüssigkeit)
- Niedrige Löslichkeit in Wasser
- Dichte: 1,429 g/l (bei 273,15 K)
- hohe Elektronegativität (3,44)

Natürliche Isotope des Sauerstoffs

Drei Sauerstoff-Isotope kommen in der Natur vor:

Isotop des Sauerstoffs	Bezeichnung	Vorkommen [%]
^{16}O	Sauerstoff	99,76
^{17}O	-	0,037
^{18}O	-	0,20

Insgesamt sind 13 verschiedene Isotope des Sauerstoffs bekannt, haben aber solch kleine Zerfallszeiten, dass sie im wissenschaftlichen Sinn praktisch keine Bedeutung haben.

Die beiden Sauerstoff-Isotope ^{17}O und ^{18}O tragen sozusagen Information über die Geschichte der Erde in sich. Durch eine Isotopenuntersuchung von Eisbohrkernen oder Sedimentproben und die Bestimmung des $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses lassen sich Informationen über die Durchschnittstemperatur und damit die Klimaerwärmung und -abkühlung in früheren Zeiten gewinnen. Damit ist auch die Dauer bzw. der Zeitpunkt früherer Eiszeiten feststellbar.

Chemische Eigenschaften des Sauerstoffs/Wassers

Sauerstoff ist ein oft verwendetes Oxidationsmittel. Wegen der hohen Bindungsenergie der kovalenten O-O Bindung, finden die meisten Reaktionen in der Regel bei hohen Temperaturen statt. Reaktionen mit Sauerstoff sind typischer Weise stark exotherm und laufen von selbst ab, wie man beispielsweise an Waldbränden oder ähnlichen Verbrennungen sehen kann. Im Gegensatz zu den Reaktionen gasförmigen Sauerstoffs

reagiert in Wasser gelöster Sauerstoff viel schneller. Dies spielt bei Atmungsvorgängen im Organismus oder bei der Metallkorrosion eine Rolle. Sauerstoff reagiert mit allen Metallen sowie mit vielen Nichtmetallen, sogar mit manchen Edelgasen wie etwa Xenon:

Reaktion mit Metallen

Bei der Reaktion mit Metallen bilden sich sogenannte Metalloxide, wobei das Metall hierbei oxidiert wird (= Oxidationszahl des Metalls steigt). In feiner Form verbrennen einige Metalle bei Kontakt mit Sauerstoff (z.B.: an der Luft), wie beispielsweise Aluminium oder Natrium, sehr intensiv.

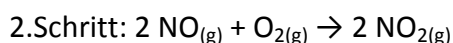
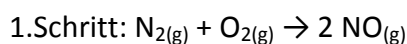
Beispiel: $\text{Mg}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{MgO}_{(s)}$

Reaktion mit Nichtmetallen

Auch hier werden Oxide ausgebildet, wobei die Oxidationszahl der entstehenden Verbindung stark von der Verfügbarkeit (Konzentration) des Sauerstoffs abhängt. Bei niedrigen Konzentrationen bilden sich Verbindungen mit niedrigen Oxidationszahlen, bei höheren solche mit höheren Oxidationszahlen. Ein gutes Beispiel zur Veranschaulichung ist die Bildung von Kohlenmonoxid (CO) oder Kohlendioxid (CO₂) die stark von der Sauerstoffverfügbarkeit (Sauerstoffpartialdruck pO₂) abhängt:

Das giftige Kohlenmonoxid ist das Resultat einer Verbrennung mit zu wenig Sauerstoff. Dies kann z.B. in nicht gut durchlüfteten Geräten wie Öl und Gasöfen, Gas-Wasserheizern, Kerosinheizern und Kaminen stattfinden. Bei höherer Verfügbarkeit von Sauerstoff (Grenzwert wird hier nicht definiert), bildet sich Kohlendioxid. Es ist schwerer als Luft und sammelt sich deshalb in Bodennähe an.

Die Reaktion von Stickstoff mit Sauerstoff ist eine der wenigen Verbrennungsreaktionen die endotherm ist:



Ozon

Sauerstoff tritt in zwei allotropen Formen auf. Allotropie bedeutet, dass ein Element in verschiedenen Formen im gleichen Aggregatzustand auftritt. Beim Sauerstoff sind das das kovalente Homodimer O₂, sowie das dreiatomige Molekül Ozon O₃.

Ozon ist ein blassblaues, giftiges Gas mit einem charakteristischen Geruch. Es ist außerdem ein sehr starkes Oxidationsmittel. Das Molekül entsteht aus O₂ durch elektrische Entladung oder durch Einwirkung von ultravioletter Strahlung. Ozon ist ein Mesomer, das heißt, es lässt sich durch zwei verschiedene Grenzstrukturen charakterisieren, wobei keine dieser Grenzformeln die Bindungsverhältnisse und damit die Verteilung der Elektronen in ausreichender Weise beschreiben, sondern die tatsächliche Elektronenverteilung im Molekül bzw. Ion zwischen den von den Grenzformeln angegebenen Elektronenverteilungen liegt.

Herstellung und Gewinnung von Sauerstoff

Linde-Verfahren und Elektrolyse (industrielle Herstellung)

Sauerstoff wird fast ausschließlich durch fraktionierte Destillation von Luft gewonnen. Das Linde-Verfahren ermöglicht eine Verflüssigung der Luft, wobei im Anschluss eine Destillation

durchgeführt wird. Die Bestandteile der verflüssigten Luft weisen unterschiedliche Siedetemperaturen auf, die ausgenutzt werden um durch fraktionierte Destillation den reinen Sauerstoff vom Stickstoff sowie den Edelgasen zu trennen.

Mittels Elektrolyse kann aus Wasser hochreiner Sauerstoff erhalten werden, allerdings nur in kleinen Mengen und unter kostspieligen Bedingungen.

Thermische Zersetzung von Sauerstoff-Verbindungen (Labormaßstab)

Durch thermische Zersetzung von Oxiden, Peroxiden, Nitraten oder Chloraten kann Sauerstoff erzeugt werden.

Beispiel: Durch Erhitzen von Ag_2O zersetzt sich die Verbindung in ihre Elemente.

Sauerstoff durch Photosynthese

Pflanzliche Organismen benötigen Wasser und Kohlendioxid um aus diesen Bausteinen Kohlenhydrate (Zucker) zu synthetisieren. Als Energiequelle für diese biochemische Reaktion dienen Photonen, die das Sonnenlicht zur Verfügung stellt. Als "Abfallprodukt" dieser Synthese entsteht der Sauerstoff, den bekanntermaßen Menschen und Tiere zum Atmen



benötigen. Diese natürliche Art der Herstellung von Sauerstoff nennt man deshalb Photosynthese, die nach folgendem Schema abläuft (sehr vereinfacht dargestellt):

Technische Anwendungen von Sauerstoff

Die Eigenschaft des Sauerstoffs Verbrennungsvorgänge zu beschleunigen, sowie die Atmung zu unterstützen macht ihn vielfältig einsetzbar. Er wird in erster Linie für folgende Anwendungen verwendet:

- Stahlerzeugung (z.B.: zum „Ausblasen“ von Kohlenstoff aus dem Roheisen mittels LD-Verfahren)
- Herstellung bestimmter Sauerstoff-Verbindungen (Peroxide)
- Raketentreibstoff (zusammen mit Wasserstoff)
- Schweißtechnik (Verbrennung von Acetylen)
- Abwasserbehandlung durch Belüftung (Belebungsbecken)
- Atmungsgas in der Medizin, im Tauchsport oder für U-Boote
- Oxidationsreaktionen (Verbrennung, Atmung, Rosten,...)

Wasser

Wasser ist neben dem molekularen Sauerstoff die zweite sauerstoffhaltige, essenzielle Substanz, die das Leben auf Erden erst ermöglicht. Als Molekül kann es in drei Aggregatzuständen vorkommen:

- Eis (Feststoff)
- Wasser (Flüssigkeit)
- Dampf (Flüssig-Gas)

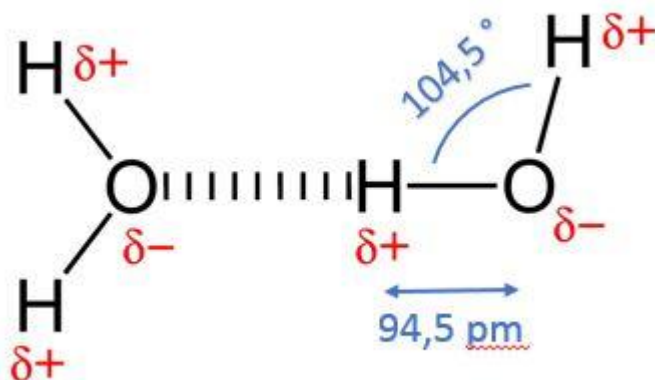
Die Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen sowie seine geometrische und chemische Struktur geben dem Wasser eine einzigartige Position in der Evolutionsgeschichte der Erde.

Dipolmoment - Polarität im Molekül

Durch die unterschiedliche EN der Elemente O und H im Molekül bilden sich Partialladungen mit negativer Polarität am Sauerstoffatom und positiver am Wasserstoffatom aus, welches in einem Dipol resultiert (siehe nachfolgende Abbildung).

Clusterbildung durch Wasserstoffbrücken

Weil Wassermoleküle Dipole sind, besitzen sie ausgeprägte zwischenmolekulare Anziehungskräfte und können sich durch Wasserstoffbrückenbindung zu Clustern zusammenlagern. Dabei handelt es sich nicht um beständige, feste Verkettungen. Der Verbund über Wasserstoffbrückenbindungen besteht nur für Bruchteile von Sekunden, wonach sich die einzelnen Moleküle wieder aus dem Verbund lösen und sich in einem ebenso kurzen Zeitraum erneut – mit anderen Wassermolekülen – verketteten. Dieser Vorgang wiederholt sich ständig und führt letztendlich zur Ausbildung von variablen Clustern.



Daraus ergründen sich außerdem sämtliche physikochemische Eigenschaften des Wassers:

- Anomalie des Wassers (höchste Dichte des Wassers bei 4°C)

Aufgrund der mit anderen Wassermolekülen eingehenden Wasserstoffbrückenbindungen besitzt Wasser die Eigenschaft bei 4°C die höchste Dichte auszubilden und bei Unterschreitung der Temperatur kontinuierlich bzw. sprunghaft (am Gefrierpunkt) an Dichte zu verlieren (und an Volumen zuzunehmen).

- Schmelzpunkt: 0°C (=273,15 K)
- Siedepunkt: 100°C (=373,15 K)
- kritischer Punkt: 373°C (=646,15K)
- hohe Oberflächenspannung (73mN bei Raumtemperatur)
- "Mpemba-Effekt" = Phänomen welches das Gefrierverhalten von Wasser bei unterschiedlichen Anfangstemperaturen beschreibt

Kohlenstoff, Oxide und Kohlensäure

Kohlenstoff ist ein essentielles Element der Biosphäre, da jede Lebensform aus Kohlenstoffverbindungen aufgebaut ist. Unsere Verdauung basiert auf dem Abbau von Biomolekülen, die aus Kohlenstoffverbindungen bestehen, wie beispielsweise Kohlenhydrate, Fette oder Proteine. Die Vielfältigkeit der auf Kohlenstoff basierenden Verbindungen lässt sich auf die schier unbegrenzte Möglichkeit an Verknüpfungen des Kohlenstoffs zurückführen. Sie lassen sich in vielfältiger Art zu Ketten, Verzweigungen oder Ringen verbinden und können noch dazu Mehrfachbindungen (Doppel- und Dreifachbindungen) ausbilden.

Physikalische Eigenschaften des Kohlenstoffs

- allotroper Feststoff
- Modifikationen: Graphit (hexagonale Kristallstruktur), Diamant (kubisch flächenzentriert)
- hohe Temperaturbeständigkeit (höchste aller Materialien)
- Sublimationstemperatur: 3642 °C
- diamagnetisch
- Dichte: $\rho_{\text{Graphit}} = 2,26 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{Diamant}} = 3,51 \text{ g/cm}^3$
- Es sind im Wesentlichen zwei elementare Formen des Kohlenstoffes bekannt: Einerseits Graphit, in dem die Kohlenstoffatome in einer hexagonalen Raumstruktur angeordnet sind, andererseits der Diamant, mit einer kubisch flächenzentrierten Form. Ihr Auftreten hängt von äußeren Gegebenheiten, wie Druck und Temperatur ab.
- Daneben gibt es noch die sogenannten Fullerene, die eine eigentümliche, käfigartige Struktur aufweisen.

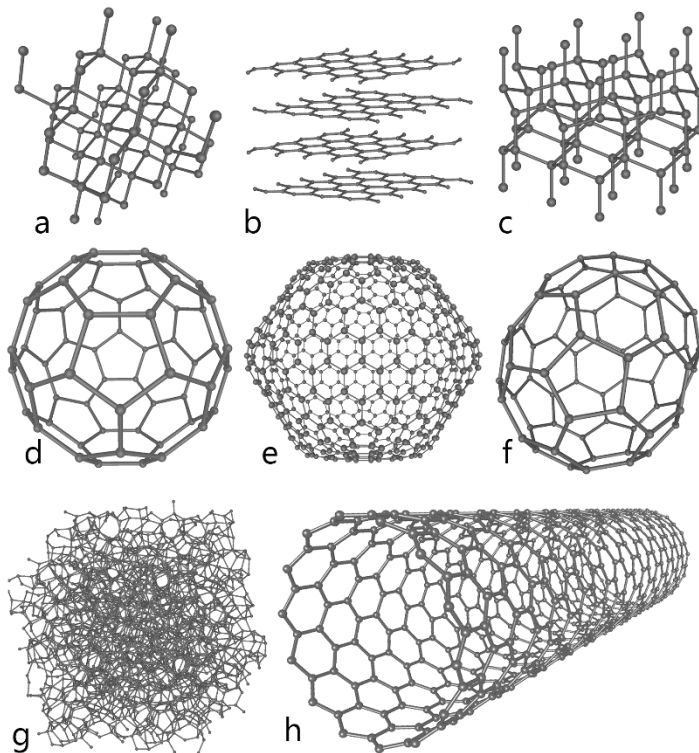
Diamant (Abbildung a)

Im Diamant bildet sich eine Raumstruktur, in der jedes Kohlenstoffatom mit vier anderen kovalent verknüpft ist. Damit sind sämtliche Valenzelektronen an Bindungen beteiligt. Dementsprechend ist Diamant extrem hart, sehr stabil, hat einen hohen Schmelzpunkt und ist ein elektrischer Isolator. Das Netzwerk der Kohlenstoffatome im Diamantgitter ist als eine dreidimensionale Anordnung von verknüpften, „geschwungenen“ Sechsecken anzusehen. Diamant ist farblos, wird deshalb auch in sehr speziellen Bereichen der Optik angewendet. Die prestigeträchtigste Anwendung finden Diamanten als hochwertige Edelsteine. Eine höhere wirtschaftliche Bedeutung haben sie aber heute durch ihre industrielle Verwendung als Schneidstoff von Bohr-, Schneid- und Schleifwerkzeugen sowie als Zugabe in Polierpasten, wobei man sich ihre große Härte, Verschleißfestigkeit und ihr Wärmeleitvermögen zunutze macht.

Graphit (b)

Im Unterschied zum Diamant ist Graphit ein schwarzer, weicher Feststoff mit leichtem metallischem Glanz. Der Graphit-Kristall ist aus ebenen Schichten aufgebaut, in denen – in einer bienenwabenförmigen Anordnung – regelmäßige Sechsecke verknüpft sind. Diese Schichten werden nur durch schwache Wechselwirkungen zusammengehalten und können somit leicht verschoben werden. Deshalb ist Graphit weich und als Schmiermittel

verwendbar. Sein klassisches Anwendungsgebiet ist die Bleistiftmine. Im Unterschied zum Diamant, ist Graphit ein elektrischer Leiter.



Eine einzelne Schicht aus dem Graphit-Kristall wird Graphen-Schicht genannt. Jedes Kohlenstoffatom ist hier an drei andere Kohlenstoffatome gebunden und jede Bindung ist gleich lang. Neuerdings haben es Forscher geschafft solche Graphen-Schichten im Einzelnen zu isolieren und sind dafür mit dem Nobelpreis in Chemie ausgezeichnet worden. Vor allem für der Elektrotechnik und Sensorik sind die speziellen Eigenschaften des Graphens sehr vielversprechend.

Fulleren (d, e, f)

Fullerene sind Modifikationen von Kohlenstoff, die käfigartige Struktur aufweisen. Das bekannteste, stabile Fulleren ist das C_{60} , welches, nach

seinem Erfinder, auch Buckminsterfulleren genannt wird. Fullerene werden synthetisch hergestellt, kommen aber auch natürlich in Mineralien vor und werden als Radikalfänger in Anti-Aging-Cremen angewendet.

Andere Formen (synthetisch hergestellt): Nanoröhren (h), Kohlenstofffasern (g),...

Isotope des Kohlenstoffs

Isotop des Kohlenstoffs	Vorkommen [%]
^{12}C	98,9
^{13}C	1,1
^{14}C	10^{-10}

^{13}C kann man in NMR-spektroskopischen Untersuchungen detektieren, da es, anders als ^{12}C , über ein magnetisches Moment verfügt. Neben diesen beiden stabilen Isotopen ist nach eine Vielzahl instabiler Isotope bekannt.

Isotope des Kohlenstoffs werden vor allem für die Altersbestimmung organischer Materialien verwendet (=Radiokohlenstoffmethode anhand des ^{14}C Isotops des Kohlenstoffs).

Chemische Eigenschaften des Kohlenstoffs

Wie bereits erwähnt, sind die Möglichkeiten für Verbindungen des Kohlenstoffs nahezu grenzenlos. In diesem Kapitel sollen nur einige wichtige Verbindungen vorgestellt werden, die aus historischen Gründen der anorganischen Chemie zugerechnet werden. Das Gebiet der Kohlenwasserstoffe und der organischen Verbindungen wird in nachfolgenden Kapiteln behandelt.

Carbide

Carbide entstehen durch Erhitzen eines Metalls oder Metalloxids mit Kohlenstoff, Kohlenmonoxid oder einem Kohlenwasserstoff. Man unterscheidet zwischen salzartigen Carbiden (aus Metall-Kationen und Anionen), sowie Einlagerungsverbindungen (aus Nebengruppenmetallen).

Beispiele: TiC, ZrC (Einlagerungsverbindungen), Be₂C (salzartiges Carbid)

Oxide und Oxosäuren

Das, im Hinblick auf die Zusammensetzung, einfachste Oxid des Kohlenstoffs ist das Kohlenmonoxid, welches als Reaktionsprodukt bei der Verbrennung von Koks an Sauerstoff entsteht. Nach dem Boudouard-Gleichgewicht (s. Einleitung Chemisches Gleichgewicht) pendelt sich ein Gleichgewicht zwischen der Bildung von CO und CO₂ ein.

Kohlenmonoxid ist ein stark toxisches Gas, welches sich in erster Linie durch unvollständige Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Verbindungen bildet. Darüber hinaus ist es wegen seiner Farb- sowie Geruchlosigkeit schwer erkennbar und stellt vor allem im Haushalt, als Abgas in Gasthermen (unvollständige Verbrennung von Methangas in der Gastherme führt zu überhöhten CO-Werten) ein hohes Gefahrenpotential für den Menschen dar. Im Vergleich zu molekularem Sauerstoff zeigt Kohlenmonoxid eine viel höhere Affinität zum Hämoglobin, sodass es bei Einatmen des Gases in höher werdenden Konzentration von Schwindelanfällen bis zur sogenannten inneren Erstickung kommt (Bildung von Fe-CO Komplexen im Blut). Dabei ist die Toleranzgrenze an CO in der Luft von Mensch zu Mensch verschieden, wobei man als Daumenregel angibt, dass eine Konzentration von 0,1% CO in der Luft etwa die Hälfte des Sauerstoffs aller Hämoglobin Moleküle ersetzt, bei einer Konzentration von 1% in der Atemluft, tritt in wenigen Minuten der Tod ein. Nur mittels Intubation und Überdosierung von Sauerstoff kann der inneren Erstickung entgegengewirkt werden.

Kohlendioxid entsteht bei der Verbrennung von Kohlenstoff oder seiner Verbindungen. Wie auch Kohlenmonoxid, ist es ein farb- sowie geruchloses Gas, welches allerdings schwerer als Luft ist. Aufgrund seiner höheren Dichte lagert es sich in Erdbodennähe an und absorbiert bzw. reflektiert die einfallende Sonnenstrahlung. Dies führt zu einer zusätzlichen Erwärmung der Atmosphäre ähnlich dem Prinzip eines Treibhauses, weshalb Kohlendioxid auch als "Treibhausgas" besser bekannt ist. Industriell wird Kohlendioxid als Kühlmittel in fester Form unter dem Namen "Trockeneis" eingesetzt, welches durch Resublimation bei etwa -78°C erhalten wird.

Eine andere Möglichkeit seiner Herstellung stellt die Zersetzung von Carbonaten durch Zusatz von Säuren dar.

Beispiel: $\text{CaCO}_{3(s)} + 2 \text{H}^+_{(l)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{CO}_{2(g)}$ (Kalziumkarbonat + Säure)

Kohlensäure (H_2CO_3) Entsteht beim Lösen von CO_2 in Wasser. Lösungen von Kohlendioxid in Wasser enthalten im Grunde genommen gelöste CO_2 -Moleküle, wobei sich weniger als 1% davon in H_2CO_3 umsetzt, da es sehr gut in Wasser löslich ist.

Die Salze der zweiprotonigen Säure heißen Carbonate bzw. Hydrogencarbonate.

Beispiele: Na_2CO_3 (Soda), CaCO_3 (Kalk) \leftrightarrow NaHCO_3 , CaHCO_3

Herstellung von Kohlenstoff

Etwa 98% des reinen Kohlenstoffs wird in Form von Koks aus Steinkohle bzw. aus Rückständen der Erdölraffination gewonnen. Dabei wird die Kohle unter Luftausschluss erhitzt, wobei sich die organischen Verbindungen verflüchtigen. Diese, als Nebenprodukt anfallenden Verflüchtigungen werden als Kokereigas bezeichnet und als Energieträger (Heizgas) verwendet.

Technische Anwendungen von Kohlenstoff

Je nach Modifikation hat der Kohlenstoff unterschiedliche Anwendungsbereiche.

