

# **Chemie der Oberstufe**

Michael Kopp

1. Auflage



# Dieses Buch

In diesem Buch habe ich die Informationen zusammengetragen, die ich auf meinem zweijährigen Weg der Oberstufe hin zum Abitur im Fach Chemie gesammelt habe. Ich habe versucht, möglichst alle (wichtigen) Aspekte dieser Zeit einzubringen und gleichzeitig war es mein Ziel, die Sachverhalte möglichst komprimiert wiederzugeben. Deswegen habe ich mich manchmal mit den Erklärungen aus Büchern und von Lehrern nicht zufrieden gegeben und so lange mein Hirn gemartert, bis mir die Erleuchtung kam. Und so bleibt mir zu hoffen, dass ich den Weg zu diesen Erleuchtungen halbwegs klar beschrieben habe, und dass meine Erklärungen die Sachverhalte auch wirklich klarer machen.

Da ich dann in Chemie auch noch mein Abi geschrieben habe, konnte ich dieses Werk nutzen, um darauf zu lernen – und was soll ich sagen: Diese Informationen sollten für ein gutes Abi eigentlich ausreichen. Natürlich wird der Lernplan sich immer etwas verändern, aber die Grundzüge werden wohl von keiner Reform angetastet.

In diesem Büchlein steckt eine ganze Menge Arbeit, und sicherlich steckt dieses Werk auch voller Fehler – schließlich ist es auch eine schlichte Ein-Mann-Produktion. Bilder etc. habe ich selbst gezeichnet und manche Erklärung habe ich mir selbst zusammengereimt. Gesetzt ist dieses Büchlein mit  $\text{\LaTeX}$  – hier eine weitere Fehlerquelle, weil man sich doch leichter vertippt, als man denkt. Ich bitte deswegen, all die vielen (kleinen) Fehler zu entschuldigen.

Gegliedert ist die ganze Chose (wie man unschwer am folgenden Inhaltsverzeichnis erkennen kann) thematisch – was sich in der Chemie auch sehr anbietet. Innerhalb der Themen bauen die einzelnen Abschnitte sicherlich aufeinander auf, die Oberthemen sind aber mehr oder weniger unabhängig voneinander.

Schließlich habe ich der Übersichtlichkeit halber viele viele Indexeinträge gemacht. Auf den letzten Seiten steht dieser alphabetisch geordnete Index, mit dem man Fachbegriffe hoffentlich halbwegs schnell nachschlagen kann. Weiter sind wichtige Begriffe in Definitionen hervorgehoben; hier werden wichtige Erkenntnisse festgehalten und prägnante Zusammenhänge erläutert.

Jetzt wünsche ich aber allen geneigten Lesern viel Spaß hiermit. . .

Michael Kopp, August 2008



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Chemisches Gleichgewicht</b>	<b>9</b>
1.1	Massenwirkungsgesetz . . . . .	9
1.2	Zusammenhang mit freier Enthalpie . . . . .	10
1.3	Prinzipien von BRAUN und LE CHATELIER . . . . .	10
1.4	Großtechnische Ammoniakherstellung . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Säure-Base-Reaktionen</b>	<b>13</b>
2.1	Autoprotolyse des Wassers . . . . .	13
2.2	Starke und schwache Säuren . . . . .	14
2.3	Starke und schwache Basen . . . . .	15
2.4	Bedeutung der pK-Werte . . . . .	15
2.5	Säure-Base-Gleichgewichte zweier verschiedener Stoffe . . . . .	16
2.6	pH-Wert von Salzlösungen . . . . .	17
2.7	Pufferlösungen . . . . .	17
2.8	Säure-Base-Titration . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Kohlenhydrate</b>	<b>21</b>
3.1	Chiralität . . . . .	21
3.2	Optische Aktivität . . . . .	21
3.3	Nomenklatur . . . . .	22
3.4	Zucker in Ringform . . . . .	23
3.5	Keto-Enol-Tautomerie . . . . .	23
3.6	Glycosidische Bindung . . . . .	24
3.7	Nachweisreaktionen . . . . .	24
	3.7.1 Aldehydgruppe . . . . .	24
	3.7.2 Spezieller Kohlenhydratnachweis . . . . .	25
3.8	Saure Hydrolyse . . . . .	25
3.9	Spezielle Kohlenhydrate . . . . .	26
	3.9.1 Stärke . . . . .	26
	3.9.2 Cellulose . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Proteine</b>	<b>29</b>
4.1	Aminosäuren . . . . .	29
	4.1.1 Zwitterion . . . . .	29
	4.1.2 Formen in Lösung . . . . .	29
	4.1.3 Titration . . . . .	30

4.2	Peptidbindung . . . . .	32
4.3	Räumliche Struktur von Proteinen . . . . .	33
4.4	Denaturierung . . . . .	34
4.5	Hydrolyse . . . . .	35
4.6	Proteine als Enzyme . . . . .	36
4.7	Nachweisreaktionen . . . . .	36
4.7.1	Nachweisreaktionen für Proteine . . . . .	36
4.7.2	Nachweis der Bestandteile von Aminosäuren (C, H, O, N, S) . . .	37
<b>5</b>	<b>Nucleinsäuren</b>	<b>39</b>
<b>6</b>	<b>Aromaten</b>	<b>41</b>
6.1	Kriterien für Aromaten . . . . .	41
6.2	Delokalisierte Elektronen . . . . .	42
6.3	Bedeutung des Ringes . . . . .	43
6.4	Elektrophile Substitution an Benzol . . . . .	44
6.5	Substitutionsreaktionen . . . . .	44
6.6	Derivate des Benzols . . . . .	45
6.6.1	Nomenklatur allgemein . . . . .	45
6.6.2	Phenol . . . . .	46
6.6.3	Anilin . . . . .	46
<b>7</b>	<b>Kunststoffe</b>	<b>47</b>
7.1	Einordnung . . . . .	47
7.2	Polymerisation . . . . .	48
7.2.1	Reaktion . . . . .	48
7.2.2	Struktur . . . . .	49
7.2.3	Technisches Verfahren . . . . .	50
7.3	Polykondensation . . . . .	51
7.3.1	Reaktion . . . . .	51
7.3.2	Struktur . . . . .	51
7.4	Phenoplaste und Aminoplaste . . . . .	52
7.5	Polyaddition . . . . .	53
7.6	Allgemeines zur Struktur von Polymeren . . . . .	53
7.7	Verarbeitung . . . . .	54
7.8	Recycling . . . . .	55
<b>8</b>	<b>Elektrochemie</b>	<b>57</b>
8.1	RedOxReaktionen . . . . .	57
8.2	Potential und Potentialreihe . . . . .	57
8.3	Oxidationszahlen . . . . .	58
8.4	Galvanische Zelle . . . . .	59
8.4.1	Halbelement . . . . .	59
8.4.2	Galvanische Zelle aus zwei Halbelementen . . . . .	60

8.4.3	Spannung eines Galvanischen Elements . . . . .	61
8.4.4	Konzentrationselement . . . . .	62
8.5	Standardwasserstoffelektrode . . . . .	62
8.6	NERNST'sche Gleichung . . . . .	62
8.7	Korrosion . . . . .	63
8.7.1	Lokalelement . . . . .	64
8.7.2	Korrosion mit Wässrigen Lösungen . . . . .	64
8.7.3	Korrosionsschutz . . . . .	65
8.8	Elektrolyse . . . . .	65
8.8.1	Überspannung . . . . .	67
8.8.2	Entstehung von Wasserstoff und Sauerstoff . . . . .	68
8.9	Technische Anwendung . . . . .	69
8.9.1	Metallraffination . . . . .	69
8.9.2	Aluminiumherstellung . . . . .	70
8.9.3	Bleiakku . . . . .	70
8.9.4	Brennstoffzelle . . . . .	71
<b>9</b>	<b>Energetik</b>	<b>73</b>
9.1	Enthalpie . . . . .	73
9.2	Kalorimeter . . . . .	74
9.3	Satz von Hess . . . . .	75
9.4	Entropie . . . . .	76
9.5	Freie Reaktionsenthalpie und Spontanität . . . . .	77
<b>10</b>	<b>Waschmittel</b>	<b>81</b>
10.1	Waschaktive Substanzen – Tenside, Detergenzien . . . . .	81
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>83</b>
A.1	Kohlenhydrate . . . . .	83
A.2	Verbindungen . . . . .	83





# 1 Chemisches Gleichgewicht

## Definition 1.1

Als **chemisches Gleichgewicht** bezeichnet man eine Reaktion, die in zwei Richtungen - hin und zurück - reagiert, und bei der sich nach einer gewissen Weile ein bestimmtes quantitatives Verhältnis zwischen den beteiligten Reaktionsstoffen bildet.

Ein solches Gleichgewicht ist *dynamisch*, weil die Hin- und Rückreaktionen dabei nicht zum Erliegen kommen, sondern mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen.<sup>1</sup>

## Definition 1.2

Ein **Katalysator** setzt a) die Aktivierungsenergie herab, erhöht b) die Reaktionsgeschwindigkeit (in Hin- und Rückrichtung) und geht c) unverändert aus der Reaktion hervor.

## 1.1 Massenwirkungsgesetz

Das Massenwirkungsgesetz dient dazu, rechnerische ermitteln zu können, in welchem Verhältnis die Konzentrationen der Reaktionsstoffe *im Gleichgewicht* zueinander stehen. Man geht dabei von einer Reaktion



aus. Die Stoffe  $A$  und  $B$  werden als *Edukte*, die Stoffe  $C$  und  $D$  als *Produkte* bezeichnet. Normalerweise formuliert man diese Gleichung so, dass die Reaktion nach rechts – als *Hinreaktion* bezeichnet – exotherm ist und entsprechend die *Rückreaktion* endotherm.

Das Massenwirkungsgesetz für die Reaktion sieht folgendermaßen aus: Die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  bei einer bestimmten Temperatur ist der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Produkte und dem Produkt der Konzentrationen der Edukte.

$$K_c = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} \quad (1.2)$$

Die Konstante  $K_c$  ergibt sich direkt aus den Konzentrationen der beteiligten Stoffe. Sie ist bei einer Temperatur eine Konstante und wird somit *Gleichgewichtskonstante* genannt.

<sup>1</sup>Setzt man einen Katalysator ein, ändert sich das chemische Gleichgewicht nicht, es stellt sich nur schneller ein. Der Katalysator beschleunigt die Reaktion sowohl bei der Hin- als auch bei der Rückreaktion.

Bei *Gasen* kann man auch die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  angeben. Diese ist von den Drücken der einzelnen Reaktionsteilnehmern abhängig:

$$K_p = \frac{p^c(C) \cdot p^d(D)}{p^a(A) \cdot p^b(B)} \quad (1.3)$$

## 1.2 Zusammenhang mit freier Enthalpie

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  steht mit der freien Enthalpie  $\Delta G^0$  (s. Kap 9.5 auf S. 77) in dem Zusammenhang

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (1.4)$$

Dabei ist  $R$  die Gaskonstante mit  $R = 8,31441 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$  und  $T$  die absolute Temperatur in Kelvin ( $K$ ).

Je mehr Energie bei einer (Hin)Reaktion also nutzbar ist, desto größer wird die Gleichgewichtskonstante und entsprechend größer ist auch die Konzentration der Edukte. Je spontaner eine Reaktion abläuft, desto stärker negativ ist  $\Delta G^0$ . Somit ist auch verständlich, dass dann mehr Produkte als Edukte im Gleichgewicht vorliegen.

## 1.3 Prinzipien von Braun und Le Chatelier

### Definition 1.3

#### **Satz vom Geringsten Zwang**

*Ein Gleichgewichtssystem, auf das ein Zwang ausgeübt wird, reagiert so, dass es den Zwang minimiert.*

Die einzelnen Einflüsse auf das Gleichgewichtssystem sind nach BRAUN und LE CHATELIER:

- **Konzentrationen** Durch Zufuhr eines Reaktionsteilnehmers verschiebt sich das Gleichgewicht in die Richtung, die einen Teil dieser Komponente verbraucht.
- **Temperatur** Wird Wärme zugeführt, verschiebt sich das Gleichgewicht in die Richtung, die Wärme verbraucht.
- **Druck** Durch Erhöhen des Drucks verschiebt sich das Gleichgewicht in die Richtung, bei der weniger Teilchen entstehen. (*Gilt bei Gasen*)

Natürlich gilt auch jeweils die Umkehrung der Sätze.

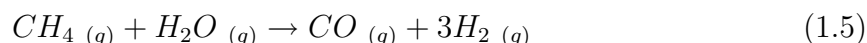
Durch diese Sätze kann man die Rahmenbedingungen einer Reaktion so bestimmen, dass man eine Bestimmte Reaktionsrichtung bevorzugt, damit man die dabei entstehenden Produkte höher konzentriert vorfindet. In großtechnischen, chemischen Herstellungsverfahren werden die drei oben genannten Größen deshalb auf den Bedarf angepasst werden.<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Beim praktischen Umsetzen kann man aber auch von den Prinzipien abweichen. Wenn beispielsweise

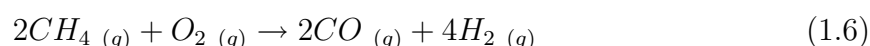
## 1.4 Großtechnische Ammoniakherstellung

Zur großtechnischen Herstellung von Ammoniak ( $NH_3$ ) verwendet man das HABER-BOSCH-Verfahren. Es gliedert sich in drei Teile.

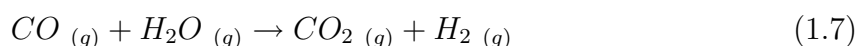
**Bereitstellung der Synthesegase  $H_2$  und  $N_2$**  Stickstoff steht in Luft praktisch unbegrenzt zur Verfügung, Wasserstoff gewinnt man aus *Methangas* ( $CH_4$  (g)). Dieses wird mit Wasserdampf bei  $700 - 900^\circ C$  an einem Nickeloxid-Aluminiumoxid-Katalysator umgesetzt:



Dabei wird die Energie von  $\Delta_r H = 206,2 kJ$  benötigt (siehe Kap. 9 auf S. 73). In einem zweiten Reaktionsschritt wird nicht verbrauchtes Methan mit Luftsauerstoff weiter umgesetzt:



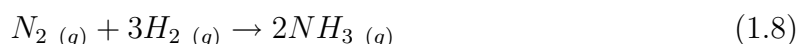
Bei dieser Reaktion wird eine Energie von  $\Delta_r H = -71,5 kJ$  frei. Das in 1.5 und 1.6 entstandene Kohlenmonoxid  $CO$  wird nun noch mit weiterem Wasserdampf zu Kohlenstoffdioxid weiter umgesetzt:



Bei dieser Reaktion wird eine Energie von  $\Delta_r H = -41 kJ$  frei.

Weiteres Kohlenmonoxid und -dioxid muss nun mit Wasserstoff zu Methan und Wasser „wegreagiert“ werden, weil diese Stoffe den Katalysator des folgenden Reaktionsschrittes hemmen. Das entstehende Kohlenstoffdioxid wird außerdem als Kohlensäure  $H_2CO_3$  in Wasser gebunden und ausgewaschen. Dazu verwendet man wässrige Kaliumcarbonatlösungen ( $K_2CO_3$  bzw.  $2K_{aq}^+ + CO_{3aq}^{2-}$ ).

**Synthesereaktion** In einem Reaktor werden die Gase Stickstoff und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 3 zusammengebracht und über einen Katalysator aus Eisen mit Metalloxydbeimengungen geleitet. Es ergibt sich die Reaktion



Diese ist stark exotherm ( $\Delta_r H = -92,5 kJ$ ). Nach dem *Satz des Geringsten Zwangs* (Definition 1.3 auf S. 10) sollte man nun für eine möglichst hohe Ausbeute an Ammoniak  $NH_3$  eine möglichst niedrige Temperatur wählen. Man heizt die Gase aber absichtlich auf, damit die Reaktion schneller von statten geht. Weiterhin wird die Reaktion unter hohem Druck gehalten ( $200 - 300 bar$ ) und  $NH_3$  wird ständig abgeführt – diese beiden Punkte entsprechen wieder dem Satz des geringsten Zwangs.

---

eine niedrige Temperatur optimal für die Reaktion wäre, so kann es doch sein, dass man die Reaktion bei hohen Temperaturen ablaufen lässt, damit der Durchsatz der Chemikalien schneller ist → Höhere Temperatur, schnellere Reaktionen

**Abtrennung des Ammoniaks** Um den Ammoniak von den anderen Stoffen zu Isolieren, genügt es, das entstehende Gasgemisch abzukühlen: Ammoniak wird schneller flüssig als die anderen Gase. Ab  $-33^{\circ}\text{C}$  ist Ammoniak flüssig und kann so leicht abgetrennt werden, die anderen Gase des Gemischs können wieder in den Reaktor zurückgeleitet werden, um weiter zu reagieren.