Graphit:

- Elektrodenmaterial (Stahlindustrie, Elektroöfen, Elektrolyse,...)
- Bürsten in Elektromotoren
- Bleistifte (Graphitmine)
- Schmierstoffe

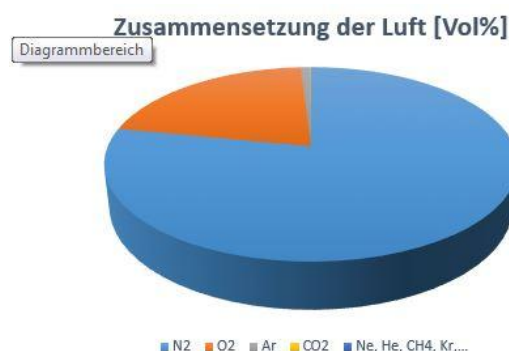
Diamant:

- Schmuck
- Schleifmittel (Diamantpasten, Schleifpapier,...)
- Härtebestimmung in der Materialwissenschaft
- Verschleißschutz (Medizin: diamantbesetzte Skalpelle)
- Halbleiterelektronik (Zusätze von Bor, Phosphor,...)
- Supraleiter

Stickstoff

Stickstoff kommt in der Natur in molekularer Form nur als N_2 vor. Mit 78%igem Anteil ist er Hauptbestandteil der Luft und wird im sogenannten Stickstoffkreislauf über die Stickstofffixierung (siehe Katalysator) – einem enzymatischen Prozess – ständig der Luft entzogen und wieder freigegeben. Somit ist er wichtiger Bestandteil organischer Lebewesen, die diesen für ihre Atmung und Verdauung verwerten können. Er ist Grundbaustein aller

essenziellen Aminosäuren, Nukleinsäuren sowie Proteine und deshalb auch für den Menschen überlebenswichtig. Als Energielieferant von Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen ist er als zweiatomiges Molekül aber nicht verwertbar und muss deswegen in andere Formen umgewandelt



werden. Solche biochemisch abbaubaren Stickstoffverbindungen sollen in diesem Kapitel näher gebracht werden.

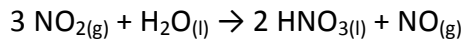
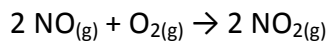
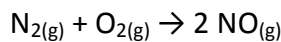
Physikalische Eigenschaften des Stickstoffs

- farb-, geruch- und geschmackloses Gas
- bildet als N₂ eine Dreifachbindung aus
- kondensiert ab -196°C zu einer farblosen Flüssigkeit
- Siedepunkt: -196°C
- Schmelzpunkt: -210,1°C
- Diamagnetisch
- Dichte: $\rho = 1,25 \text{ kg/m}^3$

Chemische Eigenschaften des Stickstoffs

Der Stickstoffzyklus

Bei Gewittern kommt es in Blitzentladungen zur Reaktion von Luftstickstoff mit Luftsauerstoff unter Bildung von Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid. Letzteres bildet mit Wasser Salpetersäure. Die Salpetersäure gelangt mit in das Erdreich, wo sie nach einer Neutralisationsreaktion in verwertbare Nitrate überführt wird. Diese sind dann für Pflanzen und Mikroorganismen abbaubar (Weiterverwendung zur Synthese von pflanzlichen Eiweißstoffen)...



Die durch Pflanzen synthetisierten Eiweißstoffe werden von Tieren in ihrem Organismus in tierische Eiweißstoffe umgebaut. Der Stickstoff wird dann in Form von Harnstoff (OC(NH₂)₂) ausgeschieden. Er kann als Düngemittel weiterverwendet werden. Bei der Verwesung von Pflanzen und Tierkadavern entsteht unter anderem Stickstoff, der schließlich wieder in die Luft zurückgeführt wird...

Ammoniak (Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs)

Die Herstellung des Ammoniaks wird großtechnische über die Haber/Bosch-Synthese realisiert. Die Ausgangsstoffe werden durch technisch sehr aufwendige Verfahren gewonnen.

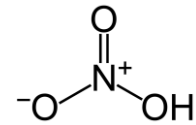


Zur Erhöhung des verwertbaren Stickstoffs im Boden werden Düngemittel hergestellt die auf Ammoniak basieren. Ammoniak ist eine der meistproduzierten Chemikalien und Grundstoff für die Produktion aller weiteren Stickstoffverbindungen. Der größte Teil des Ammoniaks wird zu Düngemitteln, insbesondere Harnstoff und Ammoniumsalzen (z.B.: Ammoniumnitrat), weiterverarbeitet. Ein weiterer wichtiger, aus Ammoniak hergestellter Stoff ist die Salpetersäure.

Weitere Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs: Hydrazin (Reduktionsmittel), HN_3 (Stickstoffwasserstoffsäure, Initialzündler), H_2NOH (Hydroxylamin, Reduktionsmittel)

Salpetersäure (Oxide und Oxosäuren des Stickstoffs)

Sie ist die wichtigste Oxosäure des Stickstoffs (Oxidationszahl des Stickstoffs +V). Großtechnisch wird Salpetersäure über das Ostwald-Verfahren hergestellt. Als Ausgangssubstanz dient der Ammoniak.



Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid

Das Radikal (Atome oder Moleküle mit mindestens einem ungepaarten Elektron, die meist besonders reaktionsfreudig sind) Stickstoffmonoxid ist ein farbloses und giftiges Gas. Es entsteht in Luft bei hohen Temperaturen aus Stickstoff und Sauerstoff. Deshalb fällt es bei vielen industriellen Prozessen, die unter hohen Temperaturen geführt werden als Nebenprodukt an. Bei tiefen Temperaturen setzt sich das reaktive Radikal zu Stickstoffdioxid NO_2 um. Der Hauptanteil des durch den Menschen hergestellten NO_2 und NO , stammen aus den Verbrennungsprozessen der Automobile. Natürlich entstehen sie durch mikrobielle Prozesse (Stickstofffixierung) sowie – vor allem in tropischen Gebieten – durch Gewitter.

NO sowie NO_2 sind giftige Gase, im Allgemeinen ist aber ihre Konzentration in der Luft so gering, dass keine gesundheitsschädlichen Bedenken bestehen. Gelangen sie in den Boden, etwa in Form von saurem Regen, werden sie durch Pflanzen und Bakterien in Nitrate umgewandelt und verwertet.

Weitere Oxide und Oxosäuren des Stickstoffs: N_2O (Lachgas), HNO_2 (salpetrige Säure)

Herstellung und Gewinnung von Stickstoff

Linde-Verfahren (industrielle Herstellung)

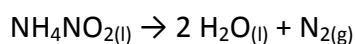
Wie auch der Sauerstoff wird der Stickstoff industriell über das Linde-Verfahren gewonnen. Dabei wird zuerst die Luft verflüssigt und dann der Stickstoff – als Bestandteil der Luft – über die fraktionierte Destillation erhalten. Die Reinheit des erhaltenen Stickstoffs beträgt hierbei nahezu 100% (~99,99%).

Membranverfahren (industrielle Herstellung)

Eine weitaus kostengünstigere Verfahren zur Gewinnung von Stickstoff ist das Membranverfahren. Hierbei wird Druckluft mit einem Druck von 5 bis 13 bar durch eine Kunststoffmembran gepresst. Die Diffusionsgeschwindigkeit von Stickstoff und Argon durch diese Membran ist deutlich langsamer als jene von Sauerstoff, Wasser und Kohlendioxid, dadurch wird der Gasstrom auf der Innenseite der Membran mit Stickstoff angereichert. Durch Anpassung der Durchströmgeschwindigkeit kann die Reinheit des Stickstoffs gesteuert werden.

Thermolyse (Labormaßstab)

Im Labor kann reiner Stickstoff durch Erhitzen einer wässrigen Ammoniumnitritlösung auf etwa 70 °C hergestellt werden.



Technische Anwendungen des Stickstoffs

- Kryotechnik (Kühlung mittels flüssigen Stickstoffs: Supraleiter, Eizellen, Sperma,...)
- Schutzgas beim Schweißen
- Getränkezapfanlagen („Zapfgas“)
- Füllung von Flugzeugreifen
- Chemische Reaktionen mit Stickstoff (z.B.: Azotierung)

Halogene

Unter Normalbedingungen existieren Halogene elementar nur als diatomare Moleküle. Da sie alle hohe Elektronegativitäten aufweisen und ihren Edelgaszustand erreichen, indem sie ein Elektron aufnehmen, treten sie häufig in der Oxidationsstufe -1 auf. In Verbindungen existiert Fluor, als das am stärksten elektronegative Element ausschließlich in der Oxidationsstufe -1. Die übrigen Halogene können mit stärker elektronegativen Elementen, wie zum Beispiel dem Sauerstoff, Verbindungen eingehen, wobei sie Oxidationsstufen bis zu +7 erreichen können.

Halogene kommen in der Natur vor allem als einfach negativ geladene Anionen in Salzen vor. Das zugehörige Kation ist meist ein Alkali- oder Erdalkalimetall, insbesondere die Natriumsalze der Halogene sind häufig anzutreffen. Chlor, Brom und Iod sind in Meerwasser und Salzdepots vorhanden, wobei die Iodkonzentration insgesamt eher gering ist. Fluor kommt hauptsächlich in Mineralien vor, wobei lediglich Fluorit (CaF_2) industrielle Relevanz hat.

Außer seiner Radioaktivität ist wenig über die Chemie des Astats bekannt. Der Feststoff hat eine Halbwertszeit von etwa 8 Stunden und ist mit einem Anteil an der Erdhülle von $3 \cdot 10^{-25}$ wt% das mit Abstand seltenste Element. Auch deshalb ist sein kommerzieller Stellenwert so gering. Verwendet wird Astat nur bei der Bestrahlung bestimmter Tumoren und als radioaktive Substanz in der Schilddrüsendiagnostik. Weil man das Element nicht lagern kann, gewinnt man es für diese Zwecke jedes Mal frisch durch Bismutbestrahlung (synthetischer Weg).

Physikalische Eigenschaften der Halogene

- Existenz in diatomarer Form (bei Normalbedingungen)
- Van der Waals Wechselwirkungen im flüssigen und festen Zustand
- größte Elektronegativität in jeder Periode des PSE
- elementare Halogene: farbig
- wasserlöslich
- Nichtleiter
- Farbtintensität, Siedepunkt und Dichte nimmt mit der Ordnungszahl zu
- Fluor, Chlor = Gase (Standardbedingungen)
- Brom = Flüssigkeit (Standardbedingungen)
- Iod = Feststoff (Standardbedingungen) (da stärkste intermolekulare Kräfte)
- hohe Reaktivitäten (Fluor → höchste Reaktivität)

Chemische Eigenschaften der Halogene

Interhalogenverbindungen

Mit Interhalogenverbindungen meint man Verbindungen zwischen zwei unterschiedlichen Halogenen. Es können sich sogar Verbindungen höherer Ordnung bilden, wobei das Zentrum

dieser Moleküle Chlor-, Brom- oder Iod-Atome bilden, die von 3, 5 oder 7 Fluor-Atomen umgeben sind. Der größere Atomradius des Iod-Atoms ermöglicht die Bildung von IF₃, IF₅ oder auch IF₇ Molekülen, wobei das zentrale Iod-Atom je nachdem die Oxidationszahlen +3, +5 bzw. +7 einnimmt. Brom kann wegen seines kleineren Atomradius weniger Bindungen mit Fluor eingehen als das Iod (als zentrales Atom). Es gilt, je größer der Atomradius des zentralen Atoms, desto mehr Bindungen kann es eingehen und desto höher ist dann seine Oxidationszahl.

Sauerstoffsäuren der Halogene

Alle Sauerstoffsäuren sind starke Oxidationsmittel. Die Säurestärke der halogenhaltigen Sauerstoffsäuren nimmt mit der Oxidationsstufe (Oxidationszahl) des zentralen Halogen-Atoms zu. Im Groben lassen sich vier verschiedene Arten unterscheiden:

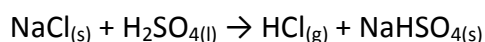
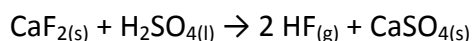
Bezeichnung	Oxidationszahl d. Halogens	Formel der Säuren
Hypohalogenige Säure	+1	HClO, HBrO, HIO
Halogenige Säure	+3	HClO ₂
Halogen Säure	+5	HClO ₃ , HBrO ₃ , HIO ₃
Perhalogen Säure	+7	HClO ₄ , HBrO ₄ , HIO ₄ , H ₅ IO ₆

Die Anwendungsgebiete dieser Säuren sind breit gefächert. Hypochlorit-Salze finden aufgrund der Oxidationseigenschaften des ClO⁻-Ions als Bleichmittel und Desinfizierungsmittel Verwendung. Einen ganz anderen Einsatz hat das Kaliumchlorat, welches für Streichhölzer und Feuerwerkskörper verwendet wird.

Erhitzt reagieren Perchlorate mit unedlen Metallen (leicht oxidierbare Materialien) als extrem starke Oxidationsmittel. Diese Eigenschaft ermöglicht die Anwendung von Ammoniumperchloraten (NH₄ClO₄) als Oxidationsmittel in Raketentreibstoffen, die mit Aluminiumpulver (Reduktionsmittel) heftig reagieren.

Wasserstoff-Halogenide (Halogenwasserstoffe)

Halogene bilden mit Wasserstoff stabile, diatomare Moleküle der allgemeinen Form HX. HCl-, HBr- und HI-Lösungen sind starke Säuren. In wässrigen Lösungen dissoziieren sie zu Halogenid-Anionen (X⁻) und Hydronium-Ionen (H₃O⁺). Wasserstoff-Halogenide lassen sich aus einer Reaktion von Halogenidsalzen mit starken, nichtflüchtigen Säuren herstellen. Besonders vorteilhaft ist die kostengünstige Herstellung von Fluor- und Chlorwasserstoff. Hierbei reagiert das Halogenidsalz mit konzentrierter Schwefelsäure:



HF - Fluorwasserstoff(-säure) : "Flusssäure", stark ätzend, löst Glas und Keramik auf, genauso wie Haut- und Knochengewebe (wird von der Haut resorbiert und greift untere Gewebeschichten stark an), Maßnahmen gegen Verätzung: Injektion von Calciumgluconat, flüssig als auch gasförmig (Standardbedingungen), pKs-Wert = 3,2 (bei 25°C)

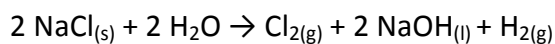
HCl - Chlorwasserstoff(-säure) : "Salzsäure", starke anorganische Säure, "Chloride"=Salze der Salzsäure (z.B.: NaCl), gute Wasserlöslichkeit, pKs-Wert = -6,2

HBr - Bromwasserstoff(-säure) : farbloses Gas, welches sich in Wasser gut löst und braune Bromwasserstoffsäure bildet, eine der stärksten Säuren, pKs-Wert = -8,9

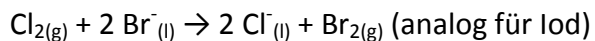
HI - Iodwasserstoff(-säure) : farbloses, stechend riechendes Gas, welches sich in Wasser löst, pKs-Wert = -10

Herstellung von Halogenen

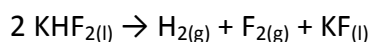
Chlor wird hauptsächlich durch die Chlor-Alkali-Elektrolyse erzeugt. Dabei werden die wichtigen Grundchemikalien Chlor, Wasserstoff und Natronlauge erhalten:



Sowohl Iod als auch Brom werden großtechnisch durch Oxidation mit Cl_2 aus Solen gewonnen, die Halogenid-Ionen enthalten:



Fluorgas F_2 lässt sich nur durch elektrochemische Vorgänge gewinnen, da es kein Element und keine Verbindung gibt, die ein größeres Redox-Potential als Fluor hat und dieses oxidieren könnte. Deshalb wird das Molekül durch die elektrolytische Oxidation einer Lösung von KF in wasserfreiem HF gebildet. Das HF reagiert dabei mit dem KF und bildet das Salz K^+HF_2^- , das sich als Elektrolyt in der Flüssigkeit verhält:



Anwendungen der Halogene in der Medizin

Unter den Halogenen spielt vor allem das Iod eine wichtige Rolle in der medizinischen Anwendung. Im menschlichen Organismus ist er ein grundlegender Bestandteil zur Produktion der Hormone Thyroxin und Triiodthyronin in der Schilddrüse, welche essenziell für den Energiestoffwechsel sowie wichtige Partner für viele Hormone wie Insulin und Adrenalin sind. Da in die Struktur dieser Hormone Iodatome eingebaut sind, benötigt der Körper einen bestimmten Iodvorrat (ca. 30 Milligramm). Bei Iodmangel tritt zu Beginn eine Vergrößerung (Schwellung) der Schilddrüse (bekannt als Kropfbildung oder Struma) auf. Fällt der Iodgehalt unter einen kritischen Wert so führt das zu einer Unterfunktion der Schilddrüse (Hypothyreose), sodass viele Stoffwechselfunktionen des Körpers aussetzen die schwerwiegende Entwicklungsstörungen zur Folge haben. Iod wird in der Nahrung hauptsächlich durch Kochsalz aufgenommen, welches industriell iodiert wird. Ein wichtiger Punkt ist die Verstoffwechselung bestimmter, unbedenklicher Isotope des Iods. Radioaktives Iod (^{131}I), welches gegenwärtig vorallem beim Fallout des Atomreaktors Fukushima kritisch diskutiert wurde, kann - durch Aufnahme über die Schilddrüse - letale Schäden im Körper hervorrufen. Bei solch einem Fall werden dem Patienten Kaliumiodidtabletten verschrieben, die eine Substitution des radioaktiven Iods durch ein unbedenkliches ^{127}I in der Schilddrüse bewirken.

Technische Anwendungen der Halogene

- Herstellung von FCKW's (Fluor)
- Kühlmittel (Fluor)
- Teflon (Polytetrafluorethylen)
- Kunststoffe (z.B.:PVC (Polyvinylchlorid))
- Bleichmittel in der Papier- und Textilindustrie (Chlor)
- Wasseraufbereitung durch Oxidation und Tötung von Bakterien (Chlor)
- Photofilm (als Silberbromid)
- Tafelsalz (KIO_3) (deckt Tagesbedarf an Iod \rightarrow Bildung von Thyroxin in Schilddrüse)
- Halogenlampen
- NaF (Natriumfluorid) in Zahnpasta

10. Säure-Base-Reaktionen

Säuren und Basen spielen in vielen chemischen Reaktionen in unserer Umwelt eine bedeutende Rolle, von industriellen Prozessen bis zu biologischen Abläufen und von Reaktionen im Labor bis zu Abläufen in Umwelt. Sie sind Grundlage des Lebens, denn Lebensbedingungen für Fische und pflanzliches Leben in einem Gewässer, der Werdegang von Schadstoffen, die über den Regen aus der Luft in den Boden gelangen und auch die Reaktionsgeschwindigkeiten lebenserhaltender Prozesse sind nur wenige von vielen essentiellen Vorgängen in der Natur, die maßgeblich von Säure- und Basengehalte jeweiliger Lösungen abhängen.

Im folgenden Teilgebiet, dem der Säure-Basen Reaktionen, werden wir die Begriffe Säure und Base definieren und beschäftigen uns mit dem Verhalten dieser Stoffe.

Brönsted Säuren und Basen

Bereits seit den frühesten Anfängen der experimentellen Chemie haben sich Wissenschaftler mit den charakteristischen Eigenschaften von Säuren und Basen beschäftigt und sich den Kopf darüber zerbrochen, wie man diese Stoffe chemisch korrekt definieren könnte. In Anbetracht der intensiven Forschung und der ständig neuen Erkenntnisse auf diesem Gebiet, hat sich im Laufe der Zeit die ein oder andere Definition von Säure und Base etabliert, die aber genauso schnell wieder widerlegt wurde.

Man erkannte zuerst Säuren und Basen an ihrem Verhalten in wässrigen Lösungen. Beispielsweise verfärbt sich Lackmus (Säure-Base-Indikator) in saurer Lösung rot und in basischer blau. Später erkannte Arrhenius, dass das saure Verhalten von Lösungen auf die Anwesenheit von H^+ -Ionen und das basische auf OH^- -Ionen basiert. Die Grenzen der Arrhenius-Definition zeigen sich, wenn man das System der wässrigen Lösungen verlässt.

Im Jahre 1923 schlugen der dänische Chemiker Johannes Brønsted und der englische Chemiker Thomas Lowry unabhängig voneinander eine allgemeine Definition von Säuren und Basen vor:

Bei Säure-Basen Reaktionen werden H^+ -Ionen zwischen Stoffen übertragen.

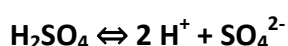
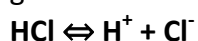
Teilchen, die Protonen abgeben können, werden dementsprechend als Protonendonatoren oder Säuren bezeichnet.

Teilchen dagegen, die Protonen aufnehmen können, bezeichnet man dementsprechend als Protonenakzeptoren oder Basen.

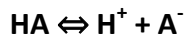
Die Protolysereaktion

Säure-Base-Reaktionen, bei denen in der oben genannten Weise Protonen übertragen werden, heißen auch Protolyse. Anhand der folgenden Beispiele soll das Konzept der Säure-Base Reaktion erläutert werden:

Säuren sind sogenannte potentielle Elektrolyte, daher Stoffe, die als Moleküle vorkommen und erst im dissoziierten Zustand als Ionen existieren. Nach der Definition von Brønsted, geben diese Substanzen in wässriger Lösung H^+ -Ionen ab, wie die folgenden Beispiele zeigen:

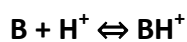


Wie man sieht entstehen neben der Protonen auch Anionen, die man auch als „Säure-Reste“ bezeichnen kann. Um solche Reaktionen allgemein zu formulieren, bedient man sich zumeist einer Kurzschreibweise, die das Anion als A^- und das Kation als H^+ festlegt. Die undissoziierte Säure wird als HA bezeichnet.

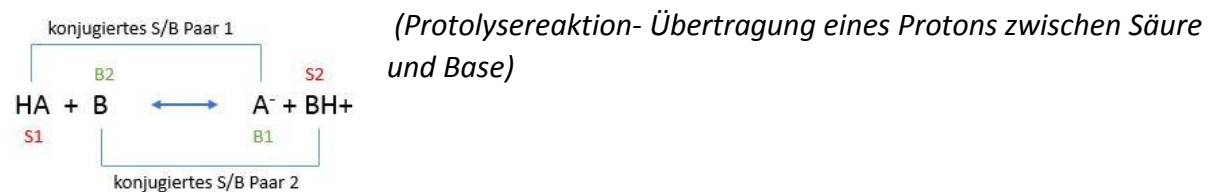


(Die undissoziierte Säure muss nicht unbedingt ungeladen sein, wie die Beispiele positiv geladener- (NH_4^+ , H_3O^+) und negativ geladener Säuren (HSO_3^- , $H_2PO_4^{2-}$) zeigen.)

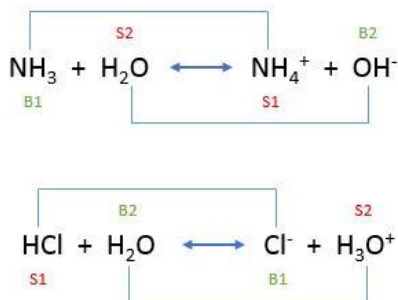
Ein Stoff kann allerdings nur als Säure reagieren, wenn er eine Base als Partner findet. Das kleine, sehr reaktive Wasserstoffproton hat im dissoziierten Zustand eine verschwindend geringe Verweilzeit, da es sofort weiterreagiert. Stoffe, die diese Wasserstoffprotonen aufnehmen sind Basen.