**Bedeutung von Ammoniak** Ammoniak dient als Ausgangsstoff für Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ), die wiederum wichtig für die Produktion von Düngemitteln, Sprengstoffen, Nitraten, Anilin (s. Abb. 6.2(e) auf S. 45) und dessen Derivaten und vielem mehr ist. Weiterhin ist Ammoniak bedeutend für die Herstellung von Harnstoff ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ), aus dem Kunstharze, Düngemittel usw. gewonnen werden. Ebenwo spielt Ammoniak eine bedeutende Rolle für viele weitere organische und anorganische Verbindungen, in denen Stickstoff vorkommt.

## 2 Säure-Base-Reaktionen

### Definition 2.1

Eine **Säure-Base-Reaktion** ist ein chemischer Vorgang, bei dem ein Proton ( $H^+$ ) übertragen wird. Das Proton wird dabei von der Säure abgegeben und von der Base aufgenommen.

Säure und Base sind dabei nach BRONSTED Bezeichnungen, die nicht (nur) für eine Stoffklasse stehen, sondern für die Fähigkeit, Protonen aufzunehmen bzw. abzugeben.

### Definition 2.2

Ein **Säure-Base-Paar** besteht aus korrespondierender Säure und Base. Die Teilchen unterscheiden sich dabei um ein Proton.

**Ampholyte** sind Stoffe, die sowohl Säure, als auch Base sein können.

### Definition 2.3

pH und pOH-Werte stellen Vereinfachungen zum Rechnen dar. Es gilt dabei:

$$pH = -\lg(c(H_3O^+)) \quad (2.1)$$

und

$$pOH = -\lg(c(OH^-)) \quad (2.2)$$

## 2.1 Autoprotolyse des Wassers

In normalem Wasser läuft ständig die Gleichgewichtsreaktion



ab. Es sind also immer Ionen im Wasser vorhanden. Darauf beruht die Leitfähigkeit von Wasser. Dieser Vorgang wird als „Autoprotolyse“ bezeichnet, weil die Wasserteilchen sich von selbst gegenseitig Protonen abgeben.

Stellt man das Massenwirkungsgesetz (Formel 1.2) für diese Reaktion auf, kann man vereinfachen mit

$$K_w = K_c \cdot c^2(H_2O) = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) \quad (2.4)$$

Die Konzentration des Wassers wird als annähernd konstant angenommen, weil dermaßen viel Wasser da ist ( $c(H_2O) \approx const$ ) und somit ergibt sich die Konstante  $K_w$  aus dem

Produkt zweier weiterer Konstanten ( $K_c$  und  $c^2(H_2O)$ ). Das *Ioennprodukt* des Wassers  $K_w$  ist bei  $25^\circ C$  für alle verdünnten, wässrigen Lösungen  $K_w = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2}$ . Daraus ergibt sich der Zusammenhang

$$pH + pOH = 14 \quad (2.5)$$

Die Autoprotolyse des Wassers ist auch dafür verantwortlich, dass man eine Säure nur bis maximal  $pH = 7$  mit Wasser verdünnen kann. Bei sehr geringen Säurekonzentrationen muss nämlich die Autoprotolyse berücksichtigt werden.

## 2.2 Starke und schwache Säuren

### Definition 2.4

Eine **starke Säure** gibt in Wasser all ihre Protonen ab. Eine **schwache Säure** geht mit Wasser eine Gleichgewichtsreaktion ein.

Bei starken Säuren werden alle Protonen abgegeben, weil die korrespondierende Base zu schwach wäre, Protonen an sich zu binden. Es findet eine sog. *vollständige Protolyse* statt. Bei schwachen Säuren dagegen kann man das Massenwirkungsgesetz (Formel 1.2) anwenden. Für eine Reaktion



auf die man das Massenwirkungsgesetz anwendet, darf man die Vereinfachung

$$K_s = K_c \cdot c(H_2O) \quad (2.7)$$

benutzen. Man kann nämlich sagen, dass  $c(H_2O)$  ungefähr konstant ist und somit ergibt sich die Konstante  $K_s$  aus dem Produkt zweier Konstanten.

Aufgrund der Tatsache, dass  $c(H_3O^+) = c(A^-)$  sein muss, da jedes  $HA$  ein Proton an  $H_2O$  abgibt, um zum  $A^-$  zu werden, ergibt sich weiter

$$K_s = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} = \frac{c^2(H_3O^+)}{c(HA)} \quad (2.8)$$

Nun definiert man den  $pK_s$  Wert entsprechend zum  $pH$  Wert:

$$pK_s = -\lg(K_s) \quad (2.9)$$

Er dient schlicht und einfach als Erleichterung beim Rechnen. Man kann über ihn aber auch gewisse Aussagen treffen. Je größer der  $pK_s$ -Wert einer Säure nämlich ist, desto schwächer ist die Säure, also umso weniger  $H_3O^+$ -Teilchen entstehen bei einer Protolyse. Entsprechend sind Säuren mit kleinem  $pK_s$ -Wert stärker.

Ist ein  $pK_s$ -Wert *kleiner*<sup>1</sup> als  $pK_s(H_3O^+) = -1,74$ , so protolysiert die entsprechende Säure vollständig. Folglich gehen alle Säuren mit einem  $pK_s$ -Wert größer als  $-1,74$  mit Wasser Gleichgewichtsreaktionen ein.

---

<sup>1</sup>also negativer

**Definition 2.5**

Bei  $PK_s \geq 4$  gilt die Vereinfachung, dass die Konzentration der Säure sich nicht ändert, wenn das System sich ins Gleichgewicht begibt ( $c_0(HA) = c(HA)$ ).

**2.3 Starke und schwache Basen****Definition 2.6**

Eine **starke Base** gibt in Wasser alle  $OH^-$ -Ionen ab, bzw. nimmt möglichst viele Protonen auf. Eine **schwache Base** dagegen geht eine Gleichgewichtsreaktion mit Wasser ein.

Analog ist der  $K_B$ -Wert bei einer Reaktion



definiert mit

$$K_B = K_c \cdot c(H_2O) = \frac{c(BH^+) \cdot c(OH^-)}{c(B)} = \frac{c^2(OH^-)}{c(B)} \quad (2.11)$$

und für den  $pK_B$ -Wert gilt

$$pK_B = -\lg(K_B) \quad (2.12)$$

Auch der  $pK_B$ -Wert macht Aussagen über die Stärke einer Base. Je kleiner<sup>2</sup> er ist, desto stärker ist die Base, also desto mehr Protonen nimmt die Base auf. Hat eine Base einen  $pK_B$ -Wert unterhalb von  $pK_B(OH^-) = -1,74$ , so betreibt sie vollständige Protonenaufnahme, und geht entsprechend überhalb dieses Wertes Gleichgewichtsreaktionen mit Wasser ein.

**Definition 2.7**

Bei  $PK_B \geq 4$  gilt die Vereinfachung, dass die Konzentration der Base sich nicht ändert, wenn das System sich ins Gleichgewicht begibt ( $c_0(B) = c(B)$ ).

**2.4 Bedeutung der pK-Werte**

Je größer der  $pK_s$  Wert eines Stoffes ist, desto *schwächer* ist die Protolyse der Säure  $HA$ , also desto weniger  $H_3O^+$ - bzw.  $A^-$ -Teilchen entstehen. Beim  $pK_B$ -Wert ist es genauso: Je größer er ist, desto *weniger* protolysiert die Base in Wasser. Man spricht deshalb auch davon, dass eine Säure mit höherem  $pK_s$ -Wert *schwächer* ist – sie bindet Protonen fester an sich als eine *starke* Säure<sup>3</sup> im Vergleich.

<sup>2</sup>bzw. negativer

<sup>3</sup>mit niedrigerem  $pK_s$ -Wert

Aus diesem Grund ist auch die korrespondierende Base einer Säure umso stärker, je schwächer die Säure ist. Eine schwache Säure kann Protonen nämlich gut binden – gibt sie ungerne her – dafür nimmt die korrespondierende Base Protonen wieder gerne auf – weil sie Protonen ja gut binden kann.

Dieser Zusammenhang zeigt sich auch in den  $pK_s$ - bzw.  $pK_B$ -Werten *eines* Stoffes. Für einen Stoff, der zu Protolyse fähig ist, gibt es zwei Werte: Einen  $pK_s$ - und einen  $pK_B$ -Wert. Während ersterer für das Teilchen als *Säure* gilt, gilt zweiterer, wenn das Teilchen sein Proton abgegeben hat und somit als *Base* fungiert. Mathematisch ergibt sich für diese beiden Werte bei einem Stoff der Zusammenhang:

$$pK_s + pK_B = pK_W = 14 \quad (2.13)$$

## 2.5 Säure-Base-Gleichgewichte zweier verschiedener Stoffe

Um ein Gleichgewicht zweier verschiedener Stoffe berechnen zu können, braucht man die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  dieser Reaktion. Anders als in Gleichung 2.6 (S. 14) und 2.10 (S. 15) spielt Wasser hier nicht mehr die bedeutende Rolle:



Nach dem Massenwirkungsgesetz (Gleichung 1.2 auf S. 9) ergibt sich die Gleichgewichtskonstante folgendermaßen:

$$K = \frac{c(S^-) \cdot c(BH^+)}{c(HS) \cdot c(B)} \quad (2.15)$$

Für die einzelnen, an der Reaktion beteiligten Stoffe kann man nun ebenfalls eine Säuren- bzw. Basenkonstante festlegen:

$$K_S = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(S^-)}{c(HS)} \quad K_B = \frac{c(OH^-) \cdot c(BH^+)}{c(B)} \quad (2.16)$$

Die Basenkonstante kann man nun in eine Säure-Konstante umformen:

$$K_{S2} = \frac{10^{-14}}{K_B} = \frac{10^{-14} \cdot c(B)}{c(OH^-) \cdot c(BH^+)} = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(B)}{c(BH^+)} \quad (2.17)$$

Teilt man nun die erste Säurenkonstante durch diese neu entstandene, so erhält man die Gleichgewichtskonstante der Reaktion aus RG 2.14:

$$K = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(S^-)}{c(HS)} \div \frac{c(H_3O^+) \cdot c(B)}{c(BH^+)} = K_S \div K_{S2} \quad \Rightarrow pK = pK_S - pK_{S2} \quad (2.18)$$

$K$  kann man nun gewohnt verwenden, solange die Anfangskonzentrationen der einzelnen Stoffe zu Anfang der Reaktion gleich war.



## 2.6 pH-Wert von Salzlösungen

Wird ein Salz in Wasser gelöst, so können seine Bestandteile Einfluss auf den pH-Wert der entstehenden Lösung haben. Der Säurerest<sup>4</sup> muss der Rest einer *schwachen* Säure sein. So können sie mit dem Wasser eine Gleichgewichtsreaktion eingehen.

Handelt es sich bei den Kationen um Metallionen, so können nur Ionen mit hoher Ladungsdichte<sup>5</sup> Einfluss auf den pH-Wert nehmen:  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$  sind klein genug und stark genug geladen, um eine *Hydrathülle* um sich zu bilden, die Protonen abgeben kann.<sup>6</sup> Handelt es sich um ein Ammoniumion ( $NH_4^+$ ), so reagiert dieses als schwache Säure.

Man unterscheidet folgende Fälle:

- **Nur eines der Ionen reagiert mit Wasser:** pH-Berechnung *wie gewohnt* über  $pK_s$ -Wert
- **Beide Ionen reagieren Mit Wasser:** Der entstehende pH-Wert muss *abgeschätzt* werden: Ist die Säure stärker sauer als die Base alkalisch, so ist die Lösung sauer und umgekehrt (ist  $pK_s < pK_B$ , so ist  $pH < 7$ ).
- **Ein Ion reagiert ampholyt:** Es gilt  $pH = \frac{pK_{s1} + pK_{s2}}{2}$  - der pH-Wert ist der Mittelwert der  $pK_s$ -Werte.

## 2.7 Pufferlösungen

### Definition 2.8

Eine **Pufferlösung** bleibt (nahezu) pH-konstant, wenn Säure oder Base zugegeben wird. Sie besteht aus einer schwachen Säure und der korrespondierenden Base, im Idealfall im Gleichgewicht im Verhältnis 1:1.

Nach der „HENDERSON-HASSELBACH-Gleichung“ verhält sich eine Pufferlösung  $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$  folgendermaßen:

$$K_s = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} \Rightarrow c(H_3O^+) = \frac{K_s \cdot c(HA)}{c(A^-)} \quad (2.19)$$

Daraus ergibt sich durch die pH- und  $pK_s$ -Umformung:

$$pH = pK_s - \lg \left( \frac{c(HA)}{c(A^-)} \right) \quad (2.20)$$

<sup>4</sup>das Anion - also das *negativ* geladene Teilchen

<sup>5</sup>also kleinen, hoch geladene Teilchen

<sup>6</sup>Bsp.: Eisenionen in Wasser:  $[Fe(H_2O)_6]_{aq}^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)(H_2O)_5]_{aq}^{2+} + H_3O_{aq}^+$

Liegen Säure und Base im Verhältnis 1:1 vor, so gilt  $pH = pK_s$ . Wird (verdünnte) Säure zugegeben, so fangen die  $A^-$ -Ionen diese ab, wird (verdünnte) Base zugegeben entsprechend; das Verhältnis Säure-Base der Puffersubstanzen ändert sich, der pH-Wert bleibt trotzdem relativ konstant.<sup>7</sup> Je größer die Ausgangskonzentrationen von Säure und Base im Puffer, desto besser hält der Puffer den pH-Wert konstant.

## 2.8 Säure-Base-Titration

### Definition 2.9

Bei einer **Säure-Base-Titration** wird zu einer Base (*Probelösung*) eine wesentlich höher konzentrierte – so darf man die Volumenzunahme ignorieren –, eingestellte (Konzentration genau bekannt) Säure („Maßlösung“) Schritt für Schritt zugegeben. Dabei wird die Säure-Base-Reaktion beobachtet.

Die Titration dient bspw. dazu, den  $pK_s$ - oder  $pK_B$ -Wert einer Lösung oder deren pH-Wert zu bestimmen. Dazu wird mit einer Bürette tropfenweise Maßlösung zur Probelösung gegeben und bspw. der pH-Wert gemessen<sup>8</sup>. Zur Auswertung kann man den pH-Wert in einem Schaubild („Titrationskurve“) über dem Volumen der zugegebenen Maßlösung abtragen. Punkte von besonderem Interesse in diesem Schaubild sind die *Wendepunkte*.

**Starke Säure** Titriert man eine starke Säure<sup>9</sup>, so markiert der einzige Wendepunkt im Schaubild (s. Abb. 2.1(a) auf S. 19) den *Äquivalenzpunkt* („ÄP“). An dieser Stelle herrscht ein pH-Wert von  $pH = 7$ , weil alle in der Probelösung vorhandenen  $H_3O^+$ -Teilchen *wegreagiert* wurden. Dadurch, dass man zugegebenes Volumen und Konzentration der Maßlösung kennt, kann man die Säurekonzentration zu Anfang ausrechnen. Vor dem Erreichen des ÄP hatte die Probelösung den pH-Wert der Lösung bestimmt ( $pH < 7$ ), danach übernimmt dies die Maßlösung; der pH-Wert strebt gegen den der Maßlösung ( $pH > 7$ ).

Dadurch dass bei der Titration einer starken Säure immer die selbe Menge an Oxoniumionen aus der Lösung „wegreagiert“ wird, ist die relative Konzentrationsänderung pro Zugegebener Einheit Maßlösung immer größer, deswegen der extreme Anstieg um den ÄP. Dann ist der ÄP schnell überschritten und die Konzentration am Hydroxydionen übersteigt die der Oxoniumionen – der pH-Wert wird  $pH > 7$ .

**Schwache Säure** Titriert man dagegen eine schwache Säure, so findet man im Schaubild (s. Abb. 2.1(b) auf S. 19) zwei Wendepunkte: Den *Halbäquivalenzpunkt* („HÄP“), hier liegen Säure und korrespondierende Base im Verhältnis 1:1 vor ( $c(HA) = c(A^-)$ ),

<sup>7</sup>Erst bei  $c(HA) = 10 \cdot c(A^-)$  ändert der pH-Wert sich um 1

<sup>8</sup>Man könnte bspw. auch die Leitfähigkeit der Lösung untersuchen

<sup>9</sup>Wenn hier von „Säure“ gesprochen wird, so sind doch die Vorgänge mit Basen entsprechend...

somit ergibt sich  $pK_s = pH$ <sup>10</sup> - der  $pK_s$ -Wert der Säure lässt sich so also einfach am pH-Wert ablesen. Der zweite Wendepunkt ist der *Äquivalenzpunkt* („ÄP“), an dem nun so viele Säure-Teilchen wegreaktiert wurden, wie zu Anfang (im Gleichgewicht) in der Probelösung waren.<sup>11</sup> Für den HÄP muss dabei genau die  *Hälfte* an Maßlösung zugegeben werden wie für den ÄP.

Rund um den HÄP liegt der Pufferbereich der schwachen Säure - deswegen ist das Schaubild hier so flach. Um den ÄP sind die Vorgänge ähnlich wie bei der Titration der Starken Säure.

Siehe auch Kapitel 4.1.3 auf S. 30 für die Titration einer Aminosäure mit zwei unterschiedlichen Gruppen – einer Säuren- und einer Basengruppe.

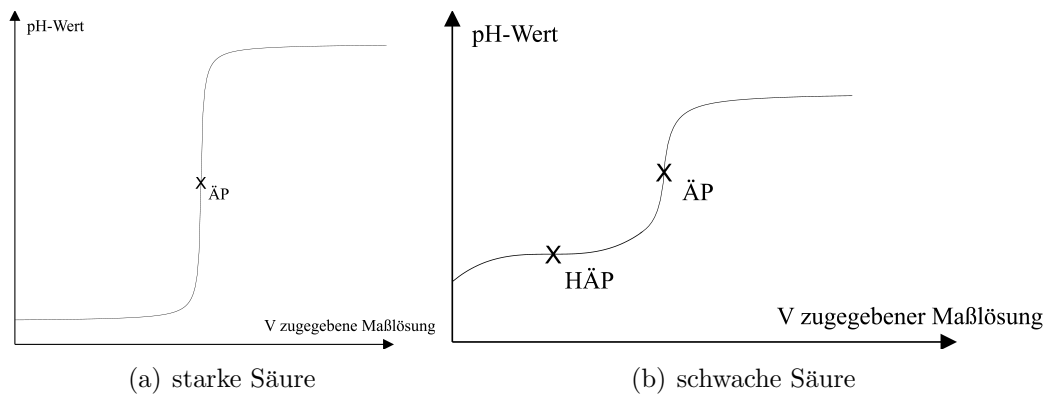


Abbildung 2.1: Titrationskurven

<sup>10</sup> $K_s = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)} = c(H_3O^+)$

<sup>11</sup>Somit lässt sich dadurch die Säure-Konzentration im Gleichgewicht errechnen



# 3 Kohlenhydrate

## 3.1 Chiralität

### Definition 3.1

**Chiralität** bedeutet, dass ein Molekül in zwei spiegelbildlichen Formen vorliegt, die miteinander nicht zur Deckung gebracht werden können.

Verfügt ein Molekül über ein *asymmetrisches C-Atom* – also ein C-Atom an dessen 4 Bindungen 4 *unterschiedliche* Reste hängen, so ist es chiral. Es verfügt über (mind.) zwei spiegelbildliche *Enantiomere*

Zwei Stoffe, die sich durch die Stellungen der Anhängsel der asymmetrischen C-Atome unterscheiden und keine Enantiomere zueinander sind, bezeichnet man als *Diastereomere*. Sie haben unterschiedliche chemische Eigenschaften.

**Kennzeichnung** Ein Asymmetrisches C-Atom wird mit einem „\*“ gekennzeichnet (C\*). Um die Enantiomere eines Chiralen Moleküls unterscheiden zu können, verwendet man die FISCHER-Projektion (vgl. Abb. 3.1(a) auf S. 22):

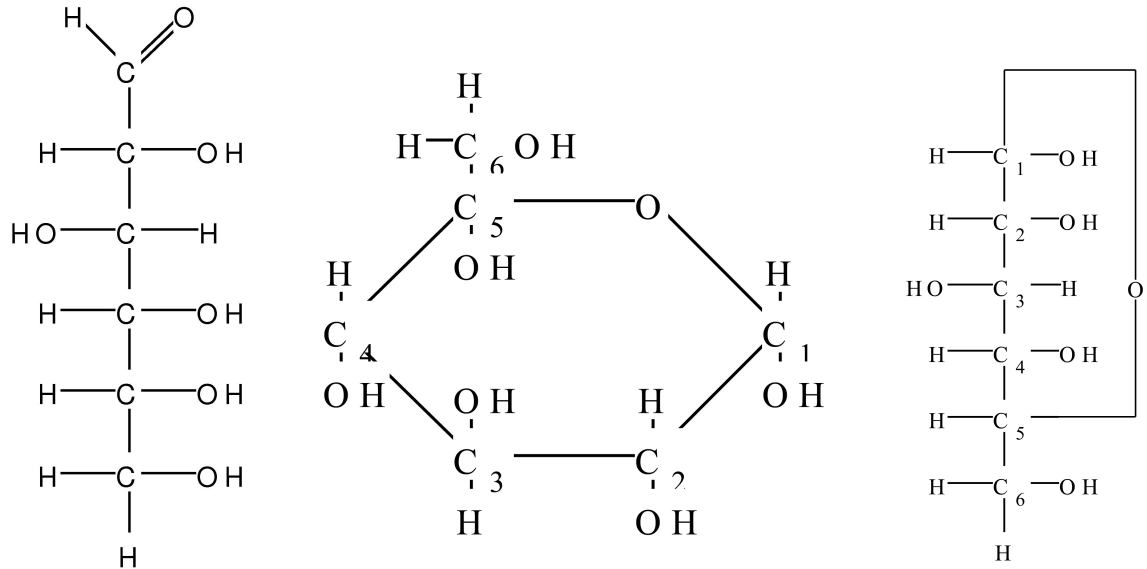
1. Die Molekülkette wird senkrecht von oben nach unten geschrieben, das oberste C-Atom hat die höchste Oxidationszahl
2. Seitliche Gruppierungen befinden sich *vor* der Papierebene, die C-Atome der Kette befinden sich *hinter* der Papierebene
3. Die Orientierung der OH-Gruppe am *letzten* asymmetrischen C-Atom ergibt Zuordnung zu **D** - rechts (von „*dexter*“) oder **L** - links (von „*laenus*“)

## 3.2 Optische Aktivität

### Definition 3.2

**Optische Aktivität** beschreibt die Eigenschaft einer Substanz, in sie eingestrahktes Licht um einen gewissen Betrag senkrecht zur Ausbreitungsrichtung zu drehen

Ursache für die Optische Aktivität ist ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (→ chirale Moleküle sind optisch aktiv). Mithilfe eines *Polarimeters* misst man die Optische Aktivität einer Zuckerlösung. Dazu wird Licht einer standardisierten Wellenlänge



(a) D-Glucose als Kette (b)  $\alpha$ -D-Glucopyranose in Ringform nach HAWORTH (c)  $\alpha$ -D-Glucopyranose in Ringform nach TOLLENS

Abbildung 3.1: Glucose in verschiedenen Formen

( $\lambda = 589,3 \text{ nm}$ ) bei sandartiger Temperatur ( $\theta = 20^\circ \text{C}$ ) durch einen Polarisationsfilter geleitet, durchquert eine Lösung mit standardisierter Konzentration ( $\beta = 1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) auf einer standardisierten Länge ( $l = 1 \text{ dm}$ ). Ein zweiter Polarisationsfilter hinter der Lösung wird so gedreht, dass kein Licht hindurchfällt und der Winkel zwischen den beiden Filtern wird als *Drehwinkel*  $\alpha$  ( $[\alpha] = \frac{\text{cm}^3}{\text{g} \cdot \text{dm}}$ ) bezeichnet - bei Standardbedingungen als  $\alpha_{SP}$  - *spezifischer Drehwinkel*. Es gilt dabei:

$$\alpha = \alpha_{SP} \cdot \beta \cdot l \quad (3.1)$$

Interessant ist dabei, dass Enantiomere den selben Drehwinkel in die Gegenrichtung aufweisen. Hat man eine Mischung aus zwei Enantiomeren vorliegen, so können diese mit gegenteiligem Drehwinkel ihre optische Aktivität gegenseitig ausgleichen und somit ist die Lösung nicht mehr optisch aktiv. Solch eine Substanz bezeichnet man als *Racemat*.

### Definition 3.3

Verändert sich der Drehwinkel eines Untersuchten Stoffes während der Untersuchung, weil sich zwei Stoffe unterschiedlicher Drehwinkel in ein Gleichgewicht einpendeln ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen „Anomere“), spricht man von **Mutarotation**.

## 3.3 Nomenklatur

Verschiedene Aspekte eines Kohlenhydrats fließen in die Nomenklatur ein:

- **Anzahl der C-Atome:** 3: Triose; 4: Tetrose; 5: Pentose; 6: Hexose
- **Anzahl der „Zuckerbausteine“ die aneinander hängen:** 1: Monosaccharid; 2: Disaccharid; 3: Trisaccharid; viele: Polysaccharid
- **Funktionelle Gruppen der Zucker:** Aldehyd: Aldose; Keton: Ketose
- **Chiralität:** Orientierung der OH-Gruppe am untersten asymmetrischen C-Atom: links: L, rechts: D <sup>1</sup>
- **Drehung des Lichts:** Dreht ein Stoff Licht nach rechts bekommt er ein „(+)" hinter D bzw. L; dreht er Licht nach links, bekommt er ein „(-)".
- **Form des Rings:** fünfeckig: Furanose; sechseckig: Pyranose
- **Orientierung der glycosidischen OH-Gruppe im Ring:** unten:  $\alpha$ ; oben:  $\beta$

## 3.4 Zucker in Ringform

Wegen der Bindungswinkel der C-Atome eines Kohlenhydrats liegen OH-Gruppen nahe an der Aldehyd- bzw. Ketogruppe. Mit dieser können sie eine Reaktion eingehen, bei der sich ein Ring bildet. Dabei entsteht eine neue OH-Gruppe aus den Atomen, die vorher die Aldehydgruppe gebildet hatten. Sie wird auch als *glycosidische* OH-Gruppe bezeichnet (vgl. Kap. 3.6). Die Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion. Nach der Orientierung von dieser OH-Gruppe wird der Zucker weiter eingeordnet (S. Kap. 3.3). Man bezeichnet die beiden sich durch die Stellung der glycosidischen OH-Gruppe als „Anomere“.

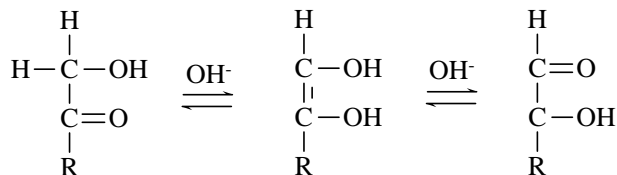
In der TOLLENS-Darstellung (vgl. Abb. 3.1(c) auf S. 22) wird schlicht der Zucker weiter als Kette gezeichnet, dann aber die neu entstandene Verbindung durchgezogen. In der HAWORTH-Projektion (vgl. Abb. 3.1(b) auf S. 22) wird der Ring als Ring dargestellt, bei dem der Sauerstoff „oben rechts“ steht. Die oberen C-Atome sind dabei in der Realität weiter *hinten*, die nach oben zeigenden Gruppen sind in der Realität auch nach oben orientiert. Was in der Kettendarstellung *links* war, ist in der Haworth-Darstellung *oben* und entsprechend.

## 3.5 Keto-Enol-Tautomerie

In stark Alkalischer Umgebung kann es dazu kommen, dass sich Keton und Aldehyd ineinander umwandeln. Im Prinzip handelt es sich bei der Reaktion um eine intramolekulare Weitergabe bzw. Wanderung von Protonen. In Abb. 3.2 auf S. 24 ist die basisch katalysierte Gleichgewichtsreaktion skizziert. Die Keto-Gruppe bekommt die beiden Wasserstoff der benachbarten HCOH-Gruppe und die Doppelbindung „wandert“ nach oben. Wichtig ist die Reaktion deswegen, weil dadurch auch Ketone auf Nachweise reagieren, auf die sie eigentlich nicht reagieren sollten.

---

<sup>1</sup>s. Kap. 3.1

Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer *Keto-Enol-Tautomerie*

## 3.6 Glycosidische Bindung

Zwei Monosaccharide können sich unter Abspaltung von Wasser zu einem Disaccharid verknüpfen. Dabei entsteht aus zwei OH-Gruppen eine *Glycosidbindung*. Sie kann nur dann zustande kommen, wenn mindestens eine der beiden beteiligten OH-Gruppen eine *glycosidische* OH-Gruppe war. Eine glycosidische OH-Gruppe zeichnet sich dadurch aus, dass an dem C-Atom, an dem sie hängt, noch ein zweiter Sauerstoff – aber nicht als Teil einer OH-Gruppe – hängt. Sie ist diejenige OH-Gruppe, die beim Ringschluss entsteht (s. Kap. 3.4). Sind beide OH-Gruppen der Glycosidbindung glycosidisch, so spricht man von einer *diglycosidisch* Verknüpfung, ist nur eine der beiden OH-Gruppen glycosidisch, so spricht man von einer *monoglycosidischen* Verknüpfung.

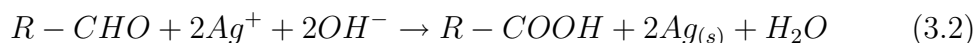
Will man angeben, wie zwei Monosaccharide verknüpft sind, so kann man die Nummern der C-Atome angeben, zuerst dasjenige, an dem die glycosidische OH-Gruppe saß, dann die Andere.<sup>2</sup>

Ist die glycosidische OH-Gruppe in einer Verknüpfung „verbaut“, so kann sich der Zuckerring nicht mehr öffnen, weil die glycosidische OH-Gruppe dazu frei liegen muss. Somit kann ein Zucker, der eigentlich auf bspw. Fehling angesprochen hätte das nun nicht mehr tun, weil er sich nicht öffnen kann, um eine freie Aldehydgruppe zu bilden.

## 3.7 Nachweisreaktionen

### 3.7.1 Aldehydgruppe

- **Silberspiegelprobe (Tollens-Probe):** Lösung aus Silbernitrat und Ammoniaklösung schlägt sich als festes Silber ab, wenn Aldehydgruppe zugibt. Silberionen in Base werden reduziert, das C-Atom der Aldehydgruppe wird oxidiert (zu einer Säuregruppe)



Die Silberionen bilden mit den Ammoniakmolekülen Komplexe, da sie ansonsten mit den Hydroxidionen schwerlösliche Niederschläge bilden würden.

- **Fehlingprobe:** Fehling I ( $CuSO_4$ ) und Fehling II ( $NaOH/NaOOC(HCOH)_2COOK$ ) geben zusammen eine blaue Lösung, die sich mit Aldehyd ziegelrot verfärbt, die

<sup>2</sup>Sind zwei Bausteine an  $C_1$  und  $C_4$  verbunden und hängen die glycosidischen OH-Gruppen jeweils am  $C_1$ , so spricht man von einer *monoglycosidischen 1-4-Verknüpfung*



Aldehydgruppe wird zur Säuregruppe oxydiert.



$Cu^{2+}$  fällt in Base (mit Hydroxidionen) als  $Cu(OH)_2$  aus. Deswegen müssen die Tartrationen zugegeben werden, mit denen Kupferionen Komplexe bilden, damit das  $Cu^{2+}$  nicht sofort ausfällt.

- **Schiff'sche Probe:** Fuchsin-schweflige Säure wird zur Probe gegeben; verfärbt sich bei Aldehyd violett. Kann Aldehyde in Zucker aber *nicht* nachweisen<sup>3</sup>

Aufgrund der Keto-Enol-Tautomerie sind Ketone und Aldehyde in alkalischen Lösungen nicht unterschiedbar.

### 3.7.2 Spezieller Kohlenhydratnachweis

- **Glucose-Test:** Glucose-Oxidase-Test mit Enzym, das spezifisch nur auf *Glucose* reagiert.
- **Seliwanov-Probe (Resorcinprobe):** Resorcin (1,3-Dihydroxybenzol) mit konz. Salzsäure gemischt bei (max)  $70^\circ C$  ergibt mit *Fructose* und anderen *Ketohexosen* einen Farbwechsel von durchsichtig nach tiefrot. Auch andere Zucker reagieren mit dem Nachweis, jedoch langsamer und bei anderen Temperaturen.
- **Iod-Stärke-Nachweis:** Iod ( $I_2$ ) kann sich in den Windungen von Amylose anlagern und färbt den Stoff blau. Die Anlagerung wird als *Einschlussverbindung* bezeichnet. Gibt man Iod zu Amylopektin, so ergibt sich eine rotbraune Färbung.
- **Stärkeunterscheidung:** *Amylose* ist in heißem Wasser löslich, *Amylopektin* ist in Wasser wesentlich schwerer - wenn überhaupt - löslich und *Cellulose* ist überhaupt nicht löslich (auch nicht in anderen Lösungsmitteln)

## 3.8 Saure Hydrolyse

### Definition 3.4

Die **saure Hydrolyse** ist ein Verfahren, um Polysaccharide aufzuspalten.

Oft können die Bestandteile eines Polysaccharids nicht eindeutig getestet werden, weil sie in Ringform vorliegen und keine freie glycosidische OH-Gruppe aufweisen, sodass sie keine Aldehydgruppe zum Nachweisen haben. Durch die Saure Hydrolyse ist dies dann wieder möglich.

Technisch gibt man zu einer wässrigen Lösung des Polysaccharids Salzsäure  $c_1 \approx 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ , etwa  $\frac{1}{10}$  des Volumens der Saccharidlösung  $V_{\text{lös}}$  ( $V_z \approx \frac{1}{10} \cdot V_{\text{lös}}$ ) und erhitzt die Lösung

<sup>3</sup>Die Aldehydgruppen in Zucker sind nicht frei zugänglich genug.