Es kann keine isolierte Reaktion einer Säure bzw. einer Base geben. Man braucht immer beides, damit ein Proton von einem Partner (Säure) auf den anderen (Base) übertragen werden kann.



Beispiele von Protonenübertragungsreaktionen im wässrigen Milieu:



Säuren und Basen - Einige wichtige Vertreter

Zunächst einmal sind Säuren und Basen in ihrer Wertigkeit zu unterscheiden:

Die Wertigkeit von Säuren und Basen gibt an, wie viele H^+ bzw. OH^- Ionen diese abgeben oder aufnehmen können.

Einwertige Säuren sind demnach solche, die genau nur ein Proton abgeben können und nur eine korrespondierende Base haben. Die nachfolgende Tabelle zeigt einige wichtige Vertreter und ihr dissoziiertes Anion.

Säure	Bezeichnung	Säurerest (Anion)	Bezeichnung
HF	Flusssäure	F^-	Fluorid

Säure	Bezeichnung	Säurerest (Anion)	Bezeichnung
HCl	Salzsäure	Cl ⁻	Chlorid
HBr	Bromwasserstoffsäure	Br ⁻	Bromid
HI	Iodwasserstoffsäure	I ⁻	Iodid
HNO ₃	Salpetersäure	NO ₃ ⁻	Nitrid
HCN	Blausäure	CN ⁻	Cyanid
HNO ₂	salpetrige Säure	NO ₂ ⁻	Nitrit

Mehrwertige Säuren geben können mehrere Protonen abgeben und bilden demnach korrespondierende Basen, die nach ihrer Wertigkeit unterschieden werden:

Säure	Bezeichnung	Säurerest (Anion)	Bezeichnung
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure	SO ₄ ²⁻	Sulfat
H ₂ S	Schwefelwasserstoffsäure	S ²⁻	Sulfid
H ₂ CO ₃	Kohlensäure	CO ₃ ²⁻	Carbonat
H ₂ SO ₃	schwefelige Säure	SO ₃ ²⁻	Sulfit
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure	PO ₄ ³⁻	Phosphat
H ₃ PO ₃	phosphorige Säure	PO ₃ ³⁻	Phosphit

Analog gilt das Prinzip der Wertigkeit und der Abgabe der Basenträger für die Gruppe der Basen. In der nachfolgenden Tabelle, sind einige Vertreter der ein- und mehrwertigen Basen angeführt.

Base	Bezeichnung	Basenrest (Kation)	Bezeichnung
KOH	"Kalilauge"	K ⁺	Kalium Kation
NaOH	"Natronlauge"	Na ⁺	Natrium Kation
Ca(OH) ₂	Kalziumhydroxid	Ca ²⁺	Kalzium Kation
Al(OH) ₃	Aluminiumhydroxid	Al ³⁺	Aluminium Kation
NH ₄ OH	Ammoniumhydroxid	NH ₄ ⁺	Ammonium Kation

Autoprotolyse des Wassers

Hinsichtlich seiner Säure-Base Eigenschaften ist Wasser als Ampholyt zu sehen.

Ampholyte (amphotere Elektrolyte) sind Stoffe, die sowohl als Säuren als auch als Basen reagieren können. (Beispiele: Wasser, Anionen mehrwertiger Säuren,...)

Gemäß Definition nach Brönsted muss Wasser, als Elektrolyt, in wässriger Lösung in Ionen dissoziieren:



Wir haben im Kapitel zuvor festgestellt, dass das dissoziierte Proton sofort weiterreagiert und von einer Base aufgenommen wird. Da wir bei chemischen Reaktionen meistens in wässriger Lösung arbeiten, stehen auch meistens Wassermoleküle als Reaktionspartner zur Verfügung. Da Wasser zugleich als Säure und als Base reagieren kann, gibt es in reinem Wasser auch eine Säure-Basen-Reaktion. Ein Molekül gibt ein Proton ab, reagiert also als Säure, das andere Molekül nimmt das Proton auf, reagiert also als Base. Folglich entsteht aus einem H_2O Molekül ein H_3O^+ -Ion, das sogenannte Oxonium-Ion (auch Hydronium-Ion). Die korrekte Gleichung lautet demnach:



Dieser Vorgang wird als Autoprotolyse des Wassers bezeichnet. Die Reaktion läuft in beiden Richtungen extrem schnell ab, sodass kein Molekül für längere Zeit im dissoziierten Zustand verbleibt. Diese Eigenschaft erklärt auch die schlechte elektrische Leitfähigkeit reinen Wassers, da nicht genug Ionen zum Transport des Stroms in der Lösung vorhanden sind.

Um zu berechnen, wie viele freie Hydronium- und Hydroxid-Ionen im Wasser (bei Normalbedingungen) vorhanden sind, muss man das Ionenprodukt des Wassers bilden. Für die Autoprotolyse des Wassers kann man folgendermaßen eine Gleichgewichtskonstante formulieren:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

Da nur wenig Wasser dissoziiert, wird die Wasserkonzentration (Gemäß Massenwirkungsgesetz müsste $[\text{H}_2\text{O}]$ im Nenner des Ausdrucks stehen) als konstant angenommen und kann in die Gleichgewichtskonstante K_w einbezogen werden.

Das Ionenprodukt des Wassers (K_w) beträgt $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2 \text{ (bei } 25^\circ\text{C)}$$

Da für jedes H_3O^+ genau ein OH^- Ion entsteht (siehe Autoprotolysereaktion), kann man die beiden Konzentrationen in reinem Wasser gleich setzen: $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

Die Regel, dass das Produkt von $[\text{H}^+]$ und $[\text{OH}^-]$ immer 10^{-14} beträgt, ist für jede wässrige Lösung anwendbar. K_w ist eine Naturkonstante, d.h. sein Wert ändert sich nicht.

Außerdem gilt, dass saure Lösungen demnach eine höhere $[\text{H}^+]$ -Konzentration als $[\text{OH}^-]$ -Konzentration haben. Für Basen gilt das Gegenteil.

pH-Wert

Der pH-Wert von Lösungen ist ein wichtiger Parameter zur Lenkung von chemischen Reaktionen und Optimierung von industriellen Prozessen. Um der Frage nach der Definition und Berechnung des pH-Wertes nachzugehen, widmen wir uns der Autoprotolyse des Wassers.

Wie in Kapitel 35 (Sauerstoff/Wasser) bereits beschrieben, ist in reinem Wasser die Konzentration der H_3O^+ -Ionen und die der OH^- -Ionen konstant. Die Lösung verhält sich neutral.

Sobald man aber Säure zugibt, tritt plötzlich ein Überschuss an H^+ bzw. H_3O^+ -Ionen auf[C1]. Daher wird sich das Gleichgewicht der Dissoziation des Wassers verschieben. Ein Teil der überschüssigen H^+ -Ionen reagiert mit den OH^- -Ionen zu Wasser, damit nimmt die OH^- -Konzentration ab. Das Ionenprodukt des Wassers bleibt auf seinem konstanten Wert.

Säurezugabe bewirkt einen Anstieg der H_3O^+ - und Abnahme der OH^- -Konzentration.

Basenzugabe bewirkt einen Anstieg der OH^- - und Abnahme der H_3O^+ -Konzentration.

Damit hat man ein Maß dafür, wie sauer oder alkalisch (basisch) eine wässrige Lösung ist. Diese Eigenschaft kann man durch den pH-Wert der Lösung ausdrücken:

Der pH-Wert gibt an, wie sauer oder alkalisch eine Lösung ist. Er ist der negative dekadische Logarithmus der Hydronium (H_3O^+)-Ionen-Konzentration.

Mathematisch kann der pH-Wert wie folgt formuliert und berechnet werden:

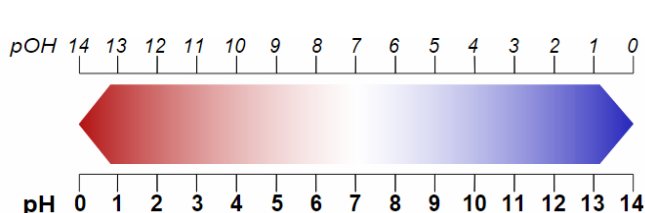
$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Anhand des Beispiels der Autoprotolyse von Wasser, soll der allgemeine Rechenweg zur Berechnung des pH-Werts einer wässrigen Lösung veranschaulicht werden:

In reinem Wasser gilt bekanntlich $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ mol/l}$

Der negative dekadische Logarithmus ergibt: $\text{pH} = -\log [10^{-7}] = 7$

Das bedeutet, unsere Lösung ist weder sauer noch alkalisch, sondern neutral.



Wann eine Lösung sauer, neutral oder basisch ist, kann leicht von einer pH-Skala abgelesen werden. Die folgende Abbildung zeigt so eine Skala. Sie ist in pH Einheiten angegeben und reicht von 0 (stark sauer) bis 14 (stark basisch).

Genauso ist es möglich einen pOH Wert zu definieren. Dieser beschreibt dann den negativen dekadischen Logarithmus der OH^- -Konzentration.

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Mit Hilfe des Ionenprodukts sind pH-Wert und pOH-Wert einfach ineinander umrechenbar:

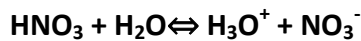
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Grundsätzlich ist es üblich, nur die pH-Werte anzugeben. Manche Rechenaufgaben verlangen aber das Umrechnen der Einheitssysteme.

Um eine Vorstellung davon zu bekommen, welche Bedeutung diese pH-Werte in der Praxis haben, ist in der nachfolgenden Tabelle ein Überblick über verschiedene Substanzen aus dem Alltag und ihrem zugehörigen pH-Wert gegeben.

Säurestärke

Am Beispiel der Salpetersäure wollen wir nun konkret die Dissoziation von Säuren behandeln:



Salpetersäure ist eine starke Säure, das heißt sie dissoziiert in wässriger Lösung nahezu vollständig. Das Gleichgewicht liegt damit auf der rechten Seite. Es liegen kaum HNO_3 Moleküle vor.

Das dissoziierte Nitrat-Ion wird kaum zurückreagieren und verbleibt in seinem Zustand. Es will keine Protonen aufnehmen und wird eher nicht als Base reagieren. Damit ist das Nitrat-Anion eine schwache Base. Diese Regel gilt für alle korrespondierenden Säure-/Basen-Paare.

Zusammenfassend kann man den Charakter einer Säure wie folgt definieren:

Starke Säuren dissoziieren in wässrigen Lösungen fast vollständig. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite der dissoziierten Ionen.

Schwache Säuren dissoziieren in wässrigen Lösungen nur wenig. Das Gleichgewicht liegt auf der Seite der undissoziierten Säure.

(analog für Basen)

Das Anion einer starken Säure ist eine schwache Base.

Das Anion einer schwachen Säure ist eine starke Base.

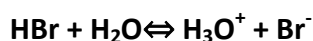
Merke: wenn die Säure stark ist, also nahezu vollständig in ihre Ionen zerfällt, will das Anion (die korrespondierende Base), natürlich nicht gerne Protonen aufnehmen (ist also eine schwache Base) Sonst würde wieder ein Säuremolekül entstehen, das Gleichgewicht würde auf die Seite der Säuremoleküle wandern und die Säure wäre keine starke Säure)

Beispiele:

Blausäure ist eine schwache Säure und dissoziiert deshalb nur wenig. Die korrespondierende Base CN^- ist dagegen stark, nimmt also gerne Protonen auf und liegt deshalb wenig dissoziiert vor. Sie reagiert umgehend und bildet wieder Blausäure (Gleichgewicht links).



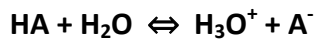
Den umgekehrten Fall beschreibt die Reaktion der starken Säure HBr . Sie dissoziiert stark und bildet die korrespondierende Base Br^- . Br^- ist eine schwache Base und hat deshalb ein geringes Bestreben, Protonen aufzunehmen. Ein großer Teil verbleibt dissoziiert und nur wenig reagiert zurück zum Bromwasserstoff (HBr). Das Gleichgewicht liegt somit auf der rechten Seite der Reaktion.



Es gilt also:

Je stärker die Säure, desto schwächer die korrespondierende Base und umgekehrt.

Der Begriff „schwache Säure/starke Säure“ ist sehr dehnbar und mindestens genauso ungenau. Um qualitative Aussagen zur Stärke einer Säure machen zu können betrachtet man das Massenwirkungsgesetz der Säure-/Basen-Reaktion. Man wendet also das Massenwirkungsgesetz auf die Lage des Gleichgewichts an und erhält somit eine Möglichkeit, die Stärke einer Säure zu errechnen. Im Allgemeinen ist das Gesetz wie folgt formuliert:



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

Anmerkung: Die Konzentration des Wassers ($[\text{H}_2\text{O}]$) ist in der Säurekonstante K_S inbegriffen und wird nicht explizit im Quotienten angeschrieben weil sie sich im Zuge der Reaktion kaum ändert (es ist i. Allgem. sehr viel mehr Wasser als Säure vorhanden).

Beispiel:



Im Unterschied zum Massenwirkungsgesetz im allgemeinen Fall bezeichnet man die erhaltene Konstante nun als Dissoziationskonstante. Ist die vorliegende Säure stark (stark dissoziiert) so liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite () und die Dissoziationskonstante ist somit sehr groß. Im Nenner steht die Konzentration der Säure (des Ausgangsstoffes, Edukt), im Zähler das Säureanion (der Endstoff, das Produkt). Viel Endstoff, also dissoziierte Säure = Säureanion bedeutet also großer Zähler und kleiner Nenner. Daher wird die Zahl der Dissoziationskonstante groß.

Beispiele:

Starke Säure: HCl ($K_S = 10^5$), HNO_3 ($K_S = 10^1$), H_2SO_4 ($K_S = 10^3$)

Schwache Säure: HNO_2 ($K_S = 10^{-4}$), HCN ($K_S = 10^{-10}$)

Wie für den pH-Wert ist es auch üblich die K_S Werte als negative dekadische Logarithmen darzustellen. (Man kann dann nämlich mit natürlichen Zahlen rechnen und nicht mit Potenzen.) Dieser beschreibt genau so die Stärke einer Säure:

Der pK_S-Wert ist der negative dekadische Logarithmus des K_S-Wertes.

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

Analog gilt für den pK_B...

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

Wie für den pH gilt auch hier...

$$\text{p}K_S + \text{p}K_B = 14$$

Wichtig: ist der K_A Wert groß, so ist der pK_A Wert klein. $K_A = 10^3$ bedeutet $pK_A = -3$!

Durch die Definition der Säurestärke (pK_s) kann man qualitative Aussagen über die Eigenschaften verschiedener Säuren treffen:

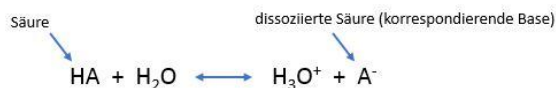
Starke Säuren

- Starke Dissoziation
- Hohe Konzentration an H_3O^+ -Ionen in wässriger Lösung
- Großer Wert für K_s
- pK_s -Wert ist negativ

Schwache Säuren

- Schwache Dissoziation
- Niedrige Konzentration an H_3O^+ -Ionen in wässriger Lösung
- Kleiner Wert für K_s
- pK_s -Wert ist positiv

Genauso könnte man - analog zur Säurestärke - eine Dissoziationskonstante für Basen einführen, den pK_B -Wert.



In der nachfolgenden Tabelle sind einige Vertreter der Säuren und Basen in wässrigen Lösungen, nach ihrer Stärke gereiht, angeführt. Das Dissoziationsschema der Säure/Base in Wasser stellt sich wie folgt dar:

	3,75	HCOOH	HCOO ⁻	10,25	
	4,75	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	9,25	
mittelstark	6,52	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	7,48	mittelstark
	6,92	H ₂ S	HS ⁻	7,08	
	7,2	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	6,8	
	9,25	NH ₄ ⁺	NH ₃	4,75	
	9,4	HCN	CN ⁻	4,6	
schwach	10,4	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	3,6	stark
	12,36	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	1,64	
	13	HS ⁻	S ₂ ⁻	1	
	14	H ₂ O	OH ⁻	0	
	15,9	CH ₃ CH ₂ -OH	CH ₃ -CH ₂ -O ⁻	-1,90	
	48	CH ₄	CH ₃ ⁻	-34	
sehr schwach	53	NH ₃	NH ₄ ⁺	-9	sehr stark

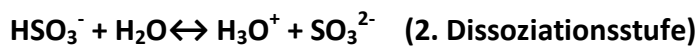
Säure ist...	pK_s	Säure + H ₂ O	H ₃ O ⁺ + Base	pK_B	Base ist...
	-10	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	24	
	-10	HI	I ⁻	24	
sehr stark	-6	HCl	Cl ⁻	20	sehr schwach
	-3	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	17	
	-1,32	HNO ₃	NO ₃ ⁻	15,32	
	0	H ₃ O ⁺	H ₂ O	14	
	1,92	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	12,08	
stark	2,13	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	11,87	schwach
	3,14	HF	F ⁻	10,86	

Salze

Unter Salzen versteht man Verbindungen, die aus Kationen und Anionen aufgebaut sind und im festen Zustand ein Kristallgitter bilden. Dieses Gitter wird durch elektrostatische Wechselwirkungen der Anionen und Kationen zusammengehalten.

Salze kann man auch als „echte Elektrolyte“ bezeichnen, da sie in wässriger Lösung vollständig in Ionen dissoziieren.

Man hat sich für die Beschreibung von Salzen auf eine einheitliche Schreibweise geeinigt. Sie werden meist mit der Formel X^+A^- bezeichnet, wobei X^+ das metallische Kation und A^- das Anion einer Säure beschreibt. Bei mehrwertigen Säuren können sich mehrere Anionen bilden, je nachdem wieviele Dissoziationsstufen durchgegangen werden:



In weiterer Folge kann jedes dieser Anionen mit einem Metall-Kation, zum Beispiel mit dem Natrium-Kation der Natronlauge, eine Bindung eingehen und ein Salz bilden. Im Fall der Reaktion von Natronlauge mit schwefeliger Säure werden ein- bzw. zweiwertige Salze gebildet.



Es ist zu bedenken, dass ein solches einwertiges (primäres) Salz als Säure, unter Abgabe seines Protons, weiterreagieren kann:

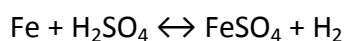
Saure Salze sind Salze die noch ein H^+ enthalten welches sie durch Dissoziation abgeben können.

Basische Salze sind Salze die basische Gruppen enthalten (wie zum Beispiel OH^-) die sie abgeben können.

Das im vorigen Beispiel entstandene sekundäre Salz hat kein Proton mehr, welches es abgeben könnte. Die beiden abgegebenen Protonen sind durch metallische Kationen (Na^+) ersetzt.

Neutrale Salze sind Salze, in denen alle Wasserstoffatome der Säure durch Dissoziation abgegeben und durch Kationen ersetzt sind, beziehungsweise bei Basen, alle Hydroxidgruppen der Base durch Säureanionen ersetzt sind.

Die Benennung der entstandenen Salze ist in Kapitel "Ionenbindung" näher beschrieben. Salze können auch durch Lösen von Metallen in Säuren entstehen. Unedle Metalle lösen sich in Säuren unter Bildung des entsprechenden Salzes sowie unter Freiwerden von gasförmigem Wasserstoff:



Neutralisationsreaktionen mit Bildung von Salzen

Reagieren Säure und Base in einer wässrigen Lösung vollständig miteinander, kann in Folge eine Neutralisation stattfinden, wobei als Produkt Salz und Wasser entstehen.

Neutralisation heißt, dass die Konzentration der Säureträger (H^+ - bzw. H_3O^+ -Ionen) sowie der Basenträger (OH^- -Ionen) gleich Null werden muss. Demnach ist die eigentliche Neutralisationsreaktion die Bildung von Wasser:



Als einfachstes Beispiel sei die Neutralisation der Salzsäure mit Kalilauge genannt:



Für jedes Proton der Säure muss es auch ein Hydroxidion der Base geben, um eine vollständige Neutralisation zu erreichen. Bei unterschiedlicher Wertigkeit muss man die Gleichungen mit stöchiometrischen Koeffizienten anpassen.

Nachfolgend sind zur Veranschaulichung tabellarisch einige Beispiele von Neutralisationsreaktionen zwischen Säuren und Basen unterschiedlicher Wertigkeiten angeführt:

Neutralisation einwertiger Säuren mit einwertigen Basen

Säure + Base		Neutralisation	Bezeichnung des Salzes
$\text{HCl} + \text{NaOH}$	\rightleftharpoons	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	Natriumchlorid
$\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$	\rightleftharpoons	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Ammoniumnitrat

Neutralisation einwertiger Säuren mit zweiwertigen Basen

Säure + Base		Neutralisation	Bezeichnung des Salzes
$2 \text{HNO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$	\rightleftharpoons	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Calciumnitrat

Neutralisation zweiwertiger Säuren mit einwertigen Basen

Säure + Base		Neutralisation	Bezeichnung des Salzes
$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{KOH}$	\rightleftharpoons	$\text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Kaliumsulfat
$\text{H}_2\text{CO}_3 + 2 \text{NaOH}$	\rightleftharpoons	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Natriumcarbonat ("Soda")
$\text{H}_2\text{CO}_3 + 2 \text{NH}_4\text{OH}$	\rightleftharpoons	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Ammoniumcarbonat

Neutralisation zweiwertiger Säuren mit zweiwertigen Basen

Säure + Base		Neutralisation	Bezeichnung des Salzes
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$	\rightleftharpoons	$\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Calciumsulfat ("Gips")
$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$	\rightleftharpoons	$\text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Calciumcarbonat ("Kalk")

pH-Wert von Salzen

Wie bereits erwähnt, bilden sich Salze durch Neutralisationsreaktionen von Säuren mit Basen. Allerdings entstehen daraus nicht immer neutrale wässrige Lösungen, die einen pH-Wert von 7 haben. Tatsächlich gibt es Salze, deren wässrige Lösungen sich von einem neutralen pH-Wert deutlich unterscheiden.

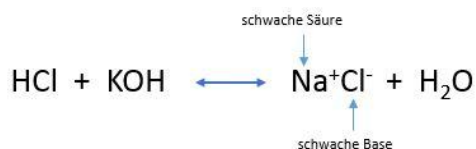
Der Grund dafür ist, dass ein Salz in einer wässrigen Lösung aufgelöst werden kann und seine daraus entstandenen Ionen den pH-Wert beeinflussen. Dabei muss folgende Bedingung gelten:

Die Ionen müssen korrespondierende Partner von schwachen Säuren oder Basen sein, um den pH-Wert der wässrigen Lösung beeinflussen zu können.