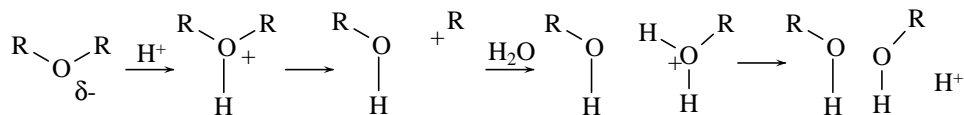


Abbildung 3.3: Allgemeiner Reaktionsmechanismus der *Sauren Hydrolyse*

ca. 5min in einem heißen ( $\vartheta \approx 90^\circ\text{C}$ ) Wasserbad. Danach kann man die Lösung durch Zugabe von  $V_z$  Natronlauge der Konzentration  $c_1$  *neutralisieren*.

**Mechanismus** Ein  $H^+$  lagert sich an eine Glycosidbindung an, weil das O eine starke Teilladung  $\delta^-$  hat. Mit einem freien Elektronenpaar des Os bildet es eine O-H-Bindung. Die beiden Zuckerbausteine spalten sich voneinander. Dabei bildet sich aus der Glycosidbindung eine OH-Gruppe und ein positiv geladenes C-Atom im Ring, das mit Wasser eine  $OH_2^+$ -Gruppe bildet. Diese Gruppe spaltet nun wieder ein  $H^+$  ab. In Abb. 3.3 auf S. 26 ist dieser Vorgang schematisch dargestellt.

Die Reaktion ist eine *Gleichgewichtsreaktion*. Analyse und Synthese laufen gleichzeitig ab. Durch die Reaktionsbedingungen bestimmt man die hauptsächliche Reaktionsrichtung. Außerdem ist die Analyse wesentlich leichter zu erreichen; für eine Synthese müssen mehrere Faktoren „zufällig“ übereinstimmen - und das ist unwahrscheinlich.

## 3.9 Spezielle Kohlenhydrate

Die Tabelle „Das Who’s Who der Zucker“ (Tab. A.1 auf S. 84) im Anhang fasst die für uns wichtigsten Zucker zusammen.

### 3.9.1 Stärke

Unter Stärke versteht man allgemein lange Polysaccharide aus  $\alpha$ -D-Glucose-Molekülen. Dazu gehören *Amylose* und *Amylopektin*. In natürlichen Stärkekörnern kommt Amylose im Inneren vor und macht ca. 15-20% des Gewichtes aus, rundherum ist meist Amylopektin.

**Amylose** („lösliche Stärke“) besteht aus ca. 200-300 1-4-monoglycosidisch verknüpften Glucose-Bausteinen, die sich schraubenförmig umeinander winden; jede Windung ist  $6\frac{1}{2}$  Moleküle lang. (S. Abb. 3.4(a) auf S. 27) Bei Erwärmung löst sich die Spiralstruktur auf. Beim Lösen in Wasser lagern sich Wassermoleküle an die Spirale an; die Lösung *verkleistert*<sup>4</sup>. Ist die Stärke vollständig gelöst, weist die kolloide Lösung TYNDALL-Effekt auf.<sup>5</sup>

<sup>4</sup>man kann sie wirklich als Kleister verwenden

<sup>5</sup>Die Stärketeilchen sind so lang, dass sie Licht im Wasser streuen.

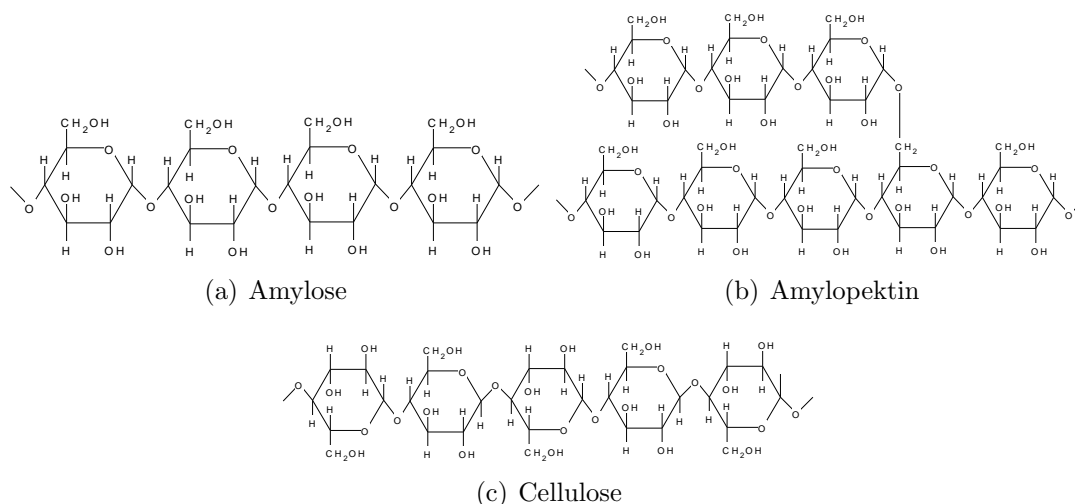


Abbildung 3.4: Strukturformeln von verschiedenen Stärken bzw. von Cellulose

**Amylopektin** besteht aus ca. 3000 1-4-monoglycosidisch verknüpften Glucose-Bausteinen, die lange, verzweigte Ketten bilden: An ca. jedem 25. Baustein ist eine Seitenkette 1-6-monoglycosidisch angehängt. Diese Seitenketten sind wieder 1-4-monoglycosidisch verknüpft und werden bis zu 20 Glucoseeinheiten lang. (S. Abb. 3.4(b) auf S. 27)

### 3.9.2 Cellulose

Cellulose besteht aus 500-5000 1-4-monoglycosidisch verknüpften  $\beta$ -D-Glucose-Molekülen.<sup>6</sup> Dadurch, dass die Glycosidbindung zwischen den einzelnen Bausteinen abwechselnd nach oben und unten zeigt (vgl. Abb. 3.4(c) auf S. 27) und sich Wasserstoffbrücken zwischen der OH-Gruppe am  $C_3$  und dem Ringsauerstoff bilden, ergibt sich ein langgestreckter Bau, bei dem die Glucoseringe alle (annähernd) in einer Ebene liegen.<sup>7</sup> Cellulose ist in Wasser und anderen Lösungsmitteln unlöslich, nimmt Wasser jedoch auf.

60-70 solcher Celluloseketten lagern sich durch intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen am  $C_6$  und der Glycosidbindung aneinander und bilden eine *Mikrofibrille*. Sie verdreht ergeben ein *Garn*. Man verwendet dafür vorzugsweise Cellulose aus Baumwolle, möglicherweise auch von Flachs oder Hanf, da hier die Länge der einzelnen Fasern groß genug ist.

Holz enthält bspw. 50% Cellulose, darüber hinaus ca. 30% Lignin und Hemicellulose. Diese anderen Stoffe müssen entfernt werden, um *Zellstoff* zu erhalten. Diesen kann man aufgrund der geringen Faserlänge dann zusammen mit Füllmitteln dünn aufschäumen um daraus *Papier* herzustellen.

<sup>6</sup>Das ist auch der Grund, warum wir Cellulose nicht verdauen können – in unserem Magen haben wir keine Enzyme, die die  $\beta$ -Formen spalten können. Mikroorganismen in bspw. Kuhmägen können das.

<sup>7</sup>Hier kann sich kein Iod einlagern.

**Modifikation** Zusätzlich kann die Cellulose noch modifiziert werden: Bei *Cellulosederivaten* werden bspw. Essigsäurereste an die Cellulosemoleküle angelagert, damit sie sich in Propanon lösen. Die Lösung kann durch Spinnrüsen gepresst werden und das Lösungsmittel verdampft. Dabei entsteht bspw. *Acetatseide*. Bei *Cellulosederivaten* wird die Cellulose chemisch so verändert, dass man gut damit arbeiten kann. Nach der Verarbeitung werden diese Schritte dann wieder größtenteils rückgängig gemacht.

# 4 Proteine

## 4.1 Aminosäuren

### Definition 4.1

**Proteine** bestehen aus einzelnen **Aminosäuren**, die durch **Peptidbindungen** miteinander verknüpft sind.

Die in der Natur für Proteine verwendete Aminosäuren haben alle den selben Grundaufbau: Eine  $NH_2$  und eine  $COOH$  Gruppe. In Abb. 4.1(a) auf S. 30 ist dieser Aufbau dargestellt. Das  $C$ -Atom, an dem der Rest  $R$  hängt („ $\alpha - C$ -Atom“) ist bei allen<sup>1</sup> natürlichen Aminosäuren *asymmetrisch* und alle gehören der L-Reihe an (siehe Kap. 3.1 auf S. 21); entscheidend für diese Zuordnung ist die Richtung der Aminogruppe am  $\alpha - C$ -Atom.

### 4.1.1 Zwitterion

In Reinform liegen Aminosäuren als weißer kristalliner *Feststoff* vor, haben einen hohen Schmelzpunkt<sup>2</sup> und sind in Wasser nur bedingt, in sauren oder alkalischen Lösungen dagegen gut löslich. Diese Eigenschaften lassen sich aus dem Aufbau der Aminosäure wie er in Abb. 4.1(a) gezeigt ist herleiten – die Aminosäure liegt nämlich eigentlich als *Zwitterion* vor – dargestellt in Abb. 4.1(b) auf S. 30. D.h. die  $NH_2$ -Gruppe nimmt ein Proton der  $COOH$ -Gruppe auf und beide Gruppen werden zu Ionen. Durch die resultierenden starken zwischenmolekularen Kräfte steigt der Schmelzpunkt. Die schlechte Löslichkeit in Wasser kommt daher, dass die Wasserteilchen nicht „wissen“, wie sie sich günstig um dieses Ion anlagern sollen – welche Seite (die  $\delta+$  oder die  $\delta-$ ) sie dem Ion hinwenden sollen.

### Definition 4.2

Ein **Zwitterion** ist ein Molekül, das sowohl positiv als auch negativ geladene Gruppen enthält.

### 4.1.2 Formen in Lösung

In Lösung liegen Aminosäuren in verschiedenen Strukturen – abhängig vom pH-Wert – vor. Man kann hier etwas verallgemeinern:

<sup>1</sup>Ausnahme: Glycin; es hat als Rest nur ein  $H$ .

<sup>2</sup>Zersetzen sich oft bevor sie schmelzen

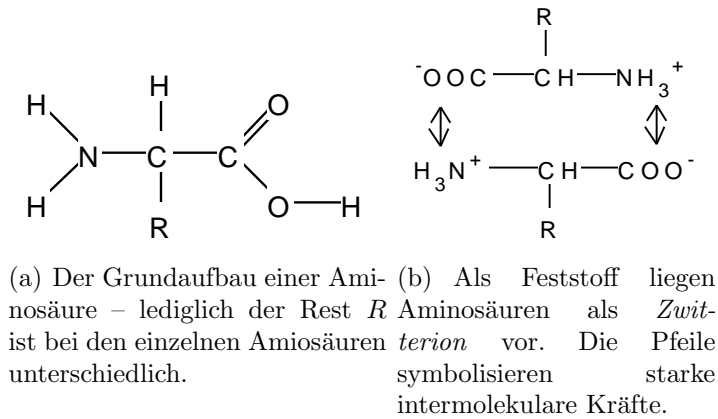


Abbildung 4.1: Grundformen der Aminosäuren

- **In neutralen Lösungen** liegen sie als *Zwitterion* vor
- **In sauren Lösungen** liegen sie als *Kationform*<sup>3</sup> vor – dann nimmt die  $\text{COO}^-$ -Gruppe ein Proton auf
- **In basischen Lösungen** liegen sie als *Anionform* vor – dann gibt die  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Gruppe ein Proton ab.

Wichtig ist dabei jedoch, dass die einzelnen Formen in der Lösung in einem Gleichgewicht vorliegen, dass sich also für jeden  $pH$ -Wert nur ein bestimmtes *Verhältnis* einstellt.

### 4.1.3 Titration

Im Prinzip führt man bei der Titration einer Aminosäure zwei Titrations gleichzeitig durch – je eine für die  $\text{NH}_3^+$ - und eine für die  $\text{COO}^-$ -Gruppe. Deswegen gleicht die Titrationskurve in Abb. 4.2 auf S. 32 auch zwei hintereinandergesetzten Titrationskurven schwacher Säuren bzw. Basen (vgl hierzu: Abb. 2.1(b) auf S. 19).

In der Titrationskurve fallen drei Punkte auf – in Abb. 4.2 sind sie gekennzeichnet:

1. Am ersten *Halbäquivalenzpunkt* „ $pK_{s1}$ “ ist  $c(\text{Kationform}) = c(\text{Zwitterionform})$
2. Am *Isoelektrischen Punkt* „ $IEP$ “ liegen alle Aminosäuren als Zwitterion vor – hier ist die Leitfähigkeit der Lösung minimal; die Ionen können keine Ladungen transportieren, weil sie ja sowohl zur Kathode als auch zur Anode gezogen werden würden.
3. Am zweiten *Halbäquivalenzpunkt* „ $pK_{s2}$ “ gilt  $c(\text{Zwitterionform}) = c(\text{Anionform})$

Wie in Kap. 2.8 auf S. 18 beschrieben ist, kann man in den Punkten 1 und 3 jeweils  $pK_s$ -Werte ablesen. Diese beiden Werte gelten nun für die  $\text{NH}_3^+$ - bzw. die  $\text{COO}^-$ -Gruppe.

<sup>3</sup>siehe Definition 8.4 auf S. 60 wegen der Benennung

**Zusammenhang von  $pK_s$ -Werten und Form der Aminosäuren** Der niedrigere  $pK_{s1}$ -Wert ist ausschlaggebend für die  $COOH$ -Gruppe: Ist der  $pH$ -Wert der Lösung *höher* als  $pK_{s1}$ , dann gibt die  $COOH$ -Gruppe überwiegend ihr Proton ab – unterhalb des Wertes überwiegt die Form mit  $COOH$ -Gruppe, überhalb überwiegt die Form mit  $COO^-$ -Gruppe. Wirklich aus der Lösung *verschwinden* tut die Form mit der  $COOH$ -Gruppe erst am Isoelektrischen Punkt; vorher liegen die beiden Formen ständig in einem Gleichgewicht, das sich mit steigendem  $pH$ -Wert zusehends in Richtung der Form mit  $COO^-$ -Gruppe verschiebt. Der  $pK_{s2}$ -Wert dagegen ist entscheidend für die  $NH_3^+$ -Gruppe: Ist der  $pH$ -Wert größer als der  $pK_{s2}$ -Wert, dann gibt auch die  $NH_3^+$ -Gruppe überwiegend ihr Proton ab. Diese Zusammenhänge sind in Tabelle 4.1 auf S. 31 zusammengefasst. Handelt es sich um eine Aminosäure, die in ihrem Rest noch Gruppen hat, die ebenfalls

<i><b>pH-Wert der Lösung</b></i>	<i><b>Formen – hauptsächlich</b></i>
$pH < pK_{s1}$	Kation
$pH = pK_{s1}$	Kation = Zwitterion
$pK_{s1} < pH < IEP$	Zwitterion > Kation
$pH = IEP$	Zwitterion
$IEP < pH < pK_{s2}$	Zwitterion > Anion
$pH = pK_{s2}$	Zwitter = Anion
$pH > pK_{s2}$	Anion

Tabelle 4.1: Zusammenhang zwischen pH-Wert der Lösung und Form der darin befindlichen Aminosäuren

Protonen aufnehmen bzw. abgeben können, so wird diese Aminosäure noch zusätzlich für jede dieser Gruppen durch einen weiteren  $pK_{sn}$  charakterisiert, der wiederum entscheidend ist, ab welchem  $pH$ -Wert diese Gruppen des Restes überwiegend ihre Protonen abgeben.

**Elektrophorese** Den oben gezeigten Zusammenhang von  $pH$ -Wert und Ladung der Aminosäuren macht man sich bei der Trennung von Aminosäurengemischen zunutze: Der  $pH$ -Wert einer Lösung wird so bestimmt, dass die Aminosäuren darin in unterschiedlichen Zuständen vorliegen und somit unterschiedlich. *Also bspw. eine Aminosäure neutral ( $\rightarrow$  Zwitterion), eine einfach positiv, eine doppelt positiv, eine negativ... geladen sind.*

Diese Lösung wird zwischen zwei Elektroden gegeben, zwischen denen eine Gleichspannung besteht. Abhängig von der Ladung der Aminosäuren werden sie dann in unterschiedliche Richtungen und zwar unterschiedlich stark gezogen: Eine mehrfach geladene Aminosäure wird stärker vom entsprechenden Pol angezogen. Nach einer Weile wird die Spannung abgeschaltet und man erhält die einzelnen Aminosäuren aufgrund ihrer unterschiedlichen Ladungen voneinander getrennt – je nach Ladung unterschiedlich weit vom Ausgangspunkt entfernt.

Problematisch bei dem Verfahren ist jedoch, dass man vorher wissen muss, welche Aminosäuren man überhaupt trennen will, um den  $pH$ -Wert der Lösung darauf anzupassen. Ebenso kann es problematisch sein, dass die einzelnen Aminosäuren in der Lösung

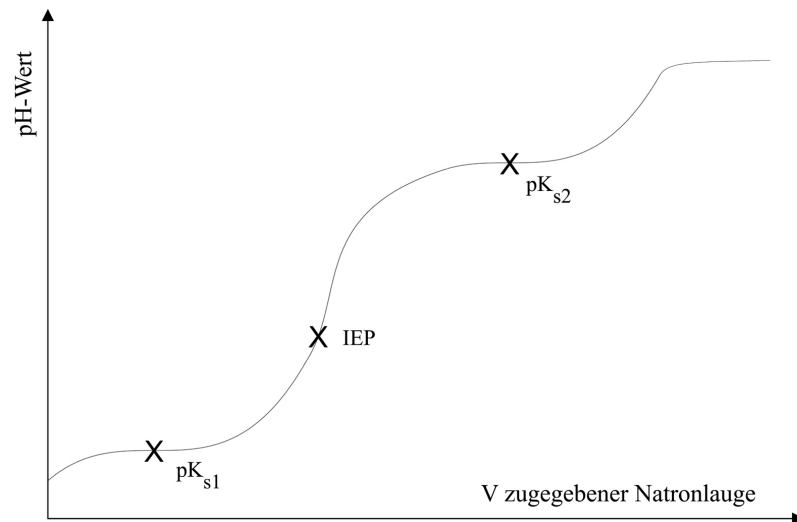


Abbildung 4.2: Titration einer Aminosäure

Gleichgewichte eingehen. Wird ein Teil der Stoffe aus diesem Gleichgewicht durch das elektrische Feld abtransportiert, stellt sich an dem neuen Ort wieder ein Gleichgewicht ein, wodurch wieder nicht die komplette Aminosäurenmenge weitertransportiert wird: Es ergibt sich eine *verwischte* Spur..

## 4.2 Peptidbindung

### Definition 4.3

Eine **Peptidgruppe** entsteht aus einer  $COOH$ - und einer  $NH_2$ -Gruppe unter Abspaltung von Wasser ( $OH$  von der  $COOH$ -Gruppe). Sie verknüpft einzelne Aminosäuren: 2 AS „Dipeptid“, 3 AS „Tripeptid“, ein paar AS „Oligopeptid“ und über 100 AS „Polipeptid“ bzw. „**Protein**“.

Sie heißt nur bei Aminosäuren Peptidbindung – sonst nennt man sie „Amidgruppe“.

Eine *Peptidgruppe* ist in Abb. 4.3(a) auf S. 33 skizziert. Eigentlich gehört sie zu den *Amidgruppen*, weil ein  $NH_2$  bei der Bildung beteiligt ist. In Abb. 4.3(b) ist ein Ausschnitt skizziert, der sich in einem Protein ständig wiederholen wird: Der Teil links und rechts vom  $C$ -Atom, an dem der Rest  $R$  hängt gehört beide male zu einer Peptidbindung.

Unterschiedliche Proteine unterscheiden sich in der Reihenfolge der verwendeten Aminosäuren.



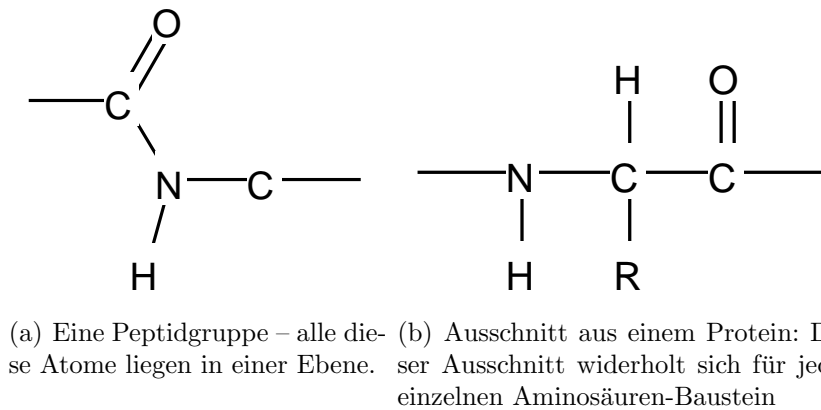


Abbildung 4.3: Eine Peptidgruppe allgemein und im fertigen Protein

**Definition 4.4**

Als **Aminosäuresequenz** bezeichnet man die Reihenfolge der Aminosäuren eines Proteins (auch **Primärstruktur** genannt). Sie wird vom **N-Terminal** (Das Ende des Proteins, an dem die  $\text{NH}_2$ -Gruppe noch erhalten ist) in Richtung des **C-Terminals** angegeben.

## 4.3 Räumliche Struktur von Proteinen

**Primärstruktur** Entspricht der *Aminosäuresequenz*.

**Sekundärstruktur** Abhängig von der Art der Reste der einzelnen Aminosäuren eines Proteins können diese Reste dafür sorgen, dass die Aminosäurekette verschiedene Formen („*Sekundärstrukturen*“) bildet. Diese Strukturen werden jedoch einzig über Kräfte zwischen den einzelnen Peptidgruppen zusammengehalten.

- **kurze Seitenketten** Besonders bei *kurzen* Seitenketten kommt es dazu, dass die Aminosäurekette eine Helixstruktur, „ *$\alpha$ -Helix*“ genannt, bildet. Eine Windung besteht aus 3,6 Aminosäuren.
- **lange Seitenketten** Bei *längeren* Seitenketten kommt es dagegen zur Bildung von „ *$\beta$ -Faltblatt*“-Strukturen. Dabei lagern sich zwei Aminosäureketten gegenläufig an. Dabei liegen die Reste einander stets gegenüber.

Diese Strukturen sind in Abb. 4.4 auf S. 34 skizziert.

**Tertiärstruktur** Durch zwischenmolekulare Kräfte zwischen den Seitenketten können sich weitere Verformungen ergeben. Diese Kräfte nach absteigender Festigkeit:

- Elektronenpaarbindungen (bspw.  $\text{---S---S---}$  Disulfidbrücken)

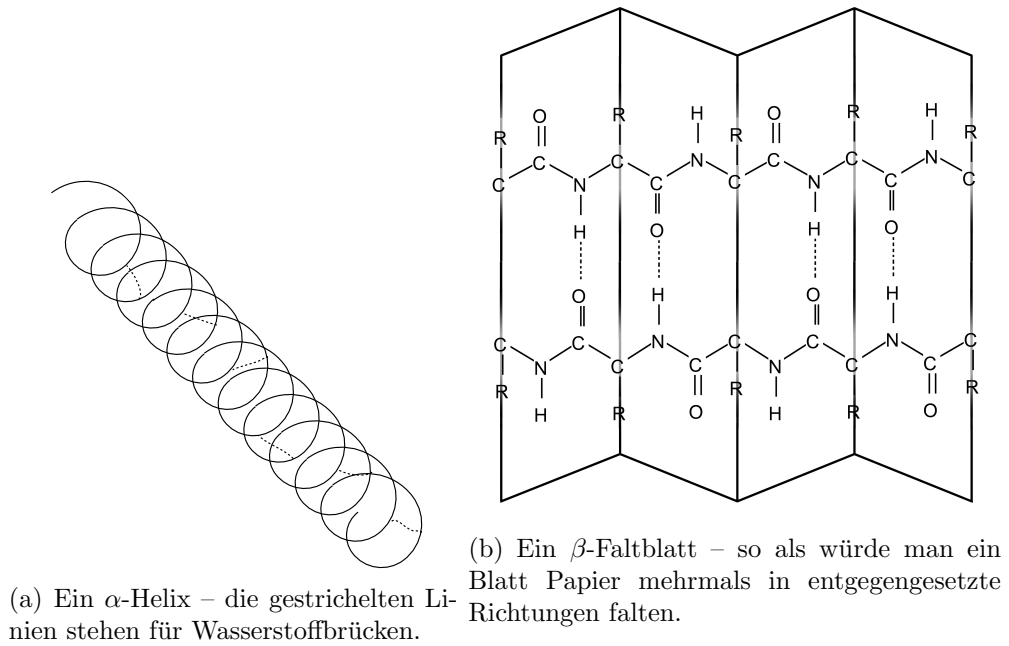


Abbildung 4.4: Verschiedene Sekundärstrukturen von Aminosäuren

- Ionenbrücken
- Wasserstoffbrücken
- Van-Der-Waals-Kräfte

**Quartärstruktur** Mehrere Tertiärstrukturen fügen sich zu einer Quartärstruktur zusammen – man kann Tertiärstrukturen also als *Untereinheiten* der Quartärstruktur auffassen. Aus der Quartärstruktur ergibt sich die endgültige *Konformation* des Proteins, also seine endgültige Form, die sich aus allen beteiligten zwischenmolekularen Kräften ergibt.

## 4.4 Denaturierung

### Definition 4.5

Bei der **Denaturierung** werden durch verschiedene Einflüsse Sekundär-, Tertiär- und Quartärstruktur eines Proteins verändert – nicht aber die Primärstruktur. Dabei gehen (oft) die ursprünglichen biologischen Eigenschaften sowie die Löslichkeit des Proteins verloren.

Eine Denaturierung kann *reversibel* also umkehrbar oder *irreversibel* also unumkehrbar sein. Mögliche Ursachen einer Denaturierung können sein:

- **Veränderung der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon$**  (Einwirken von Lösungsmitteln mit anderer  $\varepsilon$  wie bspw. Ethanol, Aceton...): Ionisierte Gruppen weniger ionisiert, die Ionenbindungen nehmen ab.
- **Aussalzen** (Behandeln mit hohen Konzentrationen an Neutralsalzen<sup>4</sup>): Hydratation der Proteinmoleküle wird zerstört (bzw. gestört) (Salz nimmt das Wasser weg), somit können die einzelnen Gruppen der Seitenketten besser unbeabsichtigte Bindungen eingehen. (Irreversibel!)
- **Temperaturerhöhung über 40°C bis 50°C** : Bindungen zwischen Gruppen werden zerstört, möglicherweise bilden sich neue, andere aus. Normalerweise irreversibel, möglicherweise reversibel bei langsamem Abkühlen.
- **Konzentrierte Säuren und Laugen** : Zerstören die Konformation irreversibel.
- **Schwermetallionen** : Sorgen dafür, dass sich Disulfidbrücken bilden oder lagern sich im Protein an. (Irreversibel!)
- **Wechselspannung** : Lockert die Bindungen durch die Bewegung ( $U > 40V$ ) des Moleküls reversibel auf
- **Gleichspannung** : Bewirkt schon bei geringer Stärke eine irreversibele Veränderung, weil Ionen an den Polen entladen werden.

## 4.5 Hydrolyse

Ähnlich der *Sauren Hydrolyse* bei Kohlenhydraten (siehe Kap. 3.8 auf S. 25) spaltet man durch *Hydrolyse* Proteine in die Grundbausteine (Aminosäuren). Dazu gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- **Saure Hydrolyse** Zugabe von konz. Schwefelsäure, erhitzen über 100°C
- **Enzymatische Hydrolyse** Zugabe von *Protease* – einem spezifisch für diese Aufgabe geeignetem Protein<sup>5</sup>
- **Basische Hydrolyse** Bei Proteinen ist zudem Hydrolyse durch Basen möglich.

Das entstehende Gemisch aus Aminosäuren kann man dann durch bspw. *Chromatographie* trennen.

---

<sup>4</sup>Salze, die bzw. deren Lösungen weder sauer noch alkalisch reagieren

<sup>5</sup>oft stark *pH*- und temperaturabhängig – außerdem darf das Enzym (welches ja selbst ein Protein ist) nicht denaturieren

## 4.6 Proteine als Enzyme

### Definition 4.6

Ein **Enzym** ist ein **biologischer Katalysator**.

Es ist **substratspezifisch** – arbeitet nur mit ganz bestimmten Stoffen (oder sehr ähnlichen).

Es ist **wirkungsspezifisch** – katalysiert also nur eine ganz bestimmte Reaktion.

Es katalysiert praktisch nur in **eine Reaktionsrichtung** (Zwischenstoffe werden schnell weiterverbraucht).

Vgl. Definition 1.2 auf S. 9.

**Benennung** Die Benennung eines Enzyms folgt oft folgendem Schema: „*Substrat—Wirkung—Endung*“. Bspw. „GlucoseOxidAse“: Glucose: Substrat, Wirkung: Oxidation, Endung: ase

**Mechanismus der Enzymwirkung** Für eine enzymatisch katalysierte Reaktion ist die Bildung eines *Enzym-Substrat-Komplexes* notwendig. Jedes Enzym verfügt dafür über mindestens ein *aktives Zentrum*. An diese Stelle muss sich das Substrat nach dem *Schlüssel-Schloss-Prinzip* einpassen. Dazu bilden sich zwischen Substrat und Aktivem Zentrum zwischenmolekulare Kräfte (hauptsächlich H-Brücken und Van-Der-Waals Kräfte) aus. Erst wenn die Bindung des Substrats an das Enzym perfekt ist, findet eine Reaktion statt. Aus diesem *Schlüssel-Schloss-Zusammenhang* resultiert die *Substratspezifität* der Enzyme.

Die Gruppen des Enzyms, welche das Aktive Zentrum bilden, müssen in der Primärstruktur nicht notwendigerweise nebeneinander liegen sondern kommen oft nur durch die Quartärstruktur zueinander.

## 4.7 Nachweisreaktionen

### 4.7.1 Nachweisreaktionen für Proteine

- **Ninhydrin-Reaktion** weist *freie und ungebundene Aminogruppen* nach.  
Ninhydrin wird als gelöster Feststoff als Sprühreagenz eingesetzt. Bei Aminogruppen ergibt sich eine *Violettfärbung*. Der Nachweis ist sehr empfindlich.
- **Biruet-Reaktion** weist *mindestens zwei Peptidbindungen* nach<sup>6</sup>. Es ergibt sich dann eine *Violettfärbung*.

---

<sup>6</sup>Kupferteilchen lagern sich an zwei Stickstoffen an

- **Xanthoprotein-Reaktion** weist *allgemein aromatische Verbindungen*<sup>7</sup> nach.  
Es handelt sich dabei um Salpetersäure. Es ergibt sich eine *Gelbfärbung*.

#### 4.7.2 Nachweis der Bestandteile von Aminosäuren (C, H, O, N, S)

- **Trockenes Erhitzen** : *brenzlicher Geruch* weist auf Stickstoff- und Schwefelgruppen hin,  
*Verkohlung* weist auf Kohlenstoff hin und  
*Wasserbeschlag* weist auf Wasserstoff und Sauerstoff hin.
- **Erhitzen mit Natronsalz ( $\text{NaOH}_{(s)}$ )** : Es entweicht *Ammoniakgas*<sup>8</sup>, welches auf Stickstoff und Wasserstoff hinweist.
- **Zugabe von Bleiacetat ( $\text{CH}_3 - \text{COOPb}$ )** : Es bildet sich *schwarzes Bleisulfid* ( $\text{PbS}_{(s)}$ ), welches auf Schwefel hinweist.

---

<sup>7</sup>Manche Aminosäuren haben aromatische Gruppen in ihren Resten. Für „Aromaten“ siehe Kap. 6 auf S. 41

<sup>8</sup> $\text{NH}_3$ -Gas, nachweisbar mit Salzsäure: Weißer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Nebel; basischer character mit feuchtem Indikatorpapier nachweisbar; charakteristischer (stechender) Ammoniakgeruch



## 5 Nucleinsäuren

*Nucleinsäuren* sind im Zellkern befindliche, sauer reagierende Stoffe – DNS bzw. RNS – und werden auch *Polynucleotid* genannt. Eine Nucleinsäure besteht aus vielen Nucleotiden. Bei der DNS besteht ein solches Nucleotid aus einer  $\beta$ -D-Desoxyribofuranose, an deren  $C - 3$  ein Phosphat ( $PO_4^{3-}$ ) hängt (verestert). Am  $C - 1$  der Desoxyribose hängt zudem eine organische Base (Purinbasen: Adenin, Guanin; Pyrimidinbasen: Thymin, Cytosin<sup>1</sup>). Das Polynucleotid entsteht, indem an das Phosphat ein weiteres Nucleotid (mit dessen  $C - 5$ ) angesetzt wird.

Bei der RNS ist schlicht und einfach die  $\beta$ -D-Desoxyribofuranose durch eine  $\beta$ -D-Ribofuranose ersetzt und die Base Thymin durch Uracil. In Abb. 5.1(b) auf S. 40 ist solch ein Aufbau skizziert. Um den Grundaufbau der DNS zu erhalten ersetzt man schlicht die  $OH$ -Gruppe am  $C - 2$  gegen ein schlichtes  $H$ .

In der Natur ergeben sich nun aus zwei gegenläufigen Strängen von DNS-Nucleotiden ein Helix. Dabei stehen sich die Basen stets in der Mitte des Helix gegenüber – und zwar immer die Paare Adenin und Thymin bzw. Guanin und Cytosin<sup>2</sup>. Zwischen ihnen bilden sich jeweils Wasserstoffbrücken und die beiden Paare bilden exakt gleich lange „Sprossen“ der Helix, sodass sich eine regelmäßige Struktur ergeben kann.