Je nachdem ob die Lösung nach dem Zersetzen der Salze in seine Ionen, neutralen, sauren oder alkalischen Charakter hat, unterscheidet man drei Möglichkeiten:

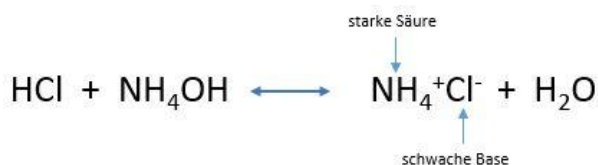
Entsteht das Salz durch Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base, so reagiert die entstehende wässrige Lösung neutral.

Beispiel:



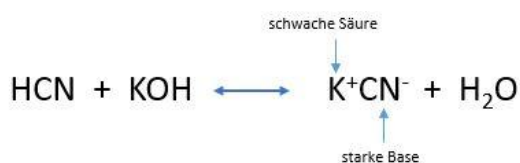
Entsteht das Salz durch Neutralisation einer starken Säure mit einer schwachen Base, so reagiert die entstehende wässrige Lösung sauer.

Beispiel:



Entsteht das Salz durch Neutralisation einer schwachen Säure mit einer starken Base, so reagiert die entstehende wässrige Lösung basisch.

Beispiel:



Über die Lage des pH-Werts bei der Reaktion zwischen schwachen Säuren und schwachen Basen kann man schwer Aussagen treffen.

Mineralsäuren

Der Begriff Mineralsäuren umfasst im weitesten Sinn alle Säuren, die anorganischer Natur sind (also, abgesehen von der Kohlensäure, keinen Kohlenstoff enthalten). Im engeren Sinne meint man damit aber die drei wichtigen starken Säuren HCl, HNO₃ und H₂SO₄.

Salzsäure (HCl) - einwertige Säure

Biologische Bedeutung: Bestandteil der Magensäure und zuständig für die Denaturierung (u.a. Lösen der Wasserstoffbrückenbindungen) der Proteine sowie als Bakterientöter. Im sauren Milieu stellt es gute Gegebenheiten für das Verdauungsenzym Pepsin her.

Eigenschaften: farblose, rauchende, starke Säure (Flüssigkeit), die nahezu vollständig dissoziiert: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Bei Erhitzen: Bildung von Chlorwasserstoff (HCl_(g)), der sich als stark stechender Geruch äußert.

Die Salzsäure hat ein relativ hohes Oxidationspotential und vermag unedle Metalle (siehe elektrochemische Spannungsreihe) zu oxidieren. Diese Fähigkeit macht man sich sowohl in der chemischen Analytik, als auch in der Industrie zu Nutze. Die nachfolgende Abbildung zeigt die Oxidation unedler Metalle (Magnesium und Zink), wobei Chloride als Salze und flüchtiger Wasserstoff (entzündlich ! daher industriell unter Schutzgas) entstehen. Kupfer, ein edles Metall, kann dieser Oxidation widerstehen.

Beispiel:



Einsatzgebiete der Salzsäure:

- Analytik (Laborversuche und qualitative Elementanalytik)
- Herstellung von Chloriden
- Kunststoffindustrie (PVC,...)
- Grundchemikalie in der Industrie
- Erzaufbereitung ("saurer Aufschluss")
- Metallographie (Ätzen von Metallen)
- Reinigungsindustrie (Fliesenentkalker,...)

Schwefelsäure (H₂SO₄) - zweiwertige Säure

Biologische Bedeutung: Schwefeligen Säure (H₂SO₃) und Schwefelsäure sind ein Bestandteil des sauren Regens, der als durch Stickstoffoxide, Schwefeldioxide, Stickstoffmonoxide und weiteren chemischen Gemischen belasteter Niederschlag bezeichnet wird. Dieser hat drastische Folgen für die Umwelt, besonders für den Nährstoffhaushalt des Bodens. Durch den abgestiegenen pH-Wert des Regenwassers aufgrund der Schwefelsäure (leicht

saures Milieu) ändert sich die Löslichkeit einiger lebensnotwendiger und auch lebensfeindlicher Metallionen im Boden: Die Aufnahmefähigkeit des Bodens für Magnesium (Mg^{2+}), Kalium (K^+), Natrium und anderen wichtigen Metallkationen sinkt (=Auswaschung des Bodens), wobei sich auf der anderen Seite die Löslichkeit für das, für den Boden giftige Aluminium, erhöht. Industrielle (Teil-)Maßnahmen gegen die Bildung des sauren Regens sind die Rauchgasentschwefelung sowie die Einführung von Schwefeldioxid armen Kraftstoffen im Transportwesen. (Quelle: <http://www.ag-umwelt.net/saurer-regen/>)

Eigenschaften: farblose, ölige Flüssigkeit, die stark hygroskopisch ist und mit Wasser exotherm reagiert (plötzliches Sieden möglich); Zersetzung organischer Stoffe (Zucker, Baumwolle,...) unter Bildung von pechschwarzem Kohlenstoff

Auch die Schwefelsäure hat ausreichendes Oxidationspotential um unedle Metalle in Salze umzuwandeln. Dabei bildet es sulfathaltige Salze aus.

Beispiel:



Einsatzgebiete der Schwefelsäure:

- Analytik (Laborversuche und qualitative Elementanalytik)
- Düngemittelherstellung
- Herstellung von Sulfaten
- Grundchemikalie in der Industrie
- Erzaufbereitung ("saurer Aufschluss"; Titanmineralien)
- Sprengstoffherstellung (Nitriersäure mit HNO_3)
- Trocknungsmittel (da hygroskopisch)
- Katalysator bei vielen organischen Reaktionen (Wasserentzug)
- "Autobatterie" (Batteriesäure im Bleiakkumulator)

Salpetersäure (HNO_3) - einwertige Säure

Biologische Bedeutung: Nitrate, die Salze der Salpetersäure, werden von Pflanzen als Nährstoffe verwertet und in der Landwirtschaft als Düngemittel eingesetzt. Sie können direkt von pflanzlichen Organismen als Stickstoffquelle aufgenommen und verwertet werden. Sie werden in einem Kreislauf, der sogenannten Stickstofffixierung (siehe Kapitel Elemente und deren Verbindungen - Stickstoff) gebildet und der Umwelt zur Verfügung gestellt, oder aber, wie zuvor erwähnt, über die Düngung bereitgestellt.

Eigenschaften: farblose bis gelbliche, rauchende Flüssigkeit (wegen Bildung von NO_2), starkes Oxidationsmittel, welches Holz und andere Naturstoffe spontan entzünden kann

Im Gegensatz zur Salz- und Schwefelsäure besitzt Salpetersäure das nötige Potential, um selbst edle Metalle wie Kupfer und Silber aufzulösen. Edelmetalle, wie Gold und Platin sind allerdings auch gegen diese Säure beständig und zersetzen sich nicht. Erst mit einer

Mischung von konzentrierter HCl sowie konzentrierter HNO₃ (3:1), dem sogenannten Königswasser, lassen sich auch die letztgenannten Elemente auflösen (Abbildung rechte Eprouvette).

Beispiel:



Einsatzgebiete der Salpetersäure:

- Analytik (Laborversuche und qualitative Elementanalytik)
- Düngemittelherstellung
- Grundchemikalie in der Industrie
- Herstellung von Nitraten
- Herstellung von Explosivstoffen (TNT = Trinitrotoluol; Nitroglycerin)
- Nitrierung von chemischen Verbindungen
- als Kaliumnitrat im Schwarzpulver

Gefahrenkennzeichnung der Mineralsäuren

Durch die Gefahrensymbole wird darauf hingewiesen, dass diese Säuren stark ätzend sind. Ursprünglich wurden alle Säuren, deren Salze in Mineralien vorkommen, als Mineralsäuren bezeichnet, also auch die Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff. In manchen Lehrbüchern wird die Phosphorsäure (H₃PO₄) auch zu den Mineralsäuren gezählt.

11. Redox-Reaktionen

Redox-Reaktionen gehören zu den häufigsten und wichtigsten chemischen Reaktionen und haben eine große technologische Bedeutung. Im Alltag machen sie sich durch das Rosten von unedlen Metallen, der braunen Verfärbung von Früchten oder der Photosynthese der Hauspflanzen bemerkbar. Die Vielfalt der natürlichen Prozesse die nach dem Prinzip der Reduktion und Oxidation ablaufen ist beachtlich.

Die Eigenschaft der Elektronenübertragung bei Redox-Reaktionen macht sich der Mensch vor allem zur Erzeugung des elektrischen Stroms zu Nutze. Diese Fähigkeit hat viele technische Erzeugnisse wie die Elektrobatterie, Brennstoffzellen und Photovoltaikanlagen erst ermöglicht, um nur einige Beispiele zu nennen. Es ist ebenfalls möglich, mit elektrischer Energie nicht spontan ablaufende Prozesse in Gang zu setzen. Ein alltägliches Beispiel dafür ist die Galvanotechnik.

In den folgenden Kapiteln beschäftigen wir uns mit dem Funktionsprinzip und Mechanismus der Redox-Reaktionen und gehen auf ein wichtiges Erzeugnis der Technik, das galvanische Element ein.

Oxidation und Reduktion

Natriumchlorid (Kochsalz) ist ein Salz, das durch ionische Bindungen zusammengehalten wird. Es entsteht aus der Reaktion von elementarem Natrium, einem Metall, und elementarem Chlorgas, einem Nichtmetall:



Das Bestreben der beiden Reaktionspartner, eine Edelgaskonfiguration einzunehmen, wird befriedigt, indem das Natrium sein einzelnes Außen-Elektron abgibt und das Chlor-Atom dieses aufnimmt. Man sagt auch: Das Natrium wird oxidiert und das Chlor reduziert.

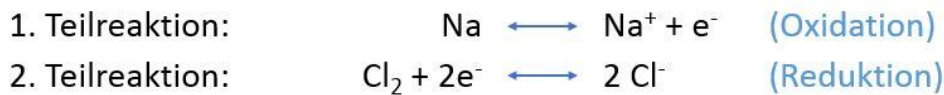
Gibt ein Stoff Elektronen ab, wird er oxidiert (Oxidation). Seine Oxidationszahl (OZ) wird erhöht.

Nimmt ein Stoff Elektronen auf, wird er reduziert (Reduktion). Seine Oxidationszahl (OZ) wird verringert.

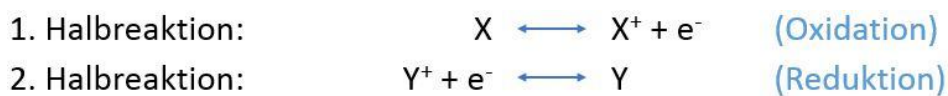
Freie Elektronen sind nicht beständig (vergleiche mit freien Protonen bei Säure-Basen-Reaktionen) und können somit auf andere Atome übertragen werden. Die bei der Oxidation abgegebenen Elektronen müssen ein anderes Atom finden, welches sie aufnehmen kann. Dieses wird bei der Aufnahme selbst reduziert. Man stellt daher fest, dass solche Reduktions- und Oxidationsvorgänge immer gekoppelt ablaufen:

Reduktion und Oxidation treten immer paarweise auf. Man nennt diese Prozesse deshalb auch Redox-Reaktionen.

Oft ist aus der Reaktionsgleichung (ohne Bestimmung der Oxidationszahlen) nicht ersichtlich, welche Substanz in einer Reaktion reduziert und welche oxidiert wird. Es hat sich als praktisch und übersichtlich erwiesen, Redox-Reaktionen in ihre Teilreaktionen aufzuspalten:

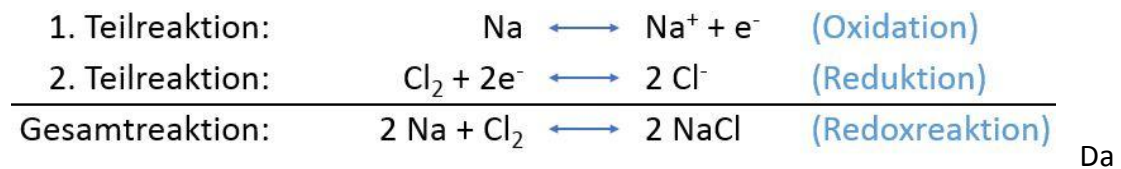


Hierbei handelt es sich um zwei unvollständige Reaktionen, da für eine Halbreaktion nicht gesagt werden kann, woher die Elektronen kommen bzw. wohin sie übertragen werden. In diesen Halbreaktionen stehen sich jeweils eine oxidierte und reduzierte Form desselben Elementes gegenüber. In der ersten Halbreaktion stellt das metallische Natrium (Oxidationszahl Null) die reduzierte- und das Natrium-Kation (Oxidationszahl +1) die oxidierte Form dar. Die beiden Formen bilden das sogenannte Redox-Paar, wobei beide Partner im chemischen Gleichgewicht stehen. Je nachdem in welche Richtung die Reaktion abläuft, handelt es sich um eine Oxidation oder um eine Reduktion:



Zudem ist es wichtig, die Reaktion stöchiometrisch richtig, also ausgeglichen, zu formulieren. Mit dieser Thematik beschäftigt sich das Kapitel Oxidationszahlen. In einer vollständigen Redox-Gleichung müssen ebenso viele Elektronen aufgenommen wie abgegeben werden. Auch hier gelten die beiden Gesetze der Erhaltung der Masse und der Ladung!

Zuletzt bilanziert man die einzelnen Teilschritte einer Redoxreaktion, indem man sie untereinander schreibt und die Gesamtreaktion formuliert. Im Falle des Kochsalzes sieht dies wie folgt aus:



Chlor als Chlorgas (2 Chloratome – Cl₂) reagiert und 2 Elektronen benötigt, müssen wir 2 Natriumatome einsetzen, die diese 2 Elektronen abgeben können. Da Natrium in der ersten Gruppe im Periodensystem steht, kann jedes Natriumatom nur genau ein Elektron abgeben.

In der Beispielreaktion Kochsalz wurde Natrium durch die Zugabe von Chlorgas oxidiert. Chlor agiert in diesem Fall als Oxidationsmittel, Natrium als Reduktionsmittel.

Oxidationsmittel sind Stoffe, die einen anderen Stoff oxidieren und dabei selbst reduziert werden.

Reduktionsmittel sind Stoffe, die einen anderen Stoff reduzieren und dabei selbst oxidiert werden.

Oxidationsmittel sind ident mit der oxidierten Form eines Redox-Paares. Umgekehrt sind Reduktionsmittel ident mit der reduzierten Form eines Redox-Paares.

Bemerke: Die Summe der Ladungen auf der linken bzw. auf der rechten Seite der Redox-Gleichung müssen gleich groß sein. Hier haben wir auf beiden Seiten als Summe der Ladungen Null.

Starke Oxidationsmittel (Elektronenakzeptoren)

Viele starke Oxidationsmittel basieren auf Sauerstoff und werden z.B. als Bleichmittel verwendet.

Beispiele: Ozon (O₃), Wasserstoffperoxid (H₂O₂), Peroxyessigsäure (CH₃COO-OH), Chlorbleiche (NaOCl),...

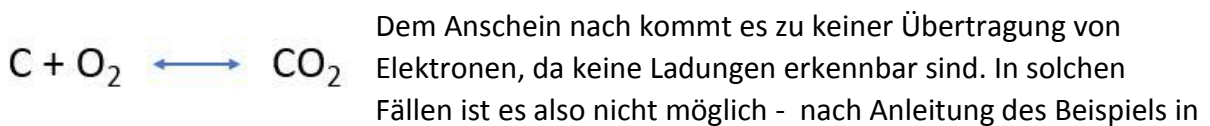
Starke Reduktionsmittel (Elektronendonatoren)

Typischer Weise werden Metalle als Reduktionsmittel verwendet, aber auch etwa Kohlenstoff, welcher im Hochofenprozess bei der Eisenherstellung das Eisen reduziert (im Erz hat Eisen im Allgemeinen eine Oxidationszahl von +2 oder +3, im elementaren Zustand ist die OZ = Null) und selbst - mit Sauerstoff - zu CO₂ oxidiert wird.

Beispiele: Wasserstoff (Reduktionsgas in Metallurgie), Kohlenstoff (Koks), Alkalimetalle, Metallhydride (NaH,...), Metallsalze (Na₂SO₃,...)

Oxidationszahlen

Oftmals hat man es mit Reaktionsgleichungen zu tun, denen man nicht auf den ersten Blick ansieht, dass es sich um Redox-Reaktion handelt. Das kann zum Beispiel daran liegen, dass es zu keiner offensichtlichen Ladungsänderung zwischen Reaktanden und Produkten kommt. Ein solches Beispiel zeigt die Redox-Reaktion von Koks und Sauerstoff im Hochofenprozess:



Kapitel 40 - die Ladungen zu vergleichen und festzustellen, wer Elektronen abgegeben bzw. aufgenommen hat.

Um alle Reaktionen wie Reaktionen von Ionen behandeln zu können, wendet man einen „eleganten“ Trick an: Man nimmt an, es wären alle kovalenten Bindungen Ionenbindungen und kann somit alle Bindungselektronen formal dem Bindungspartner mit der höheren Elektronegativität zuweisen. Die neue formale Ladung, die entsteht, nennt man auch Oxidationszahl.

Die Oxidationszahl gibt die Ladung an, die ein Atom hätte, wenn es mit seinem Bindungspartner eine Ionenbindungen eingegangen wäre. In Bindungen mit Partnern verschiedener Elektronegativitäten (EN) werden alle Bindungselektronen dem elektronegativeren Atom zugewiesen.

Eine Oxidation bedeutet, dass die Oxidationszahl steigt.

Eine Reduktion bedeutet, dass die Oxidationszahl sinkt.

Auf Grundlage dieser Annahme, lassen sich Regeln zur Bestimmung der Oxidationszahl eines Atoms/Moleküls aufstellen:

Atome im elementaren Zustand haben immer die Oxidationszahl „Null“ (z. B. I₂, C z.B. im Diamant, O₂, P₄, S₈; reine Metalle,) Null ist aber auch in Verbindungen mit anderen Elementen möglich, z.B. Legierungen verschiedener Metalle).

Bei einfachen Ionen entspricht die Oxidationszahl der Ionenladung (z. B. Cu^{2+} hat die Oxidationszahl +2, Ag^+ hat die Oxidationszahl +1).

Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome einer mehratomigen neutralen Verbindung ist gleich Null.

Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome eines zusammengesetzten Ions ist gleich der Gesamtladung dieses Ions.

Bei kovalenten Verbindungen (sogenannten Valenzstrichformeln, Lewis-Formeln) wird die Verbindung formal in Ionen aufgeteilt. Dabei wird angenommen, dass die an einer Bindung beteiligten Elektronen vom elektronegativeren Atom vollständig übernommen werden.

Die meisten Elemente können in mehreren Oxidationsstufen auftreten.

Anhand der Elektronegativitäten, die man am besten aus dem PSE entnimmt, kann man mit Hilfe dieser Regeln stets die Oxidationszahl eines jeden Elements einer Verbindung bestimmen. Wichtig ist zu bedenken, dass man die Elektronegativität eines Atoms mit der seines Bindungsnachbars vergleichen muss, da der EN-Wert immer relativ zu sehen ist. Trotzdem sind auch hier Tendenzen auszumachen, die Voraussagen für die Oxidationszahl eines bestimmten Atoms in einer Verbindung erlauben:

Das Fluoratom (F) als Element mit höchster Elektronegativität bekommt in Verbindungen immer die Oxidationszahl -1.

Sauerstoff bekommt die Oxidationszahl -2 (Ausnahmen: in Verbindung mit Fluor +2, Peroxide, OZ = -1, z.B. H_2O_2 .)

Weitere **Halogenatome** (wie Chlor, Brom, Iod) haben im Allgemeinen die Oxidationszahl (-1), außer in Verbindung mit Sauerstoff oder einem Halogen, das im Periodensystem höher steht.

Metallatome bekommen in Verbindungen immer eine positive Oxidationszahl.

Alkalimetalle haben stets +1 und Erdalkalimetalle stets +2 als Oxidationszahl.

Wasserstoffatome bekommen die Oxidationszahl +1 (Ausnahmen: in Verbindungen mit Metallen, hier OZ = -1))

In ionischen Verbindungen (**Salzen**) ist die Summe der Oxidationszahlen identisch mit der Ionenladung.

In kovalenten Verbindungen (**Molekülen**) werden die Bindungselektronen dem elektronegativeren Bindungspartner zugeteilt. Gleiche Bindungspartner teilen sich die Bindungselektronen. Die Oxidationszahl entspricht somit den zugeteilten Bindungselektronen im Vergleich zu der Anzahl der normalerweise vorhandenen Außenelektronen.

Beispiele:

Methan (CH_4 , Hauptbestandteil unseres Erdgases):

H (Wasserstoff) hat die OZ = +1, wir haben 4 H Atome, also in Summe +4

C (Kohlenstoff) muss also die 4 positiven Ladungen ausgleichen, hat also OZ = -4 (es gibt hier ja nur ein C-Atom)

Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄):

Cl (Chlor) als Halogen hat die OZ = -1, wir haben 4 Cl Atome, also in Summe -4

C muss also die 4 negativen Ladungen ausgleichen, hat also OZ = +4 (es gibt hier ja nur ein C-Atom)

Bei beiden Molekülen ist die Anordnung gleich, C als Zentralatom, hat 4 Bindungen zum H beim Methan, bzw zum Cl beim Tetrachlorkohlenstoff!

Wichtig zu bedenken: In einem Molekül können verschieden Atome des selben Elements unterschiedliche Oxidationszahlen haben.

Die höchstmögliche Oxidationszahl eines Elementes entspricht der Haupt- bzw. Nebengruppenzahl im Periodensystem (PSE)

Auf Basis dieser Regeln können wir nun das Beispiel der Redox-Reaktion von Koks und Sauerstoff lösen und die richtigen Oxidationszahlen der beteiligten Atome bestimmen:

Galvanisches Element

Galvanische Zellen beschreiben spontan ablaufende Redoxreaktionen, die Energie freisetzen. Diese Energie kann für elektrische Arbeit genutzt werden. Galvanische Zellen erhalten ihren Namen von ihrem Erfinder, Luigi Galvani (1737-1798), dessen Erfindung auf einer Beobachtung von metallischem Zink in einer Cu²⁺-Ionen haltigen Lösung basiert.