---

<sup>1</sup>Merkhilfe: Die Basen mit „y“ im Namen gehören zu den Pyrimidinbasen

<sup>2</sup>Merkhilfe: Die Basen mit dem Runden Anfangsbuchstaben (C & G) bilden ein Paar

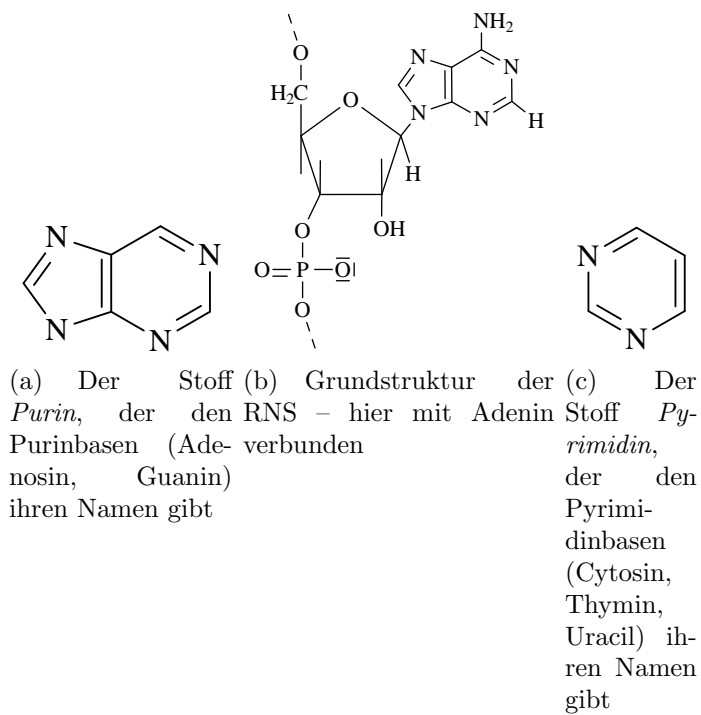


Abbildung 5.1: Aufbau eines RNS-Nucleotids mit den namensgebenden Stoffen Pyrimidin und Purin



# 6 Aromaten

## Definition 6.1

Ein **Aromat** ist eine ungesättigte organische Verbindung, die dadurch, dass Elektronen delokalisiert sind, stabiler ist, als wenn die Elektronen klassisch Doppelbindungen bilden würden.

## 6.1 Kriterien für Aromaten

Folgende Kriterien entscheiden darüber, ob es sich bei einer Struktur um eine *aromatische Verbindung* handelt:

- **Ungesättigt** Die Struktur muss in ihrer Grenzstruktur über Doppelbindungen verfügen.
- **Eben gebauter Ring** Die Struktur muss einen geschlossenen Ring ergeben und ist meist eben gebaut
- **Hückel-Regel** Es müssen  $4 \cdot n + 2$  delokalisierte Elektronen vorliegen. Dabei können diese Elektronen entweder von Doppelbindungen kommen oder von freien, delokalisierbaren, Elektronenpaaren.
- **Geschlossener Aufenthaltsraum** Die delokalisierten Elektronen müssen sich in einem ringförmigen, geschlossenen Aufenthaltsraum befinden
- **Grenzstrukturen** Die Grenzstrukturen müssen abwechselnd Einfach- und Doppelbindungen aufweisen – die Doppelbindung kann auch (formal) durch ein freies Elektronenpaar ersetzt werden.
- **Substitutionsreaktion** Die Verbindung muss eine Substitutionsreaktion eingehen anstatt einer Additionsreaktion. Eine Addition würde auf Doppelbindungen hinweisen.

## Definition 6.2

Je mehr **Grenzstrukturen** eine Substanz hat, desto stabiler ist sie – je mehr Raum ein delokalisiertes Elektron einnehmen kann, desto energieärmer ist es.

Eine Grenzstruktur muss dann verwendet werden, wenn man einen Zustand nicht eindeutig durch eine klassische Strukturformel wiedergeben kann. Der wahre Zustand liegt dann zwischen den einzelnen, durch Mesomeriepfeile ( $\longleftrightarrow$ ) getrennten Strukturen.

## 6.2 Delokalisierte Elektronen

**Doppelbindung** Eine normale Doppelbindung besteht aus zwei Elektronen pro bindendem Atom<sup>1</sup>. Diese sind dabei aber nicht „gleichberechtigt“: Eines von ihnen ist ein  $\sigma$ -Elektron; das bedeutet, dass die Bindung rotationssymmetrisch zur Mittelachse der Bindung ist. Das zweite Elektron dagegen ist das  $\pi$ -Elektron. Es hält sich in zwei keulenförmigen, einander gegenüberliegenden und am Atomkern spitz zusammenlaufenden Orbitalen ober und unterhalb des Atomkerns auf.

Bei einer normalen Doppelbindung durchdringen sich jeweils die Elektronenwolken der  $\sigma$ -Elektronen und die der  $\pi$ -Elektronen, sodass die halbe Bindung<sup>2</sup> direkt zwischen den beiden Atomkernen in Form zweier  $\sigma$ -Elektronen liegt, während die andere Hälfte der Bindung aus den durchdrungenen Keulen über *und* unter den  $\sigma$ -Elektronen besteht.

**Aromaten** Bei Aromaten ist es nun so, dass sich nicht nur die Elektronenwolken *zweier*  $\pi$ -Elektronen durchdringen sondern die mehrerer. In dem geschlossenen Ringsystem ragen die Orbitale der  $\pi$ -Elektronen senkrecht zur Ebene des Rings in die „Höhe“ (und gleichzeitig „Tiefe“) und gehen fließend ineinander über. Es bildet sich also über *und* unterhalb der Ringebene jeweils ein Ringorbital für die  $\pi$ -Elektronen. Weil sie sich in diesem Ring völlig frei bewegen können, kann man kein Elektron mehr einem besonderen Atomkern zuordnen – deswegen spricht man von *delokalisierten* Elektronen.

Die besagten Ringorbitale sind beim Benzol sehr homogen – an jeder Stelle gleich stark und symmetrisch. Es gibt aber andere Fälle, in denen die Atome, deren  $\pi$ -Elektronen an der Bildung eines solchen Ringorbitals beteiligt sind, stärker an den Elektronen „ziehen“. Zwar schaffen es diese Atome nicht, *ihre* Elektronen an sich zu binden – sie sind trotzdem delokalisiert – jedoch ist das Ringorbital an dieser besagten Stelle dichter<sup>3</sup>.

**Unsaubere Fälle** Es kann aber auch sein, dass Elektronen nur „verwischen“ – dass sich also kein richtiges Ringorbital bildet, sondern nur ein Teil davon. In diesem Bereich sind die Elektronen dann eben *ein bisschen* delokalisiert, man spricht auch von „verschmierten“<sup>4</sup> Elektronen.

### Definition 6.3

**Delokalisierte Elektronen** sind keinem Atomkern mehr fest zuzuordnen sondern bewegen sich frei in einem größeren Orbital welches sich über mehrere Atomkerne erstreckt.

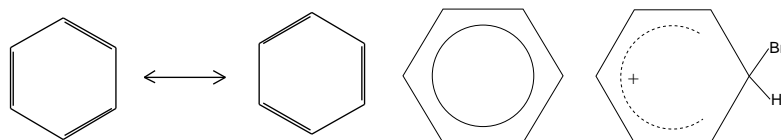
**Darstellung** Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten, delokalisierte Elektronen darzustellen: Entweder man stellt die verschiedenen Grenzstrukturen mit Mesomeriepfeilen dar (Vgl. Abb 6.1(a) auf S. 43). Die Grenzstrukturen sind diejenigen, die man sich mit

<sup>1</sup>also insgesamt aus vier Elektronen

<sup>2</sup>Die Hälfte der Doppelbindung, also im Prinzip eine Einfachbindung

<sup>3</sup>bzw. näher am Atomkern – je nach Vorstellungs- und Darstellungsart.

<sup>4</sup>Keine Fachsprache sondern zur besseren Vorstellung!



- (a) Darstellung über *Mesomerie-pfeile*. Zu beachten ist dabei die genaue Form des Pfeils (zwei Spitzen, so wie hier)
- (b) Darstellung des Ring: delokalisierte Elektronen.
- (c) Dieses Teilchen entsteht bei der Elektrophilen Substitution von Benzol mit Brom (Kap. 6.4 auf S. 44). Bei ihm sind vier Elektronen auf fünf C-Atome verteilt.

Abbildung 6.1: Verschiedene Darstellungsarten für delokalisierte Elektronen

klassischen Doppelbindungen vorstellen kann. Für einen Aromaten gibt es aber mehrere Möglichkeiten, *wo* man diese klassischen Doppelbindungen platzieren kann. *Alle* diese Möglichkeiten werden mit Mesomeriepfeilen getrennt dargestellt.<sup>5</sup> Diese Darstellung ist manchmal besser, weil es in bestimmten Fällen notwendig ist, zu wissen, wie viele *mesomere Grenzstrukturen* existieren (s. bspw. Definition 6.2 auf S. 41).

Die andere Darstellungsmöglichkeit ist schlicht mit einem Ring anstelle der delokalisierten Elektronen (Vgl. Abb 6.1(b) auf S. 43). Allgemein kann man mesomere Bindungen durch gestrichelte Linien ausdrücken<sup>6</sup>.

## 6.3 Bedeutung des Ringes

Der Zustand der Aromaten mit einem geschlossenen Ring delocalisierter Elektronen ist besonders energiearm und deswegen stabil. Die Natur bevorzugt energiearme Stoffe bei der Entstehung. Die Stabilität des Rings ist deshalb verantwortlich dafür, dass das Benzol stets versucht, so zu reagieren, dass sich am Ende der Reaktion wieder ein geschlossener Ring bilden kann.

<sup>5</sup>Die Idee dahinter ist, dass man sich vorstellen kann, diese Formen würden die ganze Zeit zwischen diesen Formen springen – tun sie aber nicht: Der Wahre Zustand befindet sich irgendwo *zwischen* den Grenzstrukturen.

<sup>6</sup>Anstelle einer faktisch falscher Doppel- und einer falschen Einfachbindung schreibt man bspw. zwei Doppelbindungen mit je einem durchgezogenen und einem gestrichelten Strich um klarzustellen, dass die Verbindung *keine* zwei Doppelbindungen hat, aber auch nicht eine Einfach- und eine Doppelbindung, sondern dass der wahre Zustand dazwischen liegt und die beiden Bindungen *gleichberechtigt* sind.

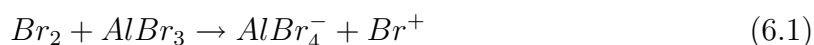
**Definition 6.4**

Eine **Faustregel** bei Aromaten:

Wenn sich bei einer Reaktion ein aromatischer Ring bilden kann, dann tut er das auch.

**6.4 Elektrophile Substitution an Benzol**

Bei der *elektrophilen Substitution* von Benzol mit Brom wird ein Wasserstoffatom gegen ein Bromatom *ausgetauscht*. Das Teilchen, welches das Benzol „angreift“ ist ein positives Ion<sup>7</sup>. Um ein solches Herzustellen verwendet man einen Katalysator aus *Br* mit *Al* oder *Fe*:  $AlBr_3$ . Ein Brommolekül wird von diesem Katalysator in ein freies positives Ion zerlegt und nimmt selbst die andere Hälfte des Moleküls auf:



Das  $Br^+$ -Ion lagert sich nun an dem Ring des Benzols an und es entsteht ein positiv geladenes Teilchen. Zwei der sechs Elektronen aus dem Ringorbital werden nun für die Bindung des *Br* ans Benzol verwendet. Für fünf *C*-Atome bleiben so weitere vier freie Elektronen. Diese verbleibenden *verschmieren* nun über die Atome – somit ist die positive Ladung auf vier *C*-Atome verteilt (S. Kap. 6.2 auf S. 42). Das entstehende Teilchen ist in Abb. 6.1(c) auf S. 43 skizziert.

Dieser Zustand des Benzols ist aber nicht sonderlich stabil – es trachtet danach, den Ringzustand wieder herzustellen (S. 6.4 auf S. 44). Dazu verwendet es die negative Ladung, die in Reaktion 6.1 am Katalysator „zurückgelassen“ wurde: Ein Proton wird an das  $Br^-$ -Teilchen am Katalysator übergeben (Es wird zum  $HBr$ .), und zwar dasjenige, mit dem sich das Brom ein *C*-Atom teilen musste. Das entstehende Teilchen hat die Summenformel  $C_6H_5Br$  – an fünf *C*-Atomen hängen je ein Wasserstoff, an einem hängt ein *Br*.

**6.5 Substitutionsreaktionen**

Für das Benzol gibt es eine Reihe wichtiger *Substitutionsreaktionen* (durch elektrophile Substitution):

- **Halogenierung** Anlagerung von *Cl*, *Br*, *I* (aus molekularer Form) mit Katalysator (bspw.  $AlCl_3$ ). Es entsteht noch Säure (bspw.  $HBr$ ).
- **Nitrierung** Anlagerung von  $NO_2$  durch  $HNO_3$ , katalysiert durch  $H_2SO_4$ . Es entsteht noch Wasser.<sup>8</sup>

<sup>7</sup>weil es gerne *Elektronen* hätte (*phil* von Gr. lieben) wird dieses Teilchen *Elektrophil* genannt

<sup>8</sup>Hierfür ist die Reaktion  $HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_3^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$  verantwortlich, bei der sich das Elektrophil  $NO_2^+$  bildet.

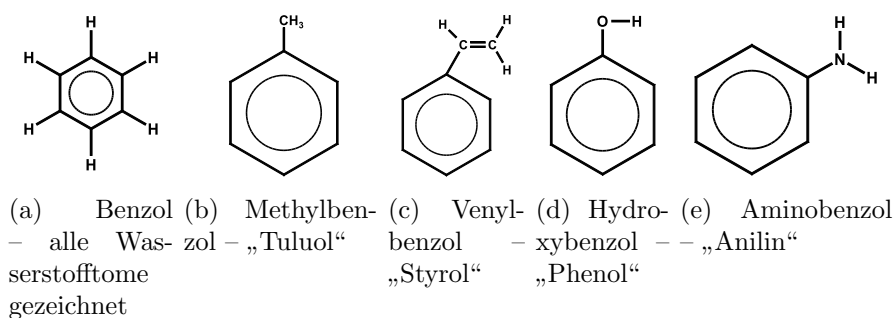


Abbildung 6.2: Wichtige Derivate des Benzols

- **Sulfonierung** Anlagerung von  $SO_3H$  durch  $H_2SO_4$ , katalysiert durch  $H_2SO_4$ . Es entsteht noch Wasser<sup>9</sup>
- **Alkylierung** Anlagerung von  $CH_3$  durch  $H_3Cl$ , katalysiert durch  $AlCl_3$ . Es entsteht noch  $HCl$ .

## 6.6 Derivate des Benzols

### Definition 6.5

Als **Derivate** bezeichnet man Stoffe, die von anderen Stoffen „abgeleitet“ wurden, also durch Reaktionsverfahren aus diesen Stoffen hergestellt.

Ein paar wichtige Derivate mit Trivialnamen sind in Abbildung 6.2 auf S. 45 abgebildet.

### 6.6.1 Nomenklatur allgemein

Für die Benennung der Derivate des Benzols gibt es folgendes zu beachten:

1. Wenn ein Trivialname vorhanden ist: Diesen verwenden oder in Nomenklatur einbauen (bspw. Methylphenol)
2. Bei *einem* Substituent: [Substituent] + Benzol (bspw. Aminobenzol)
3. Bei *zwei* unterschiedlichen Substituenten: [niedrigerer Substituent] + [Grundname aus „Benz“ und höherem Substituenten] (bspw. 2-Hydroxy-Benzoesäure)<sup>10</sup>

<sup>9</sup>Man kann sich hierbei vorstellen, dass eine Schwefelsäure eine  $OH^-$  Gruppe (mit Elektronenpaar) abgibt und zum Elektrophil  $HSO_3^+$  wird; das  $OH^-$  würde sich der Vorstellung gemäß mit einem  $H^+$  von einer weiteren Schwefelsäure versorgen.

<sup>10</sup>Um sich die Rangfolge merken zu können, kann man folgende Merkhilfe verwenden: Man zählt in der betreffenden Gruppe die Wasserstoff-, Sauerstoffatome und Doppelbindungen ab. Ein Wasserstoffatom liefert einer Gruppe einen „Wert“ von 1, ein Sauerstoffatom 2 und eine Doppelbindung 3. So hat die Säuregruppe den „Wert“ 8, die darunterliegende Estergruppe den „Wert“ 7 usw.