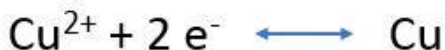
Bei diesem Versuch wurde, bei Fortschreiten der Reaktion, ein Verblassen der blauen Cu²⁺-Lösung und ein Abscheiden metallischen Kupfers auf dem metallischen Zink beobachtet. Die Erklärung dafür war die Bildung eines Redox-Systems:



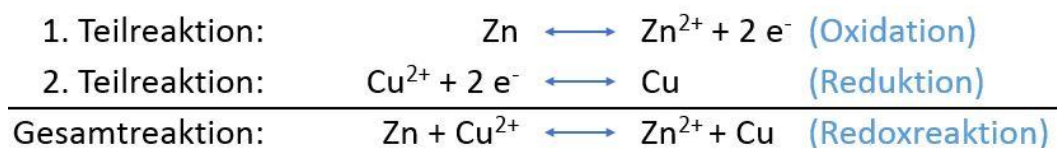
Das Zink hat eine stärkere Tendenz Elektronen abzugeben und somit oxidiert zu werden:



Im Vergleich dazu nimmt Kupfer leichter Elektronen auf und wird reduziert:



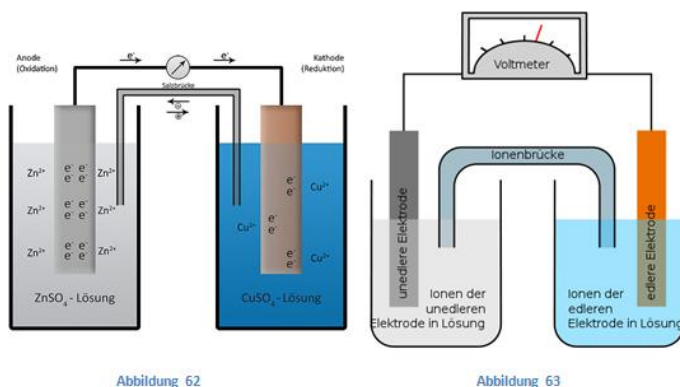
Die Gesamtbilanz der Reaktion ergibt demnach:



Aus diesem Verhalten der beiden Metalle kann man folgendes schließen:

Stoffe mit niedriger Ionisierungsenergie und mit niedriger Elektronenaffinität geben Elektronen leichter ab (wir nennen diese Stoffe unedler) als Stoffe mit hoher Ionisierungsenergie und Elektronenaffinität (das sind die edleren Stoffe)

Die folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau einer galvanischen Zelle (links: Daniell-Element; rechts: allgemeine Form).



Das Daniell Element basiert ebenfalls auf der Oxidation von Zink und der Reduktion von Kupfer.

In diesem Fall läuft jedoch kein direkter Elektronentransport zwischen den reagierenden Substanzen ab, denn die beiden Halbzellen sind entweder durch eine Salzbrücke oder eine poröse Membran getrennt. Um die

Spannung, also den Unterschied im Elektronendruck zwischen den beiden Halbzellen zu messen, verbindet man die beiden Metalle mit einem elektrischen Draht der an einen Verbraucher (z.B.: Glühlampe) angebracht ist. In anderen Worten, wir trennen physikalisch die Halbzellen der Oxidations- und Reduktionsreaktionen und erzwingen dadurch einen Elektronenfluss in einem externen Stromkreis.

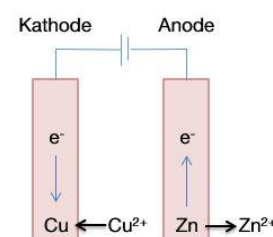
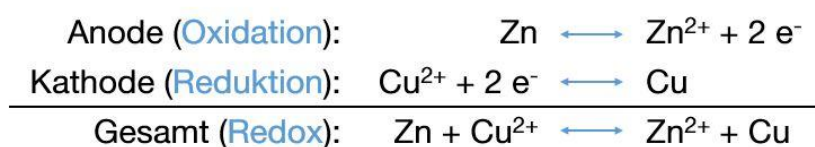
Die eingetauchten Metallstäbe, die die Elektrolyten (Ionenlösung) mit dem leitenden Draht verbinden, nennt man Elektroden.

Elektroden vermitteln den Übergang von ionischen Leitern (Ionen in Lösung) zu metallischen Leitern (Elektronen).

Die Elektrode, an der die Oxidation abläuft, nennt man Anode. Sie ist negativ geladen und nimmt Elektronen vom chemischen Reaktionspartner auf (und gibt sie an die elektrische Leitung ab).

Die Elektrode an der die Reduktion abläuft, nennt man Kathode. Sie ist positiv geladen und gibt Elektronen an den Reaktionspartner ab. Daher können an dieser Elektrode positive Ionen (Kationen) entladen werden.

Auf unser Kupfer-Zink-System (auch „Daniell-Element“ genannt) übertragen, bedeutet das:



Die Oxidation von metallischem Zink an der Anode setzt Elektronen frei, die durch den externen Stromkreis zur Kathode fließen, wo sie bei der Reduktion von Cu^{2+} aufgenommen werden. Dadurch setzt sich im Laufe der Reaktion stetig metallisches Kupfer an der Kathode (Reduktion) an. Folglich sinkt die Konzentration der Cu^{2+} -Ionen in der Lösung. Auf der Gegenseite löst sich die Anode, durch die Oxidation von Zink, immer weiter auf und geht als Zn^{2+} in Lösung. Dadurch steigt die Konzentration an Zn^{2+} -Ionen.

Da die Elektrolyten in beiden Halbzellen elektrisch neutral bleiben müssen, um die Gesamtzelle in Betrieb zu halten, baut man eine poröse Membran, oder eine Salzbrücke (oft eine KNO_3 -Lösung) ein, um die Ionenwanderung (v. a. Anionen) und damit den Konzentrationsausgleich in beiden Lösungen zu gewährleisten.

Wie man an der elektrochemischen Reaktion der Halbzellen (Kathoden- bzw. Anodengleichung) sieht, besteht sie jeweils aus einer reduzierten sowie einer oxidierten Form. Anders ausgedrückt, entspricht jede Halbzelle einem Redox-Paar. Man kann also für jedes Redox-Paar eine geeignete Halbzelle finden.

Verbindet man 2 dieser Halbzellen, erhält man ein galvanisches Element.

Verwendungen der galvanischen Zelle in der Technik

Galvanische Elemente finden vielfache Verwendung in der Technik. Ohne sie wäre unser heutiger Lebensstandard gar nicht erst möglich.

- Metallbeschichtungen
- Batterien (Primärzellen)
- Akkumulatoren (Sekundärzellen): Li-Ionen Akkus, Polymerakkus,...
- Brennstoffzellen (Tertiärzellen)

Redox-Potential

Warum bewegen sich Elektronen spontan von Anode (negativer Pol) zu Kathode (positiver Pol), oder auf das Beispiel des Daniell-Elements übertragen: Warum fließen sie vom Zn-Atom zum Cu^{2+} -Ion ?

Der Grund dafür ist der Unterschied im Potential. Dazu kann man sich etwa einen Wasserfall vorstellen, bei dem das Wasser spontan von einem höheren Punkt zu einem niedrigeren fließt, oder auch zu einem Punkt geringerer potenzieller Energie. So gilt das auch für die Elektronen, die von einer hohen potenziellen Energie an der Anode zur niedrigeren Energie an der Kathode wandern und somit einen spontanen Elektronenfluss in einem externen Stromkreislauf aufbauen.

Die Differenz der potentiellen Energie, oder auch Potentialdifferenz misst man zwischen den beiden Elektroden. Die Einheit der Potentialdifferenz ist Volt [V], oder auch ein Joule pro Coulomb.

$$1 \text{ V} = 1 \frac{\text{J}}{\text{C}}$$

Da diese Potentialdifferenz die Triebkraft des elektrischen Stroms darstellt, wird sie auch elektromotorische Kraft, oder EMK genannt. Da man sie in Volt misst, spricht man auch von der sogenannten Zellspannung. Für jede spontan ablaufende Reaktion ist die elektromotorische Kraft positiv.

Je negativer das Normalpotential, desto mehr dominiert die Oxidation und umso weniger die Reduktion.

Die EMK hängt in erster Linie von der Art der Kathode und Anode ab (weitere ist sie auch abhängig von Ausgangsstoffen, Reaktionsprodukten, Temperatur,...).

Die EMK ist die Differenz zwischen zwei Elektrodenpotentialen und wird bei Standardbedingungen (25°C, 1 bar,...) gemessen. Man nennt sie deshalb Standard-Redox-potentiale oder Normalpotentiale und bezeichnet sie als E^0 .

Die Spannung einer Zelle $\Delta E^0_{\text{Zelle}}$ ergibt sich letztendlich aus der Differenz der Normalpotentiale der Anodenreaktion und der Normalpotentiale der Kathodenreaktion.

$$\Delta E^0_{(\text{Zelle})} = \Delta E^0_{(\text{Kathode})} - \Delta E^0_{(\text{Anode})}$$

Da eine galvanische Zelle aus zwei Halbzellen besteht und man das Normalpotential einer Halbzelle nicht direkt messen kann, bezieht man sich zu deren Berechnung auf eine Referenzelektrode. Die Reaktion an der sogenannten Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) wird als Referenz-Halbreaktion verwendet. Ihr Potential wird mit 0 Volt beziffert.



Jede EMK einer Halbzelle wird an der EMK der Standard-Wasserstoffelektrode definiert und tabellarisch erfasst. Ordnet man die Normalpotenziale nach ihrer Größe, so erhält man die elektrochemische Spannungsreihe.

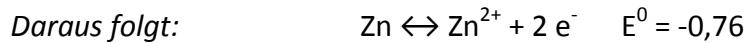
Ein Auszug aus der elektrochemischen Spannungsreihe ist nachfolgend dargestellt.

	Element	oxidierte Form	e ⁻	reduzierte Form	E ⁰
Oxidationsmittel	Gold	Au ³⁺	+ 3 e ⁻	Au	+1,38 V
	Platin	Pt ²⁺	+ 2 e ⁻	Pt	+1,20 V
	Quecksilber	Hg ²⁺	+ 2 e ⁻	Hg	+0,85 V
	Silber	Ag ⁺	+ e ⁻	Ag	+0,80 V
	Kupfer (I)	Cu ⁺	+ e ⁻	Cu	+0,52 V
	Kupfer (II)	Cu ²⁺	+ 2 e ⁻	Cu	+0,35 V
	Wasserstoff	2 H ⁺	+ 2 e ⁻	H ₂	0
Reduktionsmittel	Eisen (III)	Fe ³⁺	+ 3 e ⁻	Fe	-0,04 V
	Blei	Pb ²⁺	+ 2 e ⁻	Pb	-0,13 V
	Zinn	Sn ²⁺	+ 2 e ⁻	Sn	-0,14 V
	Nickel	Ni ²⁺	+ 2 e ⁻	Ni	-0,23 V
	Kobalt	Co ²⁺	+ 2 e ⁻	Co	-0,28 V
	Cadmium	Cd ²⁺	+ 2 e ⁻	Cd	-0,40 V
	Eisen (II)	Fe ²⁺	+ 2 e ⁻	Fe	-0,41 V
	Chrom	Cr ³⁺	+ 3 e ⁻	Cr	-0,74 V
	Zink	Zn ²⁺	+ 2 e ⁻	Zn	-0,76 V
	Aluminium	Al ³⁺	+ 3 e ⁻	Al	-1,66 V
	Magnesium	Mg ²⁺	+ 2 e ⁻	Mg	-2,37 V
	Natrium	Na ⁺	+ e ⁻	Na	-2,71 V
	Kalium	K ⁺	+ e ⁻	K	-2,92 V

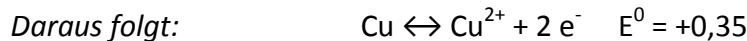
Damit sind Aussagen über die Lage des chemischen Gleichgewichts bei der Kombination beliebiger Redox-Paare möglich.

Zur Veranschaulichung der Berechnung von Spannungen in galvanischen Zellen betrachten wir zwei Halbzellen und berechnen uns ihre Potentiale, in Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE):

1. Halbzelle Zn/Zn^{2+} : $\Delta E_{\text{Zelle}}^0 = E^0(\text{Zinkhalbzelle}) - E^0(\text{SHE}) = -0,76 \text{ V} - 0,0 \text{ V} = \underline{-0,76 \text{ V}}$



2. Halbzelle Cu/Cu^{2+} : $\Delta E_{\text{Zelle}}^0 = E^0(\text{Kupferhalbzelle}) - E^0(\text{SHE}) = +0,35 \text{ V} - 0,0 \text{ V} = \underline{+0,35 \text{ V}}$



Bei Betrachtung der Potentiale der beiden Halbzellen, lassen sich bereits erste Tendenzen feststellen: Während Zink geneigt ist Elektronen abzugeben und als Zn^{2+} in Lösung zu gehen, würde Cu lieber metalisches Kupfer bleiben, bzw. sich aus der Kupferlösung als solches abscheiden.

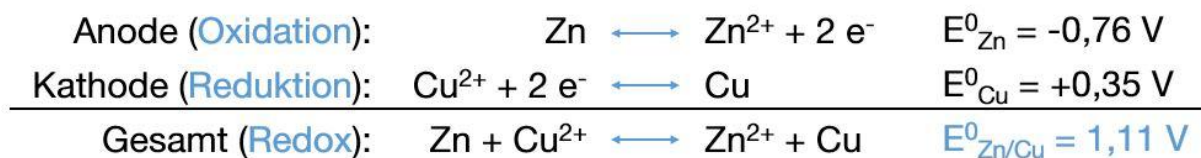
Als Faustregel lässt sich formulieren:

Ist das Normalpotential negativ, dann dominiert die Seite der Gleichung, wo die freien Elektronen sind. Wo das Gleichgewicht tatsächlich liegt, hängt aber immer von beiden Redox-Paaren ab. Würde man die obig genannten Halbzellen zu einem Element verbinden, so könnten sich die Bestrebungen der Redox-Paare Elektronen abzugeben bzw. aufzunehmen gegenseitig ergänzen.

Je nachdem welche Halbzelle links und welche rechts steht, ergeben sich Gesamtpotentiale mit unterschiedlichen Vorzeichen:

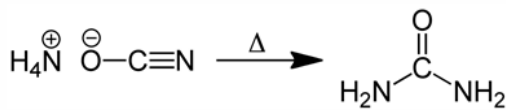
Gesamtzelle Zn/Cu : $\Delta E_{\text{Zelle}}^0 = E^0(\text{Kathode}) - E^0(\text{Anode}) = -0,76 \text{ V} - 0,35 \text{ V} = \underline{-1,11 \text{ V}}$

Für eine galvanische Zelle der Anordnung Zn/Cu (Kathode/Anode) wäre eine Gesamtspannung der Zelle von -1,11 V zu erwarten. Ein Daniell Element der Anordnung Cu/Zn würde demnach eine Spannung von 1,11 V aufweisen und somit spontan ablaufen.



12. Organische Chemie

Bis zum Beginn des 19. Jahrhunderts war man überzeugt, dass sich Stoff der lebenden, organischen Materie grundlegend von jener der toten, anorganischen Materie unterscheiden. Man glaubte etwa, dass die Synthese organischer Stoffe nur durch eine „Lebenskraft“ möglich sei. Typische organische Verbindungen, wie Fette, Kohlenhydrate oder Proteine, sind Bausteine der Lebewesen sowie deren Stoffwechselprodukte. Die Herstellung organischer Moleküle aus anorganischen Verbindungen schien unmöglich. Ein deutscher Chemiker, Friedrich Wöhler (1800-1882), brachte diese Annahme zu Fall, als er aus dem anorganischen Salz Ammoniumcyanat (NH_4OCN) die organische Verbindung Harnstoff synthetisieren konnte.



Ammoniumcyanat und Harnstoff haben dieselbe Summenformel jedoch eine andere Struktur. Bei dieser Reaktion sind tatsächlich Bindungen aufgebrochen und Atome anders angeordnet worden. Die Unterscheidung

zwischen organischen und anorganischen Verbindungen wurde trotzdem beibehalten, da alle organischen Verbindungen eine typische Gemeinsamkeit verbindet:

Organische Verbindungen haben ein Gerüst aus Kohlenstoff-Atomen. Die organische Chemie ist die Wissenschaft der Kohlenwasserstoffverbindungen. Organische Stoffe besitzen Bindungen zwischen Kohlenstoff-Atomen untereinander und zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen.

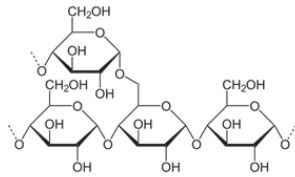
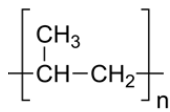
Wichtig: organisch bedeutet nicht notwendiger Weise natürlich und anorganisch nicht künstlich. So sind z.B. alle Kunststoffe künstlich hergestellt, sind aber organisch, da sie aus Kohlenwasserstoffverbindungen bestehen.

Auf Basis des Elements Kohlenstoff basiert eine schier endlose Anzahl an Verbindungen. Insgesamt sind mehr als 16 Millionen kohlenstoffhaltige Verbindungen bekannt. Kohlenstoff hat eine ausgeprägte Neigung, sich mit sich selbst zu verbinden und daraus ergibt sich eine Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen, die für das Funktionieren von Organismen notwendig sind. Mit der Entwicklung der organischen Chemie hat sich aber auch das Verständnis der Wachstumsprozesse bei Pflanzen und Tieren wissenschaftlich entwickelt. Hierzu gehört die Bedeutung von Düngung, Vitaminen, Fetten aber auch der Ersatz natürlicher Werkstoffe durch Kunststoffe. Kraftstoffe wie Benzin und Diesel sind über viele Millionen Jahre aus pflanzlichen Ablagerungen entstanden und sind ebenfalls organische Verbindungen. Die organische Chemie ist damit ein wichtiger Pfeiler der modernen Zivilisation.

Aber warum hat Kohlenstoff diese einzigartige Eigenschaft Verbindungen in allen möglichen Strukturen und Molekülgrößen auszubilden?

Die Struktur organischer Moleküle

Die Einzigartigkeit des Kohlenstoffs ist auf seine Fähigkeit zurückzuführen, durch seine vier Bindungselektronen bis zu vier Bindungen ausbilden zu können. Dadurch können lineare oder verzweigte Kohlenstoffketten sowie Kohlenstoffringe entstehen, die an den nicht mit Kohlenstoff besetzten Bindungselektronen mit Wasserstoff und anderen Elementen (sogenannte Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Phosphor) verbunden sind, was zu großen und sehr großen Molekülen (Biomoleküle oder Polymere) führen kann und die riesige Vielfalt an organischen Molekülen erklärt.



Beispiele für Makromoleküle: Monomereinheit eines Polymers (links) und der Stärke (rechts)

Außerdem besitzt der Kohlenstoff durch seine mittige Stellung im Periodensystem die Eigenschaft, alle Oxidationszahlen zwischen -4 und +4 annehmen zu können. Zur Erinnerung:



er kann bis zu 4 Elektronen abgeben und auch bis zu 4 Elektronen aufnehmen, um in die Edelgaskonfiguration zu kommen. Eine weitere Eigenschaft des Kohlestoffes ist die, dass er mit weiteren Kohlenstoffatomen sowohl Einfachbindungen als auch Doppelbindungen und Dreifachbindungen eingehen

kann.

Kohlenwasserstoffe

Die einfachsten organischen Verbindungen sind die Kohlenwasserstoffe. Sie enthalten nur Kohlenstoff und Wasserstoff. In der Natur kommen Kohlenwasserstoffe hauptsächlich in fossilen Rohstoffen, wie Erdöl und Erdgas vor.

Eingeteilt werden sie nach ihrem "Sättigungsgrad" in gesättigte (Alkane) und ungesättigte (Alkene und Alkine) Kohlenwasserstoffe. Anders ausgedrückt kann man definieren:

Kohlenwasserstoffe werden nach der Bindungsart in Alkane, Alkene und Alkine eingeteilt.













In diesem Kapitel wird dieser Einteilung nachgegangen und die Nomenklatur der Kohlenwasserstoffe näher gebracht. Des Weiteren soll der Begriff Isomerie veranschaulicht werden.

Alkane - allgemeine Summenformel: C_nH_{2n+2} - Kohlenwasserstoffe mit Einfachbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen (gesättigte KWS)

Alkane haben die allgemeine Formel C_nH_{2n+2} . Das einfachste Alkan ist das Methan CH_4 ($n = 1$). Ersetzt man ein H durch eine CH_3 -Gruppe, so erhält man Ethan, durch weitere Verlängerung Propan etc. Man spricht auch von einer homologen Reihe. Die Alkane haben ähnliche Eigenschaften, so sind sie z.B. unpolare Verbindungen. Die leichteren Alkane sind gut brennbare Gase, die höheren Alkane (ab C_5H_{12}) sind flüssig, die schweren Alkane öligartig. Alkane mit 6 bis 11 C-Atomen sind Bestandteile des Benzins. Die homologe Reihe der KWS in aufsteigender Anzahl der C-Atome bis 10: Methan, Ethan, Propan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Nonan, Dekan

unverzweigte Alkane

Die nachfolgende Tabelle zeigt eine Übersicht der Alkane mit aufsteigender Anzahl an Kohlenstoffatomen. Dabei zeigt sich, dass mit steigender Kohlenstoffatomanzahl sowohl die Siede- bzw. Schmelztemperatur, als auch die Dichte der Alkane steigt.

	Anzahl d. C-Atome	Bezeichnung	Formel	Schmelzpkt.	Siedepkt.	Dichte	Struktur
gasförmig bei RT	1	Methan	CH ₄	90,65 K	111,4 K	0,667 kg/m ³	
	2	Ethan	C ₂ H ₆	90 K	185 K	1,212 kg/m ³	
	3	Propan	C ₃ H ₈	85 K	231 K	1,83 kg/m ³	
	4	Butan	C ₄ H ₁₀	135 K	272,5 K	2,703 kg/m ³	
flüssig bei RT	5	Pentan	C ₅ H ₁₂	144 K	309 K	0,626 g/cm ³	
	6	Hexan	C ₆ H ₁₄	178 K	342 K	0,659 g/cm ³	
	7	Heptan	C ₇ H ₁₆	182 K	371 K	0,684 g/cm ³	
	8	Oktan	C ₈ H ₁₈	216 K	399 K	0,703 g/cm ³	
	9	Nonan	C ₉ H ₂₀	222 K	424 K	0,718 g/cm ³	
	10	Dekan	C ₁₀ H ₂₂	243 K	447 K	0,73 g/cm ³	
	11	Undekan	C ₁₁ H ₂₄	248 K	469 K	0,74 g/cm ³	
	12	Dodekan	C ₁₂ H ₂₆	263 K	489 K	0,75 g/cm ³	

Ersetzt man beim Propan nicht das endständige H-Atom sondern eines in der Mitte durch eine CH₃ Gruppe, so erhält man ebenfalls ein Alkan (Butan) der Zusammensetzung C₄H₁₀. Die Butane haben zwar die gleiche Zusammensetzung aber unterschiedliche Struktur. Diesen Sachverhalt bezeichnet man als Isomerie. Um die Verbindungen unterscheiden zu können, bezeichnet man unverzweigte Alkane als n-Alkane und verzweigte als iso-Alkane:

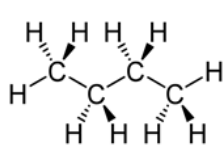


Abbildung 69
n - Butan

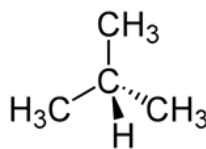


Abbildung 70
iso - Butan

n-Butan und iso-Butan sind Isomere. Isomere unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften wie z.B. dem Siedepunkt und auch in ihren chemischen Eigenschaften: So verbrennen verzweigte Alkane beispielsweise wesentlich besser, während lineare Alkane zum Klopfen im

Motor führen. Man versucht daher, in der Raffinerie durch chemische Prozesse lineare Alkane in verzweigte umzuwandeln (Isomerisierung). Auf das Thema Isomere soll in späterer Folge noch näher eingegangen werden.

Wie bereits erwähnt, können Kohlenwasserstoffe - hier vor allem die Alkane - die unterschiedlichsten Strukturen annehmen. So unterscheidet man grob kurzkettige, langkettige, verzweigte und cyclische Alkane.

Unverzweigte Alkane werden, je nach Kohlenstoffatomanzahl, wie in der obigen Tabelle angeführt, benannt. Komplizierter stellt sich der Sachverhalt bei verzweigten Alkanen (genauso Alkenen und Alkinen) dar, bei denen eine Hand voll Regeln zu beachten sind.

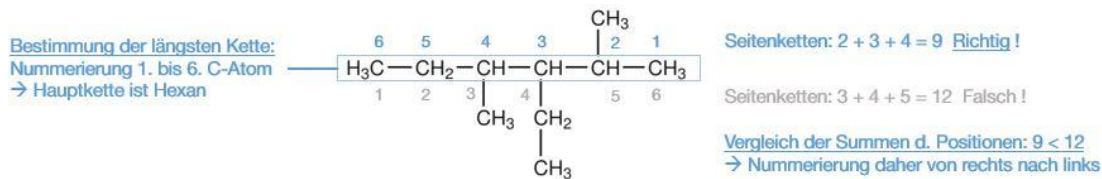
verzweigte Alkane

Die Nomenklatur der Alkane nach IUPAC-Regeln ist genau festgelegt und folgt den nachfolgenden Bezeichnungsregeln, die - korrekt angewendet - jede der unzähligen Strukturmöglichkeiten der Alkane eindeutig bestimmt.

Am Beispiel eines Iso-Alkans soll die Vorgehensweise der Benennung von Alkanen erläutert werden:

Die Kohlenstoffatome der längsten durchgehenden Kohlenstoffkette werden so durchnummeriert, dass die tertiären (Verbindung zu drei weiteren Kohlenstoffatomen) bzw. quartären Kohlenstoffatome (Verbindung zu vier weiteren Kohlenstoffatomen) jeweils eine

möglichst niedrige Zahl erhalten. Dies ist der Fall, wenn die Summe aller dieser Zahlen am niedrigsten ist (siehe nachfolgende Abbildung) . Entsprechend dieser längsten Kette erhält das Molekül seinen Stammmamen (Beispielmolekül oben: 6 Kohlenstoffatome → Hexan).

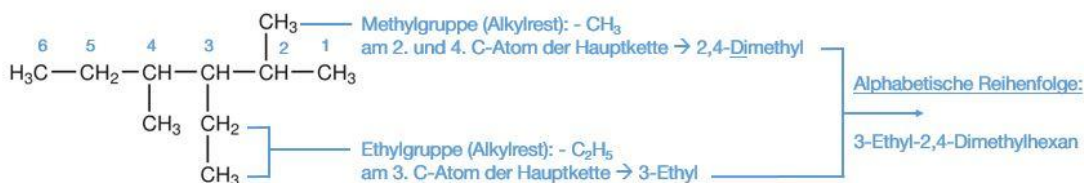


Die Namen der abzweigenden Alkylgruppen (Seitenketten) werden ebenfalls durch ihre Länge bestimmt und alphabetisch aufsteigend sortiert, dem Stammmamen des Alkans vorangestellt (s. u. 4. Zusatzregel a).

Man stellt diesen Alkylgruppennamen die Nummer des Kohlenstoffatoms, von dem sie abzweigen, voran, durch Bindestriche von diesem getrennt, , (s. u. 5. Zusatzregel b).

Zusatzregel a) Zweigt mehr als eine Alkylgruppe mit gleichem Namen von der Hauptkette ab, werden diesen Alkylgruppennamen deren Anzahl in der griechischen Schreibweise (di =zwei, tri =drei, etc.) als Zahlwort vorangestellt. Beachte: Diese Zahlenwörter werden bei der alphabetischen Sortierung nicht berücksichtigt.

Zusatzregel b) Gibt es mehrere abzweigende Alkylgruppen mit gleichem Namen, werden die Zahlen mit aufsteigendem Wert durch Kommata getrennt notiert. Zweigen zwei gleiche Alkylgruppen an einem quartären Kohlenstoffatom ab, dann wird die Nummer des Kohlenstoffatoms doppelt notiert (Beispiel: 2,2-Dimethylpentan).

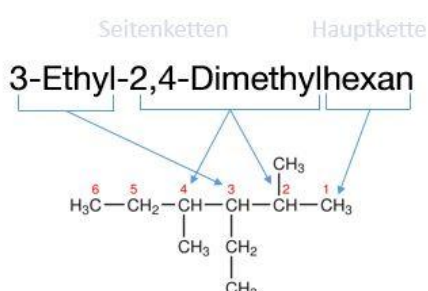


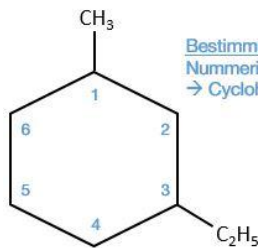
Übersicht - Alkylreste

Anzahl C-Atome [n]	Bezeichnung [-yl]	Summenformel C_nH_{2n+1}
1	Methyl	CH_3
2	Ethyl	C_2H_5
3	Propyl	C_3H_7
4	Butyl	C_4H_9
5	Pentyl	C_5H_{11}

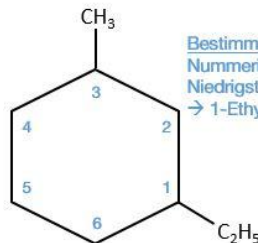
usw...

Bei Berücksichtigung der Nomenklaturregeln ergibt sich für unser Beispielmolekül folgende Bezeichnung:





Bestimmung der längsten Kette:
Nummerierung 1. bis 6. C-Atom
→ Cyclohexan



Bestimmung der Seitenketten:
Nummerierung alphabetisch aufsteigend
Niedrigste Summe: 1 + 3 = 4 (Falsch: 1 + 5 = 6)
→ 1-Ethyl-3-Methylcyclohexan

zyklische Alkane

Zyklische Alkane sind eine Spezialform verzweigter Kohlenwasserstoffe. Wie der Begriff schon verrät, ist die Hauptkette dieser KWS in sich geschlossen.

Die Nomenklatur solcher Verbindungen ähnelt stark der der verzweigten:

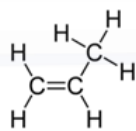
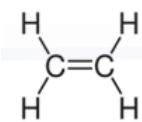
Auch hier wird zuerst die Hauptkette bestimmt (in diesem Fall ist es ein Ring) und anschließend deren Bezeichnung - wie in der Tabelle für die Benennung der Hauptketten unverzweigter Kohlenwasserstoffe - das Präfix "Cyclo-" vor den Namen gesetzt. Ansonsten kann die Vorgangsweise der Benennung der

verzweigten Alkane angewendet werden.

Die nachfolgende Abbildung stellt so einen Benennungsvorgang anhand eines Beispielmoleküls dar:

Alkene - C_nH_{2n} - Kohlenwasserstoffe mit Zweifachbindungen (ungesättigte KWS)

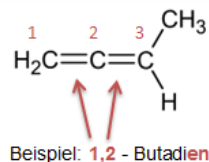
Die einfachste Klasse ungesättigter Kohlenwasserstoffe sind die Alkene (auch „Olefine“). Sie haben eine oder mehrere Doppelbindungen und erhalten die Endung -en (Ethen, Propen, Buten etc.). Die wichtigsten Vertreter sind Ethen und Propen, die als Ausgangsstoffe für Kunststoffe in großem Maßstab produziert werden:



Ethen und Propen - die einfachsten Vertreter der Alkene

Ethen und Propen sind Gase mit eigenartigem Geruch. Alle an die Doppelbindung gebundenen Atome befinden sich in einer Ebene. Die Bindungswinkel sind ca. 120° wie in einem Dreieck.

Die Doppelbindung ist sehr reaktionsfähig. Sie kann Moleküle wie H_2 oder Cl_2 addieren, wobei die Doppelbindung aufgebrochen wird. Die Ethen-Moleküle können sich auch mit sich selbst verbinden, dadurch entstehen langkettige Alkane.



Beispiel: 1,2 - Butadien

Die Nomenklatur der Alkene läuft nach dem gleichen Benennungsprinzip wie das der Alkane. Die Unterschiede liegen einerseits in der Endung -en, sowie der Angabe der Position der Doppelbindung. Die Position der Doppelbindung in der Kohlenstoffkette wird im Namen durch eine Zahl angegeben, die das Kohlenstoffatom bezeichnet, an dem die Doppelbindung beginnt.

Alkine - C_nH_{2n-2} - Kohlenwasserstoffe mit Dreifachbindungen (ungesättigte KWS)

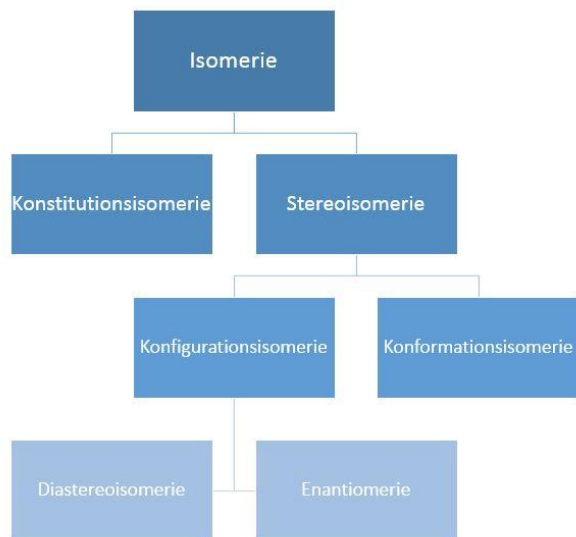
Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren Dreifachbindungen heißen Alkine (Ethin, Propin, Butin). Der wichtigste Vertreter ist das Ethin (auch Acetylen genannt):



Die Dreifachbindung ist linear gebaut, d.h. alle an die Dreifachbindung gebundenen Atome befinden sich auf einer Linie. Acetylen hat früher als chemischer Grundstoff erhebliche Bedeutung gehabt. Heute verwendet man Alkene als Grundstoffe, da diese leicht aus dem Erdöl zugänglich sind (Petrochemie). Acetylen wird heute noch zum Schweißen verwendet, da es mit außerordentlich hoher Temperatur verbrennt die bis zu 3000°C erreichen kann.

Isomerie der Kohlenwasserstoffe

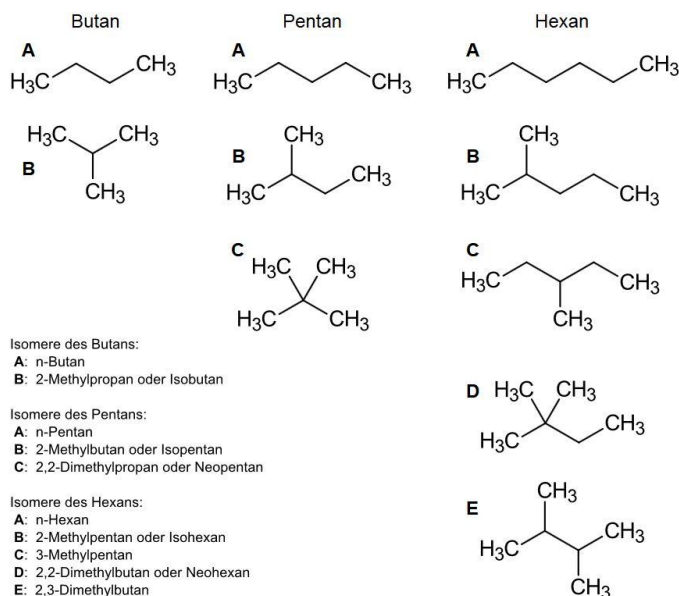
Moleküle mit gleicher Summenformel, aber unterschiedlicher Struktur, bezeichnet man ganz allgemein als Isomere.



Bezogen auf die Gruppe der gesättigten Kohlenwasserstoffe heißt das, dass ab einer Molekülgröße von mehr als 3 C-Atomen die Atome unterschiedlich verknüpft sein können und somit Isomeren auftreten können. In der Regel kann man den Begriff der Isomerie in Unterkategorien einteilen, die sich in ihrem Isomeriecharakter in der Art der Abfolge der C-Atome, oder in der räumlichen Anordnung unterscheiden. Die nachfolgende Grafik zeigt einen Überblick über die Einteilungsmöglichkeiten.

Konstitutionsisomerie

Sie beschreibt Verbindungen gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Anordnung der Kohlenstoffatome.



Die Moleküle Methan, Ethan und Propan haben keine Konstitutionsisomere, erst das Butan weist 2 dieser Form auf. Mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome im Gerüst, steigt auch die Anzahl der möglichen Isomere einer Verbindung. So gibt es bei Alkanen mit fünf C-Atomen (Pentan) 3 Strukturisomere, bei jenen mit 20 C-Atomen bereits 366 319. In der nachfolgenden Grafik sind die Konstitutionsisomere dreier Alkane angedeutet.

Unter der Strukturisomerie der Alkane mit einer bestimmten Anzahl von C-Atomen ist immer eines unverzweigt, alle anderen sind verzweigt.

Aus der Isomerie einer Verbindung resultieren unterschiedliche Eigenschaften, wie die chemische Reaktivität oder Schmelz- und Siedepunkte (Schmelz- und Siedepunkte sind höher, je verzweigter die Struktur ist). Als Beispiel ist das unverzweigte n-Hexan zu nennen,

das einen niedrigeren Siedepunkt als das verzweigte Isohexan hat und als Treibstoffzusatz zu Fröhzündungen ("Klopfen") im Motor neigt. Man benutzt daher eher Isohexan, da bei diesem die genannten Effekte weniger stark auftreten.

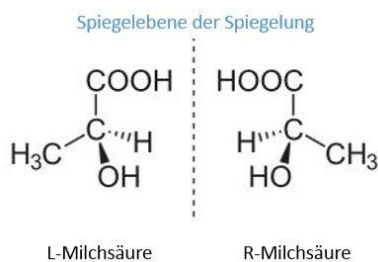
Stereoisomerie

Stereoisomere haben grundsätzlich die gleiche Struktur (Konstitution) – und damit auch die gleiche Summenformel – unterscheiden sich aber durch die räumliche Anordnung der Atome.

Konfigurationsisomerie

Eine wichtige Gruppe der Konfigurationsisomere sind die sogenannten Enantiomere.

Bei der Enantiomerie sind zwei Moleküle gleich verknüpft, verhalten sich aber wie Bild und Spiegelbild (vergleiche Deine rechte und Deine linke Hand). Diese Art der Isomerie kommt bei fast allen Aminosäuren oder auch z.B. bei der Weinsäure vor. Die Enantiomere sind durch Drehung nicht ineinander überführbar. Sie besitzen gleiche Siedepunkte und gleiche Löslichkeit. Sie unterscheiden sich jedoch bei optisch aktiven Vorgängen, dies spielt beispielsweise bei der Verdauung eine Rolle[PP1]. Die nachfolgende Abbildung zeigt die Milchsäure, ein typisches Enantiomer.



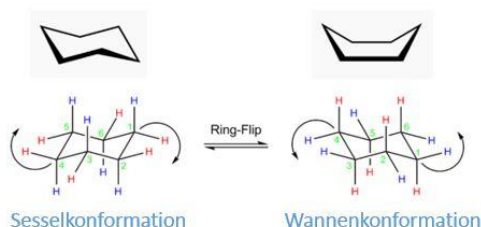
Zunächst scheint der Unterschied zwischen den beiden Isomeren der Milchsäure unsignifikant, allerdings haben beide in ihrer biologischen Anwendung zwei grundlegend unterschiedliche Bedeutungen. Während die linksdrehende D(-)-Milchsäure vorwiegend beim mikrobiologischen Abbau von Traubenzucker entsteht, kommt die rechtsdrehende L(+)-Milchsäure im Blut, in der Muskulatur und in den Organen der Tiere und Menschen vor. Schickt man linear

polarisiertes Licht durch die Lösungen der beiden Enantiomere, dreht sich die Schwingungsebene bei der rechtsdrehenden L(+)-Milchsäure nach rechts und bei der linksdrehenden D(-)-Milchsäure nach links.

Alle weiteren Konfigurationsisomere, die keine Enantiomere sind (also kein Spiegelbild ihresgleichen ergeben), nennt man Diastereoisomere (auch Diastereomere).

Konformationsisomerie

Bei der Konformations-Isomerie lassen sich die Moleküle der Isomere durch Drehung ineinander überführen.



Ein Beispiel der Konformationsisomerie ist das Molekül Cyclohexan. Das Molekül kann in zwei Konformationen vorliegen, der Sessel- und der Twist- oder Wannen-Konformation. Bei Raumtemperatur liegen ca. 99 Prozent der Cyclohexanmoleküle in der Sesselkonformation vor. Bei definierten thermodynamischen Bedingungen, kann eine Umwandlung (die über mehrere Zwischenstufen abläuft) von der Sessel- in die Wannenkonfiguration stattfinden, die optische Aktivität zeigt (Änderung des Polarisationswinkels von eingestrahltm Licht).

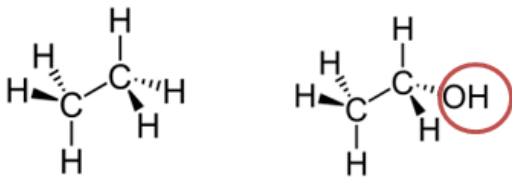
mehrere Zwischenstufen abläuft) von der Sessel- in die Wannenkonfiguration stattfinden, die optische Aktivität zeigt (Änderung des Polarisationswinkels von eingestrahltm Licht).

Funktionelle Gruppen

Funktionelle Gruppen sind Atomgruppierungen von Elementen, außer Kohlenstoff und Wasserstoff, die an ein Kohlenwasserstoff-Gerüst gebunden sind.

Ersetzt man die Wasserstoffatome in den oben diskutierten Grundkörpern durch andere Atome, so ändern sich die Eigenschaften der Verbindungen drastisch. Dabei werden meist mehrere neue Atome eingeführt, die charakteristisch gruppiert sind und sich häufig von einfachen organischen Verbindungen ableiten lassen.

Beispielsweise lassen sich durch Substitution („Auswechslung“) von Atomen Hydroxylgruppen (-OH) an das Kohlenstoffgerüst binden und bilden dadurch eine ganz neue Stoffklasse, die Alkohole.



Diese Gruppen verleihen dem Molekül eine Funktion und heißen daher funktionelle Gruppen.

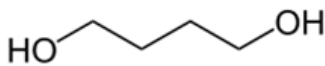
Mittlerweile ist eine Vielzahl funktioneller Gruppen bekannt. In diesem Kapitel werden die wichtigsten vorgestellt.

Alkohole

Funktionelle Gruppe: - OH (Hydroxylgruppe)

Endung nach IUPAC-Nomenklatur: -ol

Allgemeine Formel: ROH (R steht allgemeinn für einen Rest, also hier alles außer der OH-Gruppe)



Ein Alkohol ist ein Derivat eines Alkans, in dem ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxylgruppe substituiert wird.

Der einfachste Alkohol ist von Methan abgeleitet und heißt Methanol, der vom Propan abgeleitete Propanol usw. Während Ethanol in alkoholischen Getränken enthalten ist, ist Methanol giftig und führt zur Erblindung. Als Gegenmittel bzw. zur Minderung der toxischen Wirkung des Methanols kann Ethanol verabreicht werden. Das funktioniert deshalb, weil Ethanol vom Körper bevorzugt verstoffwechselt wird und Methanol im Blut verbleibt und somit über den Harn ausgeschieden werden kann und daher nicht mehr toxisch wirkt (Methanol selbst ist nicht giftig, erst seine Stoffwechselprodukte Methanal und Ameisensäure). Häufig wird der Rest des Kohlenwasserstoffes auch durch ein R abgekürzt. Alkohole haben also die allgemeine Formel ROH. Mehrwertige Alkohole enthalten mehrere Hydroxylgruppen, die an das Kohlenstoffgerüst gebunden sind, wie man am Beispiel des 1,4-Butandiolis sehen kann (Abbildung 81). Diol sagt uns hier, dass wir 2 (also di-) OH-Gruppen in einem Molekül haben. „1,4“ bezeichnet die Stellung der OH-Gruppen.

Die Synthesemethode der Wahl ist die alkoholische Gärung, bei der Ethanol enzymatisch aus Traubenzucker (Glucose) oder Fruchtzucker (Fructose) durch Hefebakterien gebildet wird.

Thiole

Funktionelle Gruppe: - SH (Thiolgruppe)

Endung nach IUPAC-Nomenklatur: - thiol

Allgemeine Formel: RSH

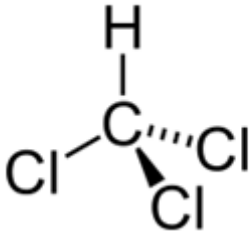
Thiole sind nichts anderes als Alkohole, bei denen das Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom substituiert wird. Sie verhalten sich ähnlich wie Alkohole.

Halogenalkane

Funktionelle Gruppe: - X (Halogensgruppe, also Fluor, Chlor, Brom, Jod, Astat)

Endung nach IUPAC-Nomenklatur: Halogen -

Allgemeine Formel: RX



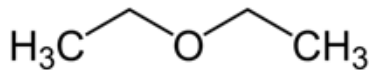
In Halogenalkanen sind ein bis mehrere (alle) Wasserstoffatome des Kohlenstoffgerüsts durch Halogene (F, Cl, Br,...) substituiert. Die meisten Halogenalkane sind giftig und zum Teil krebserregend. Chloroform (Abbildung 83), beispielsweise, wurde früher als Narkosemittel eingesetzt, wegen seiner toxischen Wirkung wird es heutzutage aber nicht mehr eingesetzt und dient vorwiegend als Lösungsmittel.

Ether

Funktionelle Gruppe: - O - (Ethergruppe)

Endung nach IUPAC-Nomenklatur: - ether

Allgemeine Formel: $R - O - R$



Der wichtigste Ether ist der Diethylether, der als Lösungsmittel sehr beliebt ist (Abbildung 84). Aus Sicht der Zusammensetzung stellt der Diethylether den einfachsten Vertreter der Stoffklasse dar.