- a) Carbonsäure
  - b) Ester
  - c) Aldehyd
  - d) Keton
  - e) Alkohol
  - f) Doppelbindung
4. Bei zwei gleichen Substituenten kann man diese bezeichnen mit „ortho-Di-...“ (1,2-Di-...), „meta-Di-...“ (1,3-Di-...) und „para-Di-...“ (1,4-Di-...)
5. Tritt Benzol als *Rest* auf, so heißt er „Phenyl...“
6. Tritt Benzol mit einer  $CH_2$ -Gruppe als *Rest* auf, so heißt er „Benzyl...“

### 6.6.2 Phenol

*Phenol* (S. Abb. 6.2(d) auf S. 45) ist eine schwache Säure. Das *Phenolat*-Ion entsteht, wenn Phenol sein ein Proton an der  $OH$ -Gruppe abgibt. Die dadurch entstehende negative Ladung ist jedoch teilweise delokalisiert (Kap. 6.2 auf S. 42) und verteilt sich über das *komplette* Molekül. Deshalb kann es sein, dass ein Proton an den Sauerstoff kommt und hier keine überschüssigen Elektronen vorliegen um eine Bindung einzugehen (und damit eine Säure-Base-Reaktion). Ebenso ist das Phenolat etwas stabiler als das Phenol, weswegen dieses sein Proton gerne abgibt.

### 6.6.3 Anilin

Bei *Anilin* (S. Abb. 6.2(e) auf S. 45) handelt es sich um eine schwache Base: Das freie Elektronenpaar an der  $NH_2$ -Gruppe kann Protonen aufnehmen. Dieses Elektronenpaar ist jedoch ein wenig delokalisiert, das macht Anilin zur noch schwächeren Base.

# 7 Kunststoffe

## Definition 7.1

Um Kunststoffe herzustellen bedient man sich verschiedener Reaktionen. Allgemein werden dabei aus vielen Monomeren größere Polymere hergestellt. Je nach Monomer und Reaktionstyp unterscheiden sich diese im Aufbau und somit auch in ihren Eigenschaften.

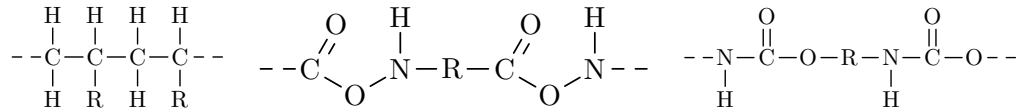
## 7.1 Einordnung

### Definition 7.2

Kunststoffe werden unter anderem nach ihrem Verhalten beim **Erwärmen** eingeordnet.

Man unterscheidet zwischen:

- **Thermoplasten** Sie werden beim Erwärmen *weich*.  
Die *Glasübergangstemperatur* bezeichnet eine Grenze: Überhalb sind die Stoffe verformbar, darunter hart. Bei Erwärmung werden zwischenmolekulare Kräfte gelöst und die Molekülketten sind gegeneinander beweglich.  
Da die Glasübergangstemperatur vom Aufbau der Makromoleküle und damit von der Wahl der Monomere und Reaktionsbedingungen abhängt, kann man gezielt beeinflussen, wie flexibel bzw. hart der Thermoplast in seinem Einsatzgebiet sein soll.  
Thermoplaste bestehen häufig aus langen, (verkneulten) linearen Makromolekülen (eventuell mit Seitenketten) ohne Vernetzung.
- **Duroplasten** behalten ihre Form und Festigkeit beim Erwärmen und verschmoren bei zu hohen Temperaturen.  
Die Kräfte innerhalb des Kunststoffes können bei Wärme nicht überwunden werden, da *Vernetzungen* vorliegen. Um diese zu lösen, müssen Bindungen – und damit der Duroplast selbst – zerstört werden.  
Zu der Gruppe gehören stark *vernetzte* Strukturen.
- **Elastomeren** lassen sich bei ihrer „Einsatztemperatur“ verformen und gehen danach von selbst wieder in ihre ursprüngliche Form über. Bei weiterem Erwärmen verlieren sie die Elastizität (springen nicht wieder zurück) und werden zerstört.



- (a) Ein Polymer aus *Polykondensation* hat einen monotonen Aufbau. Der Rest  $R$  wiederholt sich hier nur jedes 2. C-Atom – ein Monomerteilchen hatte also nur einen Rest. Hier ist ein *Kopf-Schwanz*-Polymerisationsschema gezeigt.
- (b) Eine Gruppe eines Polykondensats – genauer: eines Polyamids. Seine Monomere hatten sowohl eine Amino- als auch eine Carboxylgruppe (Säuregruppe).
- (c) Ein Ausschnitt aus einem Polyurethan: rechts und links des Restes  $R$  sind die Urethangruppen zu finden. Das Gezeigte Monomer verfügte also über eine *Alkohol-* ( $\text{OH}$ ) und eine *Diisocyanatgruppe* ( $\text{N} = \text{C} = \text{O}$ ).

Abbildung 7.1: Ausschnitte aus verschiedenen Kunststoffen

Längere Molekülketten sind sehr schwach miteinander verbunden und liegen verkneult vor. Bei Krafteinwirkung bewegen sich die Ketten gegeneinander und verlieren ihre Verkneulte Form<sup>1</sup>. Bei der maximalen Dehnung halten die Vernetzungen gegen die Kräfte.

Zu der Gruppe gehören lineare Moleküle mit wenigen Quervernetzungen.

## 7.2 Polymerisation

### 7.2.1 Reaktion

#### Definition 7.3

Bei der **Polymerisation** verbinden sich ungesättigte Moleküle; zwei Bindungselektronen je Molekül „verlassen“ die Doppelbindung und stellen stattdessen Atombindungen mit anderen Monomeren dar.

Eine *Polymerisationsreaktion* ist in drei Phasen aufgeteilt:

**Startreaktion** Zuallererst muss ein *Radikal* hergestellt werden. Dies erreicht man bspw. dadurch, dass man ein größeres Molekül so zerlegt, dass daraus zwei (oder mehr) Radikale entstehen, indem eine einfache Atombindung einfach in der Mitte geteilt wird.

<sup>1</sup>Die Ordnung in dem Kunststoff steigt, somit sinkt die *Entropie*. Da sie aber im Allgemeinen *steigen* will / soll / muss, strebt der Kunststoff wieder den ungeordneten, verkneulten Zustand an. (S. Definition 2 (2.) auf S. 77)



Das Radikal wird dann auch als „*Starter*“ bezeichnet. In der Technik wird dazu oft das organische Peroxyd *Dibenzoylperoxyd* verwendet.

#### Definition 7.4

Ein **Radikal** ist ein Teilchen mit einer Elektronenwolke, die nur von einem Elektron besetzt ist. Man bezeichnet dieses Elektron auch als „**ungepaartes Elektron**“.

**Kettenreaktion** Hierbei verknüpfen sich die einzelnen Monomere zu langen Ketten. Dies geschieht dadurch, dass ein Radikal zu einem Monomer gelangt. Dort reagiert das ungepaarte Elektron mit einem der  $\pi$ -Elektronen<sup>2</sup> aus der Doppelbindung und stellt eine Atombindung her. Das zweite  $\pi$ -Elektron der Doppelbindung wird somit selbst zum *ungepaarten* Elektron. Somit hat sich an das Monomer ein Radikal angelagert, wodurch es selbst kein Radikal mehr ist, dafür ist das neu entstandene, größere Molekül ebenfalls ein Radikal.

Dieses Radikal kann nun logischerweise weitere Doppelbindungen öffnen und Bindungen mit ihnen eingehen, um so immer größere Moleküle – längere Ketten – zu bilden. Es kann aber auch sein, dass das Radikal eine Bindung mit einem Wasserstoff<sup>3</sup> einer anderen Kette eingeht. An dieser Stelle fehlt letzterer Kette nun das Wasserstoff und es bleibt hier ein ungepaartes Elektron: Es entsteht also wieder ein neues Radikal. Diesen (seltenen) Vorgang bezeichnet man als *Kettenübertragung*. Er stellt eine Möglichkeit dar, dass die Polymere nicht bloß linear langgestreckt sind.

**Kettenabbruch** Hierbei wird verhindert, dass die Ketten noch weiter wachsen. Es gibt verschiedene Möglichkeiten:

- **Rekombination** Zwei Radikale stoßen mit den ungebundenen Elektronen aneinander und diese bilden eine Atombindung. Somit hängen die beiden ehemaligen Radikale nun als noch größeres Polymer zusammen.
- **Disproportionierung** Ein Radikal holt sich ein Wasserstoff von einem C-Atom *neben* einem C-Atom mit ungebundenem Elektron. Das alte ungebundene Elektron und das durch diese Aktion entstandene gehen eine Bindung ein und machen die Bindung zwischen den beiden besprochenen C-Atomen zu einer Doppelbindung.
- **Einfangen der Radikale** Es werden *Radikalfänger* zugegeben, die die Radikale „einfangen“.

### 7.2.2 Struktur

Verwendet man Moleküle mit nur einer Doppelbindung, die ausschließlich eine Polymerisationsreaktion durchführen, so erhält man lange Polymere, deren Aufbau sich periodisch wiederholt – skizziert in Abb. 7.1(a) auf S. 48.

<sup>2</sup>S. 6.2 auf S. 42

<sup>3</sup>Es wird ein *komplettes Wasserstoff*, nicht nur ein Proton abgegeben – also keine Protolyse.

**Definition 7.5**

Bei der Polymerisation von **Dienen** entstehen ungesättigte Polymere, die wieder durch Polymerisationsreaktionen weiter **quervernetzt** werden können.

**Diene** Verfügt das Monomer nicht nur über eine sondern über *zwei* Doppelbindungen, die voneinander durch eine einfache Atombindung getrennt sind, so entsteht in einer Polymerisationsreaktion zuerst ein ungesättigtes Polymer. Kommt ein Radikal zu einer der beiden Doppelbindungen, so geht eines der  $\pi$ -Elektronen eine Bindung mit dem Radikal ein. Das andere  $\pi$ -Elektron der Bindung geht dagegen mit einem  $\pi$ -Elektron der nächsten Doppelbindung eine Bindung ein. Dadurch entsteht aus diesen beiden  $\pi$ -Elektronen und der Atombindung zwischend den Doppelbindungen eine neue Doppelbindung (dort wo früher nur die Atombindung war). Dort wo die zweite, alte Doppelbindung zerstört wurde, liegt nun wieder ein ungepaartes Elektron vor, wodurch sich wieder ein Radikal gebildet hat.

Dadurch dass die Polymere nun ebenfalls ungesättigt sind, kann man sie *Quervernetzen*. Das bedeutet, dass man andere Monomere mit Doppelbindung mit Startern zu dem Polymer hinzugibt. Diese reagieren nun in Polymerisationsreaktionen mit den Längen Polymeren aus den Dienen und es bildet sich eine Art *Netzstruktur*.

**Vulkanisierung** Bei der *Vulkansierung* wird zu Kautschuk-Polymeren aus Isopren<sup>4</sup> Schwefel unter Erwärmung zugegeben. Der Schwefel bildet *Disulfidbrücken* (R-S-S-R) zwischen den einzelnen langen Molekülen und es entsteht elastischer *Gummi*. Diese Reaktion ist nicht charakteristisch für Ungesättigte Polymere.

**7.2.3 Technisches Verfahren**

Bei der Herstellung eines Polymers durch Polymerisation wird eine gigantische Wärmemenge frei. Diese zu kontrollieren ist unerlässlich, will man Kunststoffe guter Qualität erzeugen, weil Hitze die Produkte schädigen kann und zu unerwünschter Blasenbildung führen kann. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, ist, die Reaktion in einem Lösungsmittel stattfinden (*„Lösungsmittel-Polymerisation,,“*) zu lassen. Das Lösungsmittel kann die Reaktionswärme dann relativ problemlos aufnehmen.

Um das Produkt, welches nach der Reaktion noch in Lösungsmittel vorliegt, nutzen zu können, kann man entweder die Reaktion so ablaufen lassen, dass das Produkt ausfällt (*„Fällungs-Polymerisation,,“*) – sich am Boden sammelt und nur noch abgesaugt werden muss. Eine interessante Lösung dafür ist die *„Suspensions-Polymerisation,,“*, bei der die Monomere in Suspension<sup>5</sup> vorliegen und die Polymerisation am Rande der Monomertröpfchen stattfindet, welche dann als kleine, tropfenförmige Polymerisationsprodukte abfallen. Die andere, pragmatischere Lösung ist, dass man das Polymer einfach in Lösungsmittel verkauft.

<sup>4</sup>2-Methyl-1,3-Butadien

<sup>5</sup>in kleinen, voneinander getrennten, Tröpfchen in einem Lösungsmittel

Die Reaktionswärme kann man aber auch gezielt durch Wärmetauscher oder Kühlrohre abführen. Dann kann man die Polymerisation in einem großen Behälter durchführen („*Block-Polymerisation*“).

## 7.3 Polykondensation

### 7.3.1 Reaktion

#### Definition 7.6

Bei der **Polykondensation** entstehen aus Monomeren größere Polymere unter Abspaltung eines kleinen Teilchens (meist Wasser). Die Monomere sind dann bspw. durch Ester oder Amidgruppen verbunden.

Ein Monomer muss für die Polykondensation über *zwei* Funktionelle Gruppen verfügen, denen es möglich ist, mit anderen Funktionellen Gruppen Verbindungen einzugehen<sup>6</sup>. Dabei kann es entweder zweimal die gleiche besitzen – dann braucht das zweite Monomer ebenfalls (mindestens) zwei gleiche bindungsfähige Gruppen – oder es reicht eine Sorte von Monomeren mit zwei verschiedenen Gruppen, die theoretisch Bindungen miteinander eingehen könnten.

Bei der Reaktion bilden zwei Monomere ein größeres Molekül. Dieses hat jedoch wieder an beiden Enden Gruppen, die Bindungen eingehen können und somit können sie mit weiteren Monomeren oder Polymeren reagieren.

Die beiden wichtigsten Polykondensationen sind:

- **Polyester-Bildung** Aus einer Carboxylgruppe ( $R_1 - \text{COOH}$ ) und einer Hydroxygruppe ( $R_2 - \text{OH}$ ) bildet sich unter Abspaltung von Wasser eine *Estergruppe* ( $R_1 - \text{COO} - R_2$ ). Der Vorgang heißt deshalb auch „Veresterung“.
- **Polyamid-Bildung** Aus einer Carboxylgruppe ( $R_1 - \text{COOH}$ ) und einer Aminogruppe ( $R_2 - \text{NH}_2$ ) bildet sich unter Abspaltung von Wasser eine *Amidgruppe* ( $R_1 - \text{CO} - \text{NH} - R_2$ ),<sup>7</sup> skizziert in Abb. 7.1(b) auf S. 48.

### 7.3.2 Struktur

Bei der Polykondensation reagieren anfangs viele Monomere miteinander und bilden so viele kleine Ketten. Erst später reagieren dann die kleinen Ketten zu größeren und diese wieder zu größeren etc. Umfassende Vernetzung kann deshalb erst im Laufe der Reaktion geschehen.

<sup>6</sup>und dabei Teilchen abzuspalten

<sup>7</sup>S. Definition 4.3 auf S. 32

**Vernetzung** Eine Polykondensation gelingt auch mit Monomeren, die mehr als nur zwei funktionelle, bindungsfähige Gruppen haben. Hat eine oder beide Monomersorten drei oder mehr Gruppen, so ergibt sich für das Polymer eine stark vernetzte, dreidimensionale Struktur.

Eine Vernetzung kann man auch dadurch erreichen, dass man Monomere für die Polykondensation verwendet, die noch über eine Doppelbindung verfügen. Ist daraus ein längeres Polymer entstanden, stoppt man die Polykondensationsreaktion und gibt weitere ungesättigte Monomere (neben Startern) hinzu. Diese führen dann eine *Polymerisationsreaktion*<sup>8</sup> durch und beziehen dabei die Doppelbindungen der Polykondensate mit ein. Über die Zugabe von Edukten für die Polymerisation ist es möglich, zu steuern, wie viele Quervernetzungen man haben möchte, bzw. wie lang diese sind.<sup>9</sup>

## 7.4 Phenoplaste und Aminoplaste

### Definition 7.7

Die Monomere von **Phenoplasten** sind Derivate (S. Kap. 6.6 auf S. 45) des Benzols, die durch elektrophile Reaktionen verknüpft werden.

Die Monomere von **Aminoplasten** haben Aminogruppen (S. Kap. A.2 auf S. 83), die durch Kondensation verknüpft werden.

**Phenoplaste** In Abb. 7.2 auf S. 53 ist die Reaktion von zwei *Phenolen* mit *Methanal*<sup>10</sup> skizziert. Die eingezeichneten Wasserstoffe des Phenols lagern sich an den Sauerstoff des Methanals an und diese bilden Wasser. Der  $CH_2$ -„Rest“, des Methanals stellt dann die Bindung zwischen den beiden Phenolen her.

Interessant ist dabei, dass das Phenol *fünf* Wasserstoffe hat, die sich grundsätzlich für eine solche Verknüpfung eignen. auf diese Art kann also eine sehr hohe Verknüpfungsrate erzielt werden.