Ether werden vor allem aus Alkoholen durch Abspaltung von Wasser hergestellt. Durch Addition zweier Ethanmoleküle entsteht der Diethylether und Wasser als Nebenprodukt:

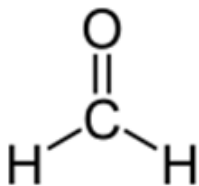
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Aldehyde

Funktionelle Gruppe: - CHO (endständige Carbonylgruppe)

Endung nach IUPAC-Nomenklatur: - al

Allgemeine Formel: $R\text{CHO}$



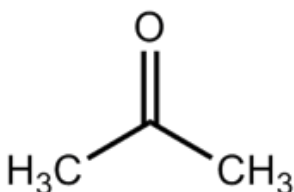
Das einfachste Aldehyd ist das Formaldehyd (Abbildung 85), welches als Lösungsmittel in der chemischen Industrie eingesetzt wird. Im menschlichen Körper wird es beim Abbau von Methanol produziert und hat eine toxische, lebensbedrohliche Wirkung.

Ketone

Funktionelle Gruppe: - COR (nicht endständige Carbonylgruppe)

Endung nach IUPAC-Nomenklatur: - on

Allgemeine Formel: $R - \text{COR}$



Wie auch die Aldehyde gehören Ketone zur funktionellen Stoffgruppe der Carbonyle. Im Unterschied zu Aldehyden, die aus primären Alkoholen hergestellt werden, stammen Ketone von sekundären Alkoholen ab. Das heißt der Kohlenstoff der funktionellen Gruppe ist sekundär, also unmittelbar an zwei Reste

(-R) gebunden (anders bei den Aldehyden, deren primärer funktioneller Kohlenstoff nur an einen Rest gebunden ist).

Das einfachste Keton ist das Aceton, das gute Lösungsmittleigenschaften hat und beispielsweise Hauptbestandteil von Nagellackentfernern ist (Abbildung 86).

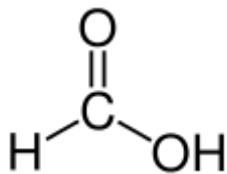
Carbonsäuren

Funktionelle Gruppe: - COOH (Carboxylgruppe)

Endung nach IUPAC-Nomenklatur: - säure

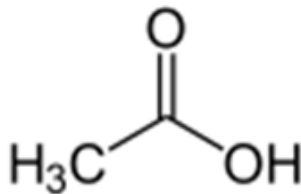
Allgemeine Formel: R – COOH

Ameisensäure ist die einfachste Carbonsäure und ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Bei Methanolvergiftungen, die oft in Verbindung mit Methanol gestreckten Alkoholprodukten (Ethanol) gebracht werden, wird der Alkohol im menschlichen Körper in



Formaldehyd und Ameisensäure abgebaut. Während das Methanol keine Gefahr darstellt, haben die beiden zuvor genannten metabolisierten Abbauprodukte eine stark toxische Wirkung auf den Körper. Besonders die vom menschlichen Körper schlecht verstoffwechselte und lang darin verweilende Ameisensäure kann nach nur wenigen Stunden die Ausbildung einer metabolischen Azidose

bewirken.



Ein weiterer Vertreter der sogenannten Carbonsäuren ist die Essigsäure. Sie wird von Ethanol abgeleitet und ist eine typische schwache Säure.

Carbonsäuren können durch Oxidation von Aldehyden, primären Alkoholen, Alkanen oder Alkenen synthetisiert werden. Durch Substitution des Wasserstoffs der Hydroxylgruppe, lassen sich viele weitere Stoffklassen herstellen, mittels Wasserabspaltung erhält man Carbonsäureanhydride.

Carbonsäureester (R - COOR)

Carbonsäurehalogenide (R - COOX)

Carbonsäureamide (R - COONH₂)

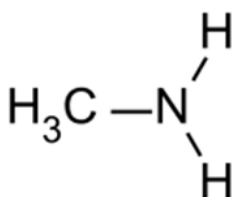
Carbonsäureanhydride (R - CO - O - CO - R)

Amine

Funktionelle Gruppe: - NH₂ (Aminogruppe)

Endung nach IUPAC-Nomenklatur: - amin

Allgemeine Formel: R - NH₂



Amine sind Derivate des Ammoniaks, in denen ein, zwei oder drei Atome Wasserstoffatome des NH₃-Moleküls durch Alkyl- (-CH₃) oder Aryl- (-C₆H₅) Gruppen substituiert sind.

Das einfachste Amin ist das Methylamin und wird vorwiegend in der Pharmazie bzw. in der Chemie zur Synthese vieler Produkte eingesetzt.

Aminosäuren sind Carbonsäuren mit einer Aminogruppe. Sie sind wichtige Stoffwechselbausteine im menschlichen Organismus.

13. Naturstoffe

Naturstoffe sind jene Biomoleküle, die in tierischen oder pflanzlichen Lebewesen aufgebaut, oder in deren Stoffwechselkreislauf abgebaut werden.

Ihr Aufgabenbereich ist dabei vielfältig. So sind die einen Strukturbauteile für Haut, Haar und Nägel, andere Stoffwechselbausteine für das Zellwachstum und noch andere bilden in ihrer Gesamtheit das Erbgut eines Lebewesens.

Man unterscheidet zwischen primären und sekundären Biomolekülen, wobei wir uns hier auf erstere fokussieren.

Zu den primären Naturstoffen werden alle Verbindungen gezählt, die für den Organismus zur Lebenserhaltung und zum Wachstum benötigt werden. Dazu zählen vor allem nachfolgende Naturstoffklassen, die wir in den nächsten Kapiteln näher betrachten werden.

Primäre Naturstoffe:

Kohlenhydrate (Zucker)

Proteine (Aminosäuren)

Fette (Lipide)

Nukleinsäuren

Vitamine

Kohlenhydrate

Kohlenhydrate bilden eine Gruppe natürlich vorkommender Carbonyl-Verbindungen die zusätzlich mehrere Hydroxygruppen tragen.

Man kann sie auch als Hydroxyketone bzw. Hydroxyaldehyde bezeichnen.

Im Groben werden Kohlenhydrate in Einfach- und Mehrfachzucker eingeteilt:

Monosaccharide (Einfachzucker)

Disaccharide (Zweifachzucker, z.B. unser Haushaltszucker Saccharose)

Oligosaccharide (3-10 Monomereinheiten)

Polysaccharide (mehr als 10 Einheiten, Mehrfachzucker oder Vielfachzucker)

Kohlenhydrate nehmen in lebenden Organismen unterschiedlichste Rollen ein. Einerseits dienen sie als Baustoffe der Struktur von Zellwänden, wie zum Beispiel als Murein in Bakterien oder Cellulose in Pflanzen, andererseits als Reserve-Kohlenhydrat in Form von Glykogen in Organen wie der Leber.

Zucker sind Mono- oder Oligosaccharide, die meisten mit Trivialnamen benannt werden und stets mit der Endung „-ose“ gekennzeichnet sind.

Monosaccharide (Einfachzucker)

Monosaccharide sind Oxidationsprodukte mehrwertiger Alkohole. Sie sind aus Ketten von zwei bis sechs Kohlenstoffatomen aufgebaut und enthalten eine Aldehyd- oder Ketogruppe.

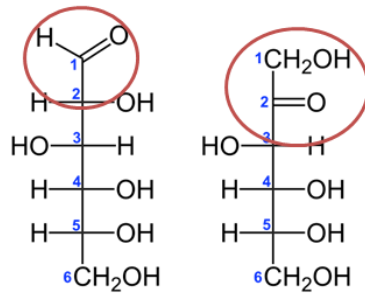


Abbildung 89 - Aldose (D-Glucose) im Vergleich mit Ketose (D-Fructose) (Fischer-Projektion)

Dementsprechend unterscheidet man Aldosen und Ketosen. Diese sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Abbildung 89 zeigt das vielleicht wichtigste Monosaccharid, die Glucose, die in 15 verschiedenen strukturierten Formen vorliegen kann. Die Art der Darstellung wird Fischer-Projektion genannt. Diese wird häufig bei Biomolekülen, vor allem bei

Kohlenhydraten verwendet.

Wie man sieht (rote Markierung) bildet das Kohlenstoffatom der funktionellen Gruppe eine Carbonylgruppe - ein Aldehyd im Fall der Aldosen und ein Keton in Ketosen. Alle anderen Kohlenstoffe des Grundgerüsts tragen eine Hydroxygruppe (-OH). Je nachdem auf welcher Seite die Hydroxygruppen angebracht sind unterscheidet man strukturierte Formen. Wie Abbildung 90 zeigt wird zwischen D und L Anordnungen differenziert.

Auf den ersten Blick scheint die Anordnung der Hydroxylgruppen chemisch irrelevant, doch hat sie grundlegende Auswirkungen auf die biochemische Aktivität dieser Moleküle. Da Kohlenhydrate im Stoffwechselkreislauf enzymatischen Prozessen unterliegen, die - wie wir bereits wissen - sehr spezifisch ablaufen, sind die passenden Strukturen dieser Zuckermoleküle essenziell. Durch die Möglichkeiten der Hydroxygruppen, sich unterschiedlich anzuordnen, sind viele Strukturisomere möglich.

Die offenkettige Form der Monosaccharide - wie in Abbildung 89 und 90 gezeigt - ist im natürlichen Zustand eher selten, da eine intramolekulare Reaktion, bei der sich die OH-Gruppe an die Carbonyl-Gruppe addiert, stattfindet. Es bilden sich cyclische Halbacetale aus, die Furanosen bzw. Pyranosen genannt werden. Abbildung 91 zeigt solch eine intramolekulare Reaktion, die letztendlich zur Ausbildung eines Glycose-Halbacetals als Pyranose (6-Glieder) führt. Man unterscheidet zwischen α - und β -Glucose, je nachdem ob die Hydroxylgruppe am C1-Atom (rot markiert) nach unten (alpha) oder oben (beta) zeigt. Die Nummerierung der Kohlenhydrate beginnt am Kohlenstoffende mit dem am höchsten oxidierten Kohlenstoffatom, das in der offenkettigen Form der Monosaccharide einen Aldehydrest trägt oder benachbart zu einem Keton ist. Die beiden Formen stehen im chemischen Gleichgewicht.

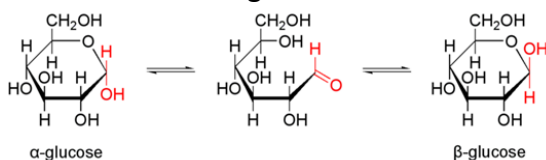


Abbildung 91 - Ausbildung von Glucose als Halbacetal in α und β Form (99%)

Diese Darstellungsart ist als Haworth-Schreibweise bekannt.

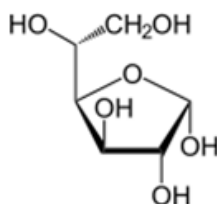


Abbildung 92 - α -D-Glucopyranose (1%)

Es besteht auch die Möglichkeit, dass es zu einer Halbacetalausbildung eines Furanrings kommt. Im Vergleich zur Pyran-Struktur kommt diese Form aber selten vor (ca. 1%).

Weitere wichtige Monosaccharide:

Eingeteilt werden sie nach der Anzahl der Kohlenstoffatome (Pentosen, Hexosen,...) sowie nach der chemischen Natur der Carbonylfunktion, in Aldosen und Ketosen.

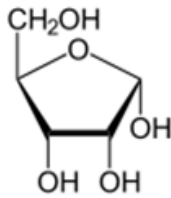


Abbildung 93 - α -D-Ribofuranose

D-Ribose ($C_5H_{10}O_5$)

Sie ist die bekannteste Aldopentose und ist vor allem als Bestandteil der RNA von Bedeutung. D-Ribose liegt in der Furanose-Form vor (Abbildung 93).

D-Fructose ($C_6H_{12}O_6$)

Die D-Fructose ist ein typischer Vertreter der Ketohexosen. Wie der Name schon vermuten lässt, kommt dieser Einfachzucker vor allem in Früchten in freier Form vor. Gebunden ist er auch in Saccharose zu finden. Fructose liegt überwiegend in der Pyranose-Form vor (76%).

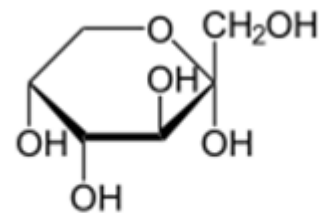


Abbildung 94 - α -D-Fructopyranose (76%)

Glycerinaldehyd ($C_3H_6O_3$)

Beim Glycerinaldehyd handelt es sich um eine Aldose (Aldehyd als

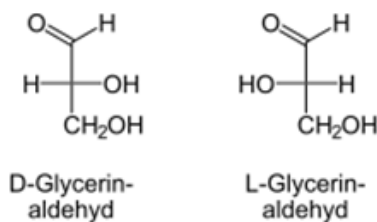


Abbildung 95 - Glycerinaldehyd in L- und D-Form

funktionelle Carbonylgruppe) die als Triose vorliegt. Die physiologische Bedeutung der Verbindung ist groß, da es sich um einen Grundstoff des Stoffwechsels handelt, aus dem die Zelle sehr viele weitere Stoffe zu bilden vermag. Aus diesem Molekül werden im Stoffwechselkreislauf stückweise alle benötigten Zucker (Pentosen, Hexosen...) aufgebaut.

Disaccharide

Disaccharide entstehen durch glykosidische Verknüpfungen zwischen Einfachzuckern. Die Art der Monosaccharide, die bindungsbildenden C-Atome sowie die α/β -Position der glykosidischen Bindung sind maßgebend für die Chemie des Disaccharids.

Saccharose (Sucrose) oder Haushaltszucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$)

Dient in Pflanzen als Transportform der Kohlenhydrate und als lösliche Kohlenhydrat-

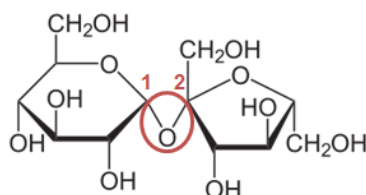


Abbildung 96 - α,β -1,2-Glykosidische Bindung am Beispiel von Saccharose (aus D-Glucose und D-Fructose)

Reserve. Sowohl die Zuckerrübe, das Zuckerrohr als auch die Zuckerpalme enthalten dieses Disaccharid. In Saccharose sind je ein Molekül α -D-Glucose und β -D-Fructose über eine α,β -1,2-glykosidische Bindung verbunden.

Maltose ($C_{12}H_{22}O_{11}$)

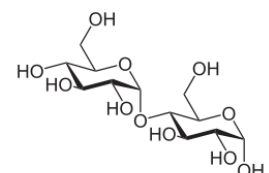
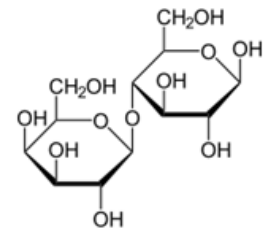


Abbildung 97 - α -1,4-Maltose

Dieses Oligosaccharid ist ein Abbauprodukt der Stärke (Polysaccharid) im Malz. Man kann sie an der 1,4 - glykosidischen Bindung zwischen 2 Glucose Monosacchariden erkennen.

Lactose ($C_{12}H_{22}O_{11}$)

Die Lactose - oder auch Milchzucker genannt - ist das dominierende Kohlenhydrat in der Milch. Sie besteht aus beiden Molekülen D-Galactose und D-Glucose, die über β -1,4-glycosidische Bindung verknüpft sind.



den
eine

Abbildung 98 - β -1,4-Lactose

Polysaccharide (Mehrfachzucker)

Polysaccharide sind Kohlenhydrate, die aus einer großen Anzahl (mindestens 10) Monosacchariden (Einfachzuckern) zusammengesetzt und über eine glycosidische Bindung verbunden sind.

Sie sind quasi überall in der Natur verbreitet und werden grob - nach ihren Funktionen - in 3 Gruppen eingeteilt:

Strukturpolysaccharide - verleihen Zellen mechanische Stabilität

Wasserbindende Saccharide - verhindern das Austrocknen der Zellen

Reserve-Polysaccharide - dienen als Kohlenhydratspeicher

Wichtige Vertreter der Polysaccharide:

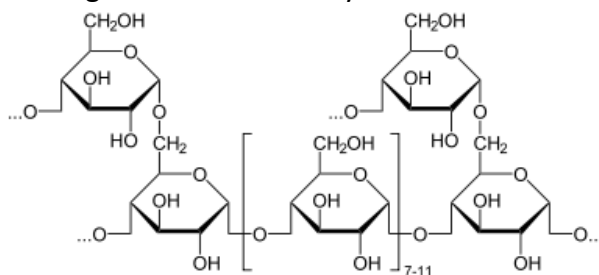


Abbildung 99 - Glykogeneinheit

Glykogen (Reserve-Kohlenhydrat, Wiederholeinheit $C_6H_{10}O_5$)

Das Glykogen (auch Glycogen, tierische Stärke oder Leberstärke) ist ein verzweigtes Polysaccharid (Vielfachzucker), das aus Glucose-Einheiten aufgebaut ist. Das Kohlenhydrat dient der kurz- bis mittelfristigen Speicherung und

Bereitstellung des Energieträgers Glucose im menschlichen und tierischen Organismus.

In Leber- und Muskelzellen wird bei einem Überangebot von Kohlenhydraten Glykogen aufgebaut. Bei vermehrtem Energiebedarf greifen die Muskelzellen auf ihren Glykogenspeicher zurück.

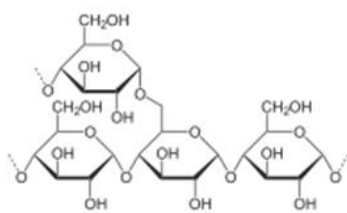


Abbildung 100 - Stärkeeinheit

Stärke (Reserve-Kohlenhydrat, Wiederholeinheit $C_6H_{10}O_5$)

Stärke ist wohl das wichtigste pflanzliche Speicher-Kohlenhydrat und kommt besonders häufig in Amyloplasten (Pflanzenorganellen) vor. Das Makromolekül besteht aus einer Verkettung von α -D-Glucoseeinheiten, wobei zwischen Amylopektin (verzweigte Einheiten) und Amylose (unverzweigte Einheiten) zu unterscheiden ist.

Chitin (Strukturkohlenhydrat, Wiederholeinheit $C_8H_{13}NO_5$)

Chitin ist - im Unterschied zur Cellulose - ein hauptsächlich tierisches Strukturkohlenhydrat. Bekanntermaßen kommt es im hartnäckigen Chitinpanzer vieler Meeresbewohner und Insekten, aber auch in Pilzen vor. Es handelt sich um

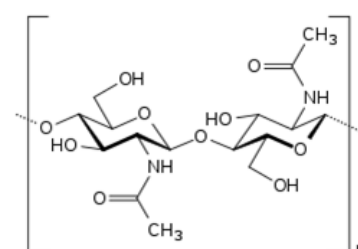


Abbildung 101 - Chitineinheit

ein Homopolymer, aufgebaut aus β -1,4- N-Acetylglucosamin-Einheiten.

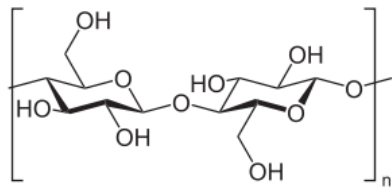


Abbildung 102 - Celluloseeinheit

Cellulose (Strukturkohlenhydrat, Wiederholeinheit $C_{12}H_{20}O_{10}$)

Cellulose ist Hauptbestandteil von pflanzlichen Zellwänden und damit die häufigste organische Verbindung und auch das häufigste Polysaccharid. Sie ist unverzweigt und besteht aus mehreren hundert bis zehntausend β -D-Glucose-Molekülen (β -1,4-glykosidische Bindung) bzw.

Cellulose-Einheiten. Die Cellulosemoleküle lagern sich zu höheren Strukturen zusammen, die als reißfeste Fasern in Pflanzen häufig statische Funktionen haben. Cellulose ist bedeutend als Rohstoff zur Papierherstellung, aber auch in der chemischen Industrie und anderen Bereichen.

Proteine

Bausteine (Monomere) der Proteine sind die Aminosäuren, die sich formal von Mono- oder Dicarbonsäuren ableiten lassen. Neben der Carboxylgruppe $-COOH$, die durch Dissoziation leicht ein Proton (H^+) abgibt, enthalten Aminosäuren mindestens eine weitere funktionelle Gruppe, die Namen gebende Aminogruppe ($-NH_2$).

Der Begriff Eiweiß - ein anderen Ausdruck für Proteine - tritt oft im Sprachgebrauch auf. Zunächst ist es bedeutsam auf die Bausteine der Proteine, die Aminosäuren näher einzugehen um die Struktur und Eigenschaften ihrer Makromoleküle zu verstehen. Charakteristisch für jede einzelne Aminosäure sind ihre beiden funktionellen Gruppen: Einerseits die Carboxylgruppe, andererseits die Aminogruppe die am sogenannten α -ständigen Kohlenstoffatom gebunden sind. Abbildung 103 verbildlicht das.



Abbildung 103 - funktionelle Gruppen einer Aminosäure am α -C-Atom (als Zwitterion)

Aminosäuren liegen, in fester sowie in gelöster Form, als Zwitterionen vor, das heißt, die Aminogruppe (grün markiert) liegt protoniert, die Carboxylgruppe (rot markiert) deprotoniert vor. In der Regel

sind Aminosäuren deswegen schlecht wasserlöslich. Als Zwitterion kann die protonierte Aminogruppe als Säure und die Carboxylatgruppe kann als Base reagieren. In sauren Lösungen liegen Aminosäuren als Kationen und in basischen Lösungen als Anionen vor. Das heißt, die Ladung der Aminosäuren ist pH-abhängig.

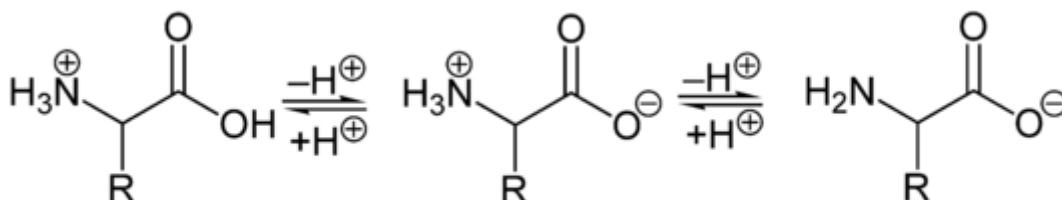


Abbildung 104 - Abhängigkeit der Aminosäuren vom pH-Wert des Milieus

Über diese funktionellen Gruppen können Aminosäuren nun miteinander oder mit anderen Molekülen Reaktionen und damit neue Bindungen eingehen. Dadurch entsteht eine Vielzahl von Verbindungen, die Literatur beschränkt sich bei den Aminosäuren aber in der

Regel auf die sogenannten proteinogenen Aminosäuren. Proteinogen bedeutet, dass diese Aminosäuren in Proteinen von Lebewesen vorkommen. Die Codierung findet in der DNA durch drei Nukleinsäuren statt.

Um sich eine Vorstellung machen zu können, wie solche Aminosäuren strukturiert sind, sind in der nachfolgenden Abbildung die zwanzig proteinogenen Aminosäuren, nach ihren chemischen Eigenschaften eingeteilt, angeführt.

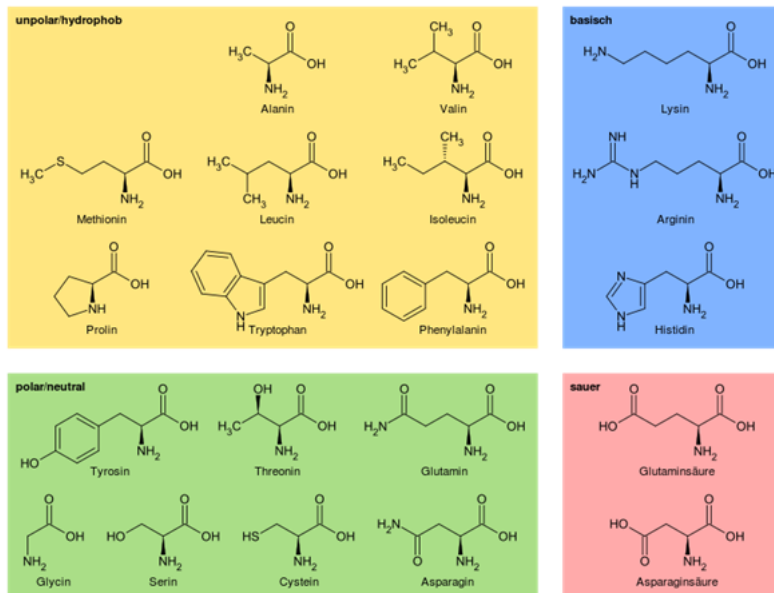


Abbildung 105 - Überblick der 20 proteinogenen Aminosäuren

Ketten aus Aminosäuren werden in Abhängigkeit von ihrer Länge als Peptide oder Proteine bezeichnet. Aminosäureketten mit einer Länge von unter zirka 100 Aminosäuren werden meist noch als Peptide bezeichnet, erst ab einer größeren Kettenlänge spricht man von Proteinen (>100). Die einzelnen Aminosäuren sind dabei innerhalb der Kette über die sogenannte Peptidbindung verknüpft.

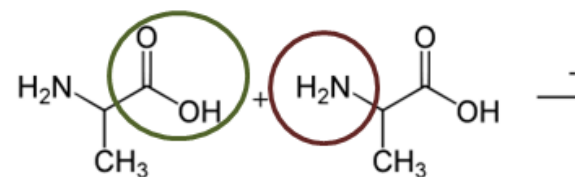


Abbildung 106 - Verknüpfung der Aminosäuren durch eine Peptidbindung (Abspaltung von Wasser)

Verbinden sich hunderte solcher Aminosäuren, entstehen riesige Makromoleküle. Diese nennt man Proteine.

Um bei diesen komplizierten Molekülen nicht den Überblick zu verlieren, hat man sich geeinigt, die Struktur der Proteine in vier Ebenen zu gliedern:

Primärstruktur - Beschreibt die Aminosäuresequenz (-abfolge) im Protein

Sekundärstruktur - Stabilisierte Bereiche der Peptidkette mit definierter Anordnung (β -Faltblatt, α -Helix)

Tertiärstruktur - 3-D Konformation aus Sekundärstrukturen

Quartärstruktur - Intermolekulare Strukturbildung durch Wechselwirkungen der Proteine untereinander (funktionelle Proteine, als Beispiel sei hier das Hämoglobin erwähnt, dass aus 2 Alpha und 2 Beta-einheiten zusammengesetzt ist)

Betrachtet man die Quartärstruktur - also das Protein in seiner Gesamtheit - kann man in der Struktur deutliche Unterschiede feststellen. Während sich die einen Proteine mittels Wechselwirkungen zu faserähnlichen Strukturen zusammenschließen, ordnen sich andere zu knäueförmigen Gebilden an. Bei genaueren Untersuchungen stellt man außerdem fest, dass sie sich nicht nur in deren Struktur unterscheiden, sondern auch in ihrer biochemischen Anwendung.

Man unterscheidet zwischen Faserproteinen und globulären (knäueelförmigen) Proteinen:

Faserproteine/Strukturproteine (fibrilläre Proteine)

Sie verleihen extrazellulären Strukturen mechanische Festigkeit (Härte, Zähigkeit). Außerdem sind sie am Aufbau des Cytoskeletts beteiligt. Die meisten Strukturproteine zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Aminosäuresequenz regelmäßig wiederkehrende Cluster von Aminosäuren aufweist. Folge dieser regelmäßigen Primärstruktur ist eine in längeren Bereichen geordnete Sekundärstruktur, beispielsweise als rechtsgängige α -Helix oder als β -Faltblatt oder als wechselnde kristalline (sehr symmetrische) und amorphe (zufällige) Bereiche.

Vor allem Haare, Nägel und Haut bestehen aus einem hohen Anteil an Faserproteinen:

α -Keratin - alpha helicale Struktur, Hauptbestandteil von Haaren, Nägel, Hufen,...

Collagen - in Bindegewebe und Haut, macht 30% der Proteine im Mensch aus

Myosin - Hauptbestandteil der Muskeln

Fibroin - beta Faltblattstruktur, Strukturprotein der Insekten

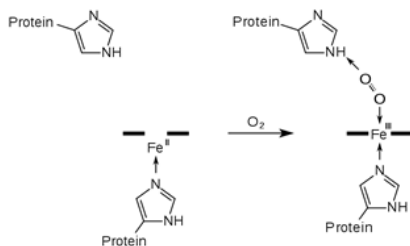


Abbildung 107 - Schema des Sauerstofftransports im Blut durch Hämoglobin

Globuläre Proteine

Im Gegensatz zu den Faserproteinen sind sie kugelförmig angeordnet und dazu wasserlöslich. Ihre Wasserlöslichkeit rührt daher, da die hydrophilen („wasserliebenden“) Seitenketten an der Außenseite des Proteins angebracht sind und die hydrophoben („wasserabweisenden“) ins Innere zeigen.

Ihre sogenannte native Konformation, eine definierte Raumstruktur, wird durch die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen des Proteins, in Form von Wasserstoff- und Disulfidbrücken, ermöglicht. Vor allem die Wechselwirkungen mit Metall-Ionen durch Ausbildung von Komplexen ist eine wichtige Eigenschaft: Das Hämoglobin - ein globuläres Protein im Blut - ermöglicht, durch die Bildung eines Komplexes mit Eisenionen, die Bindung des Sauerstoffs im Blut, sowie dessen Transport durch den Körper. Weitere wichtige globuläre Proteine sind das Myoglobin oder das Ribosom der Zelle.

Fette

Fette bilden eine Untergruppe der heterogenen Stoffklasse der Lipide. Alle Untergruppen der Lipide vereint ein wesentliches Merkmal:

Lipide sind hydrophob, lassen sich aber sehr gut in organischen, apolaren Substanzen lösen. Solche Lösungsmittel sind typischerweise Benzen, Ether, Chloroform, Methanol, Aceton etc.

Eine praktikable Einteilung der Lipide kann wie folgt erfolgen:

Einfache Lipide (Neutralfette und Wachse)

Komplexe Lipide (Phospholipide, Sphingoside, Glycolipide,...)

Steroide (Cholesterin, Östrogen, Testosteron, Gallensäure,...)

Viele unterschiedliche Lipide sind Bestandteile des Körpers oder nehmen an Prozessen im Organismus teil.

Lipid	Funktion
<i>Triacylglycerol</i>	Energiereserve
<i>Phospholipide</i>	Membranbestandteil
<i>Glycolipide</i>	Membranbestandteil
<i>Cholesterol</i>	Membranbestandt., Ausgangsst. zur Prod. von Steroidhormonen
<i>Gallensäure</i>	Verdauung von Fetten
<i>Steroidhormone</i>	Regulation des Kohlenhydrat- und Proteinhaushalts
<i>Eicosanoide</i>	Mediatorstoffe und gewebshormonähnliche Substanzen

Fette (Triacylglyceride)

Fette sind Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerol mit drei Fettsäuren.

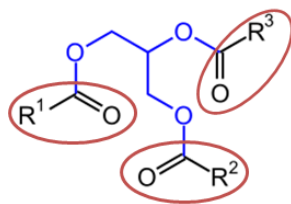


Abbildung 108 - Struktur der Fette: dreiwertiger Alkohol (blau) mit substituierten Fettsäuren (rot markiert)

Die in der Abbildung als R bezeichneten Bestandteile der Fette, repräsentieren die Kohlenwasserstoffketten der Fettsäuren. Da Fettsäuren Hauptbestandteil von Fetten sind müssen wir uns mit ihrer chemischer Struktur auseinandersetzen um deren Eigenschaften verstehen zu können:

Natürlich vorkommende Fettsäuren sind in der Regel Carbonsäuren mit unverzweigten Kohlenwasserstoffketten aus 4-24 Kohlenstoffatomen.

Carbonsäuren kommen in den meisten Organismen als Bausteine von Fetten und Membranlipiden vor.

In diesen Verbindungen sind sie mit Alkoholen verestert.

Man kann Fettsäuren aufgrund ihrer Kettenlängen in niedere (bis sieben C-Atome), mittlere (acht bis zwölf C-Atome) und höhere (mehr als zwölf C-Atome) Fettsäuren einteilen.

Natürliche Fettsäuren

Typischer Weise sind natürliche Fettsäuren aus C2-Bausteinen aufgebaut (da sie in C2-Einheiten verstoffwechselt werden) und haben somit eine gerade Anzahl an Kohlenstoffatomen. Die Kohlenstoffkette muss mindestens vier C-Atome lang sein, somit ist die Buttersäure die einfachste natürliche Fettsäure (Abbildung 109).

Ungesättigte Fettsäuren

Daneben kann man ungesättigte Fettsäuren unterscheiden, die ein oder mehrere Doppelbindungen zwischen ihren Kohlenstoffatomen aufweisen. Beispiele ungesättigter Fettsäuren findet man in Pflanzen, die pflanzliche Öle, wie die Ölsäure beinhalten.

Omega-9-Fettsäure bedeutet hier, dass die Doppelbindung am 9. C-Atom beginnt. Das C1 ist das C-Atom, das die funktionelle Gruppe, also die OOH-Gruppe, trägt.

Essenzielle Fettsäuren

Als essenzielle Fettsäuren bezeichnet man Fettsäuren, die ein Organismus benötigt, aber nicht selbst herstellen kann. Für Säugetiere sind Fettsäuren essenziell, die eine oder mehrere Doppelbindungen an höheren Positionen als C-9 (vom Carbonyl-Kohlenstoff aus gezählt) besitzen, da ihnen die Enzyme fehlen, solche Doppelbindungen einzufügen. Für den Menschen notwendige, essenzielle Fettsäuren sind Linolsäure und α -Linolensäure, die über pflanzliche Fette und Öle zugeführt werden müssen.

Verestert man nun eine Fettsäure mit Glycerin (dreiwertiger Alkohol), erhält man Fette, die nach Anzahl der Veresterungen Mono-, Di- oder Triacylglyceride genannt werden. Je nachdem ob diese Fette bei Raumtemperatur flüssig oder fest vorliegen, differenziert man zwischen Ölen (flüssig) und Fetten (fest). Der Aggregatzustand hängt in erster Linie von der Länge der Kohlenstoffkette sowie der Anzahl an Doppelbindungen ab:

Mit steigender Kettenlänge und abnehmender Anzahl an Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen der Kette, steigt die Schmelztemperatur.

Die Wasserlöslichkeit der Fette sinkt mit steigender Anzahl an C-Atomen der apolaren Fettsäuren.

Fette werden entweder aus tierischen Produkten oder aus Nutzpflanzen, teilweise auch in der chemischen Industrie gewonnen. Tierische Fette werden entweder direkt aus Fettgewebe geschmolzen (Schmalz, Tran, Talg) oder aus Milch (Butter) gewonnen. Die in Lebensmitteln verwendeten pflanzlichen Öle und Fette werden aus Ölpflanzen oder Ölsaaten durch Pressung oder Extraktion mit Dampf oder Lösungsmitteln gewonnen.

Neben Kohlenhydraten stellen Fette den zweitwichtigsten Energiespeicher der Zellen dar. Wegen ihres hohen Brennwertes - er beträgt etwa das doppelte des Brennwertes des Glykogens - sind sie als Energielieferant, sowie als Energiereserve nach Verbrennung der vorhandenen Kohlenhydrate im Körper so unverzichtbar.

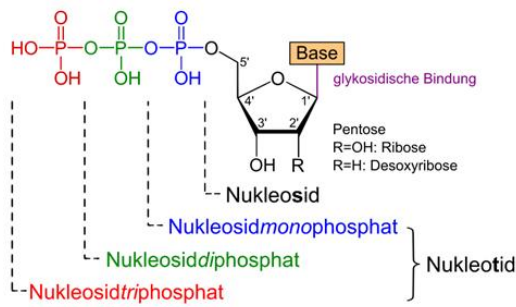
Darüber hinaus üben Fette weitere, lebensnotwendige Funktionen im menschlichen Organismus aus:

- *Kälteisolation* (Anreicherung von Fettgewebe)
- *Lösungsmittel für fettlösliche Vitamine*
- *Bestandteile der Zellmembran*
- *Schutzschicht für innere Organe und Nerven*

Nukleinsäuren

Nukleinsäuren bilden die vierte, große Gruppe der Biomoleküle. Sie spielen die grundlegende Rolle bei der Speicherung und Expression genetischer Information.

Alle Nukleinsäuren sind aus Nucleotid-Bausteinen aufgebaut, die wiederum aus einer Base, einem Zucker und einem Phosphatrest bestehen.



Der Aufbau einer Nukleinsäure:

Verknüpft man eine Nukleinsäurebase über eine glykosidische Bindung mit Ribose (R=OH) oder 2-Desoxyribose (R=H) erhält man ein Nucleosid bzw. Desoxynucleosid. Durch weitere Verknüpfung der 5'-OH Gruppe der Zuckerkomponente der Nucleoside mit Phosphorsäure - einer Veresterung - erhält man schließlich die als solche bekannte Nukleinsäure.

Erst die glykosidische Bindung mit einer Nukleinbase ermöglicht die Unterscheidung der Nukleinsäuren untereinander. Hierfür kommen fünf Basen in Frage, die man nach ihrem Grundgerüst in Purin- und Pyrimidin-abgeleitete Basen einteilt:

Purin-Basen

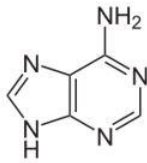


Abbildung 113 - Adenin (A)

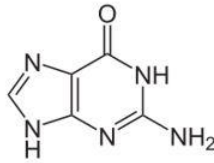


Abbildung 114 - Guanin (G)

Pyrimidin-Basen

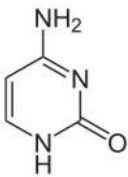


Abbildung 115 - Cytosin (C)

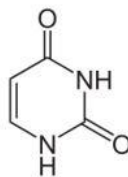


Abbildung 116 - Uracil (U)

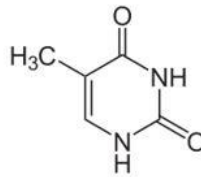


Abbildung 117 - Thymin (T)

Es ist weiters möglich, zwei Nucleotide über ihre Phosphatreste und über die 3'-OH Gruppe miteinander zu verbinden. Dadurch entstehen Dinucleotide mit Phosphorsäureanhydrid-Struktur. Wiederholt man dieses Prozedere erhält man Polynucleotide, die in der nachfolgenden Abbildung schematisch dargestellt sind.

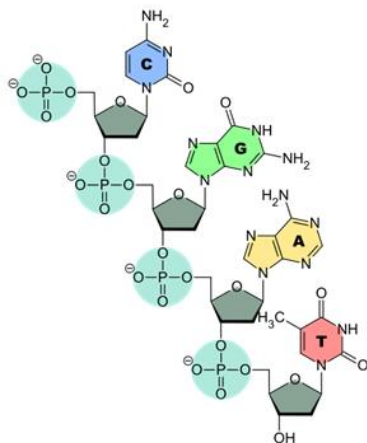


Abbildung 118 - Polynucleotide (hier RNA)

Je nachdem, welcher Rest am C2-Atom des Zuckers (Pentose) der Nukleinsäure anzufinden ist, unterscheidet man zwischen zwei Hauptklassen:

Ribonukleinsäuren RNA (R=OH) (A,G,C,U)

Desoxyribonukleinsäure DNA (R=H) (A,G,C,T)

Polynucleotide aus Ribonucleotid-bausteinen nennt man RNA. Sie können Adenin, Guanin, Cytosin und Uracil als Nucleotidbase tragen.

Polynucleotide aus Desoxyribonucleotid-Bausteinen nennt man DNA. Sie können Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin als Nucleotidbase tragen.

DNA

Die DNA dient in allen Lebewesen zur Speicherung genetischer Information. Sie ist durch die Abfolge der Basenpaare des Polynucleotids codiert und kann in enzymatischen Prozessen repliziert (vervielfacht) oder transkribiert (übersetzt) werden.

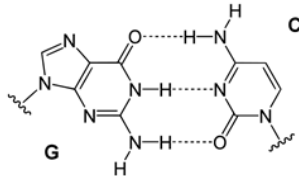


Abbildung 119 - H-Brücken zwischen Guanin und Cytosin in der DNA

Jede DNA besteht aus zwei Polynucleotid-Molekülsträngen. Durch Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen kommt es zur DNA typischen Doppelhelix.

An dieser erwähnten Wechselwirkung sind die Nucleotidbasen beteiligt. Jede Base in einem Strang ist mit einer komplementären Base im gegenüberliegenden Strang (Stränge verlaufen in

entgegengesetzter Richtung) durch Wasserstoffbrücken verbunden. An diesen Basenpaarungen sind jeweils immer eine Purin- und eine Pyrimidin-Base beteiligt, die, aufgrund ihrer Entdecker auch Watson-Crick Basenpaarungen genannt werden. Die Ausbildung der H-Brücken ist sehr spezifisch, sodass überwiegend (es gibt auch Punktmutationen) Basenpaarungen von Adenin- Thymin, sowie Guanin-Cytosin vorliegen können. Abbildung 119 zeigt dieses Wechselwirkungsschema am Beispiel der Guanin-Cytosin Wechselwirkung.

Sonst gäbe es keine Punktmutationen.

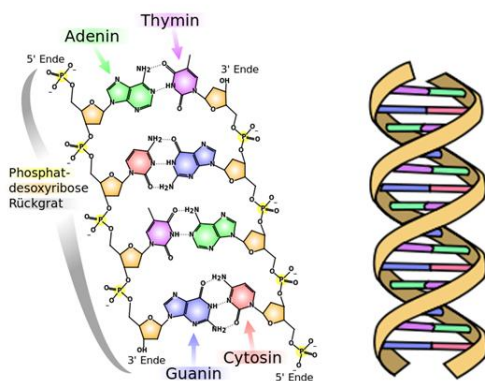


Abbildung 120 - schematische Darstellung der Basenpaare der DNA

Abbildung 121 - DNA-Doppelhelix

Der Energiewert der Bindungen zwischen Guanin und Cytosin ist aufgrund der drei H-Brückenbindungen höher als der Wert der zwei H-Brückenbindungen des Adenin-Thymin Paares. Somit sind DNA-Stränge mit ansteigender Anzahl von G-C-Paaren stabiler. Aufgrund vieler verschiedener Bindungswinkel sowie aus sterischen Gründen, bildet sich die typische DNA-Doppelhelix aus.

Vitamine

Vitamine sind lebensnotwendige Biomoleküle, die im Stoffwechsel nicht oder nicht in ausreichender Menge synthetisiert werden. Deshalb müssen sie dem Körper mit der Nahrung in fertiger Form oder als Provitamine zugeführt werden. Vitamine sind daher essenzielle Naturstoffe.

Ihre Aufgabe besteht in der Regulierung der Verwertung von Kohlenhydraten, Proteinen und Mineralstoffen. Weiters sorgen sie für deren Ab- beziehungsweise Umbau und dienen somit auch der Energiegewinnung. Vitamine stärken das Immunsystem und sind unverzichtbar beim Aufbau von Zellen, Blutkörperchen, Knochen und Zähnen.

Die Vitaminbiosynthese erfolgt in den Mikroorganismen und Pflanzen. Durch Einwirkung von Hitze, Licht, Luftsauerstoff oder erhöhten pH-Wert können sie zerstört werden (z.B.: beim Kochen unter hohen Temperaturen sinkt der Vitamingehalt). Wasserlösliche Vitamine hingegen treten in das Kochwasser über.

Da Vitamine im Zellstoffwechsel als Coenzyme tätig sind, führt deren selektiver Mangel oft zu charakteristischen Symptomen (Krankheit, Stress,...). Dass es zu Vitaminmangelerscheinungen kommt, kann mehrere Gründe haben:

- *Falsche Ernährung* (vitaminarme Kost)
- *Erhöhter Bedarf* durch Stress, Fieber, Nebenwirkungen von Arzneimitteln, ...
- *Nach erhöhten Verlusten* (z.B.: Dialyse)

Vitamine werden nicht nach ihrer chemischen Struktur, sondern nach ihrer Löslichkeit eingeteilt.

Es sind zu unterscheiden:

Fettlösliche Vitamine (Vitamine A, D, E, K)

Wasserlösliche Vitamine (Vitamine B und C, Biotin)

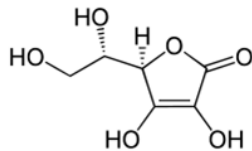


Abbildung 122 - Beispiel eines wasserlöslichen Vitamins: Ascorbinsäure (Vitamin C)

Für diese allgemeine Einteilung werden Vorgänge wie Resorption, Transport, Verteilung, Speicherung und Ausscheidung der Vitamine berücksichtigt. In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten - der mittlerweile 20 bekannten - Vitamine gelistet:

Trivialname	Chemischer Name
Vitamin A	Retinol
Vitamin B1	Thiamin
Vitamin B2	Riboflavin
Vitamin B3	Niacin
Vitamin B5	Panthothensäure
Vitamin B6	Pyridoxin, Pyridoxal und Pyridoxamin
Vitamin B7, H	Biotin
Vitamin B9	Folsäure
Vitamin B12	Cobalamin
Vitamin C	Ascorbinsäure
Vitamin D	Calcitriol
Vitamin E	Tocopherol
Vitamin K	Phyllochinon und Menachinon