**Aminoplaste** Bei den Aminoplasten verhält es sich ähnlich wie bei den Phenoplasten: Eines der beiden Monomere verfügt über (mindestens) zwei Aminogruppen, das andere Monomer ist wieder das Methanal. Die Verknüpfung zweier Monomere geschieht nun so, dass sich je ein Wasserstoff einer Aminogruppe an den Sauerstoff des Methanals anlagert. Der  $CH_2$ -„Rest“, des Methanals stellt nun wieder die Bindung her.

Phenoplaste und Aminoplaste haben also gemein, dass sich eine  $-CH_2-$ -Gruppe regelmäßig wiederholt und dass diese für die Bindung zwischen den einzelnen Monomeren verantwortlich ist.

<sup>8</sup>S. Kap. 7.2.1 auf S. 48.

<sup>9</sup>Je zahlreicher die Quervernetzungen sind, desto stabiler ist das endgültige Polymer. Sorgt man nun für eine weitmaschige Vernetzung, so kann das entstehende Produkt ein Elastomer sein; bei engmaschiger Vernetzung wird es sich eher um einen Duroplasten handeln.

<sup>10</sup>Formaldehyd

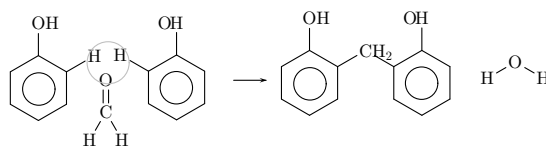


Abbildung 7.2: Reaktion von zwei *Phenolen* mit *Methanal*. Es entsteht auf diese Weise ein Phenoplast.

## 7.5 Polyaddition

### Definition 7.8

Bei der **Polyaddition** entstehen aus Monomeren größere Polymere ohne eine Abspaltung von Teilchen.

Wichtigste Vertreter sind die *Polyurethane*. Dabei reagieren ein *Diol* ( $HO - R_1 - OH$ ) und ein *Diisocyanat*<sup>11</sup> ( $O = C = N - R_2 - N = C = O$ ) bzw. Monomere einer Monomerart mit beiden funktionellen Gruppen miteinander. Zwischen den Monomeren bilden sich *Urethangruppen* wie in Abb. 7.1(c) auf S. 48 gezeigt.

**Vernetzung** Polyaddukte vernetzen sich auf die gleiche Art wie Polykondesate: Wenn ein Monomer über zwei bindungsfähige Gruppen verfügt können sich dreidimensionale Netze bilden.

**Schaumbildung** Auch wenn Desmodur und Desmophren – die “Zutaten,” für ein Polyurethan – beide flüssig sind, reagieren sie zu einem Schaum. Wasser aus der Luft geht dabei eine Nebenreaktion mit der Isocyanatgruppe ein: Das  $C^{\delta+}$ -Atom der Isocyanatgruppe lagert sich das  $O^{\delta-}$  des Wassers an und es bildet sich  $CO_2$ . Die Wasserstoffe des Wassers gehen zum Stickstoff der Isocyanatgruppe und bilden dort eine Aminogruppe  $NH_2$ .

## 7.6 Allgemeines zur Struktur von Polymeren

**Schemata** Sobald das Monomer bei der Polymerisation auf den Seiten vor und hinter der Doppelbindung verschiedene Gruppen (hier als A und B bezeichnet) sitzen hat, ist es möglich, dass die Monomerbausteine im Polymer sich auf eine bestimmte Art hintereinander anordnen – es muss aber keinem der Schemas folgen, sondern kann auch einfach zufällig angeordnet sein. Diese Erscheinung ist nicht auf Polymerisationsreaktionen beschränkt, sondern kann auch vorkommen, wenn die Monomere bei einer Polykondensation oder Polyaddition zwei gleiche funktionelle Gruppen tragen; dann können spezielle Reste näher bei der einen, als bei der anderen funktionellen Gruppe sein.

<sup>11</sup>S. A.2 auf S. 83

Beim *Kopf-Kopf*-Schema liegen im Polymer -A-A-B-B-A-A-B-B- vor: Gleichartige Gruppen liegen nahe aneinander. Möglich ist auch ein *Kopf-Schwanz*-Schema, bei dem im Polymer -A-B-A-B-A-B- die Gruppen abwechselnd voneinander vorliegen. Polymerisationen folgen dabei oft dem *Kopf-Schwanz*-Schema.

**Orientierung der Reste** Es kann auch eine Rolle spielen, in welche *Richtung* die einzelnen Reste der Monomerbausteine im Polymer zueinander haben. Weisen sie alle in die selbe Richtung, so spricht man von einem *isotaktischen* Aufbau, während man von einem *syntaktischen* Aufbau spricht, wenn die Gruppen abwechselnd auf verschiedenen Seiten liegen. Trifft keine solche Regelmäßigkeit zu, so spricht man von *ataktisch* gebauten Makromolekülen.

**Copolymer** Ein Polymer muss nicht aus einer einzigen Sorte von Monomeren hergestellt sein. Bei einem Polymer aus mehreren verschiedenen Monomeren spricht man von einem *Copolymer*. Man unterscheidet dabei *statistische Polymere*, bei denen die Reihenfolge der verschiedenen Monomere im Polymer rein zufällig ist, *alternierende Polymere*, bei denen sich die einzelnen Monomere im Polymer regelmäßig abwechseln und *Blockpolymere*, bei denen die unterschiedlichen Monomere im Polymer Blöcke aus gleichartigen Monomeren bilden.

## 7.7 Verarbeitung

**Thermoplaste** Thermoplaste haben den Vorteil, dass man sie zur Verformung erwärmen kann. So kann man sie als Granulat etc. erzeugen und dann vor der Verarbeitung wieder aufschmelzen und den flüssigen Kunststoff verarbeiten.

**Zusätze** Oft werden noch Stoffe dazugegeben wie

- **Weichmacher** lösen den Kunststoff teilw. an
- **Füllstoffe** verbessern mechanische Eigenschaften (Holzschnitzel, Papier, Faserstoffe)
- **Aufschäummittel**

Wichtig ist beim Verarbeiten von Thermoplasten zu *Fasern*, dass diese *verstreckt* werden. Dazu werden sie einfach entlang ihrer Länge gedehnt. Dabei ordnen sich die einzelnen Polymerfäden aneinander an und entkneulen sich. So wird die Festigkeit gesteigert.

**Textilfasern** Textilfasern werden erzeugt durch

- **Schmelzspinnen** wobei ein Polymer eingeschmolzen, durch Düsen gepresst und abgekühlt wird

- **Nassspinnen** dabei sind die Polymere vor und während des Spinnvorgangs in einer Düse in einem Lösungsmittel gelöst. Die fertige Faser, immernoch im Lösungsmittel, wird in ein *Fällbad* gegeben, wo das Lösungsmittel entzogen wird.
- **Trockenspinnen** Dabei wird das Polymer-Lösungsmittel-Gemisch im Gegensatz zum Nassspinnverfahren durch einen warmen Luftstrom vom Lösungsmittel befreit, da dieses verdampft.

**Extrudieren und Spritzgießen** Beim *Extrudieren* wird kontinuierlich geschmolzenes Polymer durch Spritzdüsen gepresst, beim Spritzgießen ist der Polymerfluss nicht kontinuierlich; das Polymer wird eingespritzt und dann gepresst, ohne dass weiteres Polymer zugeführt wird.

**Duroplaste** Duroplaste dagegen sind, nachdem sie einmal in einer Form hergestellt und fertig reagiert sind, nur noch "*spahnhebend*„ – also subtraktiv (durch Abtragung) – zu bearbeitend. Man stellt deshalb auch manchmal sog. "*Halbzeuge*„ her, wobei deren Aushärten dann in der endgültigen Form stattfindet.

**Lacke** Bei Lacken unterscheidet man zwischen

- **Reaktionslacken** , die als Monomere in Lösung vorliegen und dann beim Auftragen nach der Verdampfung des Lösungsmittels Polymerisations-, Polykondensationsreaktionen etc. eingehen und ein Polymer bilden
- **Polymerisationslacke** bei denen längere, ungesättigte Polymere in Lösung vorliegen, die dann weiter quervernetzt werden
- **DD-Lacke** in denen Isocyanat und Polyalkohole oder Polyether mit freien *OH*-Gruppen vorliegen und Polyadditionsreaktionen eingehen

Lacken ist allgemein neben dem Bindemittel (s.o.) und dem Lösungsmittel (s.o.) oft noch ein Farbmittel zugesetzt, der die Lacke optisch ansprechender bzw. interessanter machen soll.

## 7.8 Recycling

Man unterscheidet zwischen verschiedenen Formen des Recycling – je nachdem, welche Kunststoffart (S. Kap 7.1 auf S. 47) recycelt werden soll.

Gemeinsam haben die Verfahren, dass die Kunststoffteile nach ihrer Kunststoffart sortiert werden müssen. Dazu werden sie nach einem groben Vorsortieren geschreddert und man macht sich verschiedene Eigenschaften der Kunststoffe zunutze, um sie voneinander zu unterscheiden und zu trennen.<sup>12</sup>

<sup>12</sup>Mögliche Eigenschaften: *Gewicht* (Schwimmeigenschaften, Trennung durch Luftstrom), *Elektrische Leitfähigkeit*, *Aussehen* (Infrarotabsorption, -durchlässigkeit, Farben etc)

- **Werkstoffrecycling** Es geht darum, den Werkstoff, aus dem ein Produkt hergestellt ist, wieder zurückzugewinnen. Dazu wird der geschredderte Kunststoff eingeschmolzen und draus wird wieder neues Granulat erzeugt. Problematisch an dem Verfahren ist lediglich, dass es nicht beliebig oft mit dem selben Grundstoff durchführbar ist<sup>13</sup> und dass man die so entstandenen Produkte nicht für hygienische Verpackungen etc. einsetzen kann.  
Logischerweise funktioniert dieses Verfahren nur bei *Thermoplasten*, weil andere Stoffe sich vorm Schmelzen zersetzen würden.
- **Rohstoff-Recycling** Dabei wird versucht, die Rohstoffe – also Monomere – des Kunststoffes wieder zu erhalten. Dazu verwendet man verschiedene Verfahren:
  - *Salvolyse* ist die Umkehrung der Polykondensation
  - *Pyrolyse* ist die Erhitzung unter Luftabschluss – dabei entstehen Bruchstücke (gesättigt und ungesättigt) des Polymers.
  - *Hydrierung* sie findet bei unter 500°C und unter 400 hPa Druck statt. Dabei entsteht ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen
  - *Synthesegaserzeugung* dabei wird der Kunststoff mit Sauerstoff  $O_2$  und Wasserdampf  $H_2O_{(g)}$  erhitzt und es bildet sich  $CO$  und  $H_2$
  - *Hochofenverfahren* dabei werden die Kunststoffabfälle verwendet, um Eisenoxide zu reduzieren.
- **Energiegewinnung** Hierbei wird schlicht und einfach die chemische Energie aus den Kunststoffen weiter genutzt: Sie werden verheizt. Eine Variante ist, die Kunststoffe unter Luftabschluss zu erhitzen: Hieraus entsteht (nicht immer) ein brennwerthaltiges Gas, welches man weiterverheizen kann.
- **Partikelrecycling** Dieses Verfahren wird oft für Duroplaste eingesetzt: Die Kunststoffabfälle werden zerkleinert und mit neuen Bindestoffen versehen, mit denen sie wieder in Form gebracht werden können.

---

<sup>13</sup>Die Qualität des Werkstoffes sinkt ab, weil durch das Erhitzen die Polymere geschädigt werden.



# 8 Elektrochemie

## 8.1 RedOxReaktionen

### Definition 8.1

Eine **RedOxReaktion** ist eine Reaktion, bei der Elektronen von einem Stoff auf einen anderen übertragen werden. Der Stoff, der Elektronen abgibt, wird dabei oxidiert und reduziert seinen korrespondierenden RedOxPartner, weswegen man ersteren als Reduktionsmittel bezeichnet, letzteren als Oxidationsmittel.

Das **RedOxPotential** eines Stoffes ist ein Maß dafür, wie stark der Stoff dazu tendiert, Elektronen abzugeben.

Verschiedene Stoffe geben ihre Elektronen unterschiedlich leicht bzw. gerne ab und ihre oxidierten Formen nehmen andere Elektronen entsprechend unterschiedlich gerne auf. Das *RedOxPotential* eines Stoffes ist ein Maß dafür, wie stark der Stoff dazu tendiert, Elektronen abzugeben: Je niedriger (negativer) das Potential, desto leichter lässt der Stoff sich oxidieren, entsprechend schwierig ist es aber, ihn wieder zu reduzieren. Je negativer also das Potential, desto stärker „weist“ der Stoff  $e^-$  „zurück“ und desto schwieriger ist es, ihm  $e^-$  „aufzuzwingen“.

Theoretisch findet man dieses Potential als Spannung an der Phasengrenze<sup>1</sup>, wenn man ein Element in einen Elektrolyt taucht. Das Potential eines Stoffes wird in  $V$  (Volt) angegeben, sein Formelzeichen ist  $E$ .

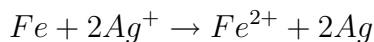
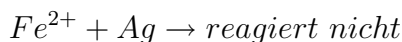
## 8.2 Potential und Potentialreihe

Man kann Stoffe mit deren Potentialen tabellarisch erfassen und erhält so durch Sortieren nach absteigendem Potential eine *RedOx-Reihe*. Treffen zwei Teilchen<sup>2</sup> aufeinander, so kann man durch Überprüfung der Potentiale der beiden Materialien testen, wie bzw. ob sie eine RedOxReaktion eingehen. Im Prinzip konkurrieren die oxidierten Formen der Stoffe um Elektronen. Der Stoff mit dem *positiveren* Potential hat eine stärkere Affinität zu den Elektronen und kann sie deswegen besser an sich binden. Treffen also bspw. ein  $Fe^{2+}$  und zwei  $Ag$  Teilchen aufeinander, so konkurrieren  $Fe^{2+}$  und  $2Ag^+$  um  $2e^-$ . Da  $Ag$  das positivere Potential hat, verbleiben die Elektronen bei ihm. Entsprechend können

<sup>1</sup>Am Übergang von einer *Phase* zur nächsten – also bspw. zwischen einem Feststoff und einer Lösung (Flüssigkeit).

<sup>2</sup>bspw. ein Metallion und ein Metallatom eines anderen Metalles

aber  $2Ag^+$  Teilchen ein  $Fe$  oxidieren; die  $Ag^+$  können  $e^-$  besser binden und nehmen sie sich von den  $Fe$ .



Man kann das Potential eines Stoffes auch noch anders deuten: Es handelt sich dabei um die Energie, die bei dem Lösungsvorgang eines Stoffes in wässriger Lösung frei wird bzw. gebraucht wird. Nach den Regeln des *Satz von HESS* (S. Kap. 9.3 auf S. 75) kann man das Redoxpotential über verschiedene Zwischenreaktionen zusammensetzen – dem Ionisieren des Stoffes, der Lösung des Stoffes etc.

Demnach gibt ein Stoff mit negativem Potential Energie ab, wenn er in eine wässrige Lösung übergeht und dabei Elektronen abgibt und nimmt entsprechend Energie auf, wenn er ein positives Potential hat. Nach dieser Interpretation ist es auch verständlich, warum edele Metalle (mit positivem Potential) in Wasser deutlich weniger in Lösung gehen – der Vorgang benötigt Energie.

## 8.3 Oxidationszahlen

### Definition 8.2

*Man erkennt eine Redox-Reaktion auch an einer Änderung der **Oxidationszahlen** der beteiligten Stoffe.*

*Erhöht sich die Redox-Zahl eines Stoffes bzw. eines Atoms, so wird der Stoff oxidiert, entsprechend wird er reduziert, wenn sich seine Oxidationszahl erniedrigt. Diese Änderung der Oxidationszahlen ist sogar eine Definition des Oxidations- bzw. Reduktionsvorgangs.*

Die Oxidationszahl jedes einzelnen Atoms in einem Molekül repräsentiert eine Modellvorstellung, darnach man die Elektronen einer Bindung immer *komplett* dem Atom zuspricht, welches „mehr Anspruch“ auf die Bindung hat; bei einer polaren Bindung bekommt das elektronegravitere Atom die Elektronen der Bindung zugesprochen. Die Anzahl der Elektronen, die ein Atom nach dieser Rechnung mehr hat als es eigentlich im PSE<sup>3</sup> zugesprochen bekommt, stellt die Oxidationszahl dar. Weil Elektronen negative Ladungen tragen, wird die Oxidationszahl noch negativ gemacht.

Man kann sich also vorstellen, dass in einem Molekül jede polare Atombindung zum Ion wurde und jedes Atom somit als Ion vorliegt. Diese gedachte Atomladung – bzw. Ionenladung – gilt dann als Oxidationszahl. Die Oxidationszahl wird immer mit *römischen Zahlen* angegeben.

Für die Aufstellung der Oxidationszahlen gibt es eine Reihe von Regeln, die strikt nacheinander abgearbeitet werden müssen. Gewissermaßen als Prämisse gilt, dass die

---

<sup>3</sup>Periodensystem der Elemente

Summe der Oxidationszahlen in einem Molekül der Ladung des Moleküls entsprechen muss. Bei einem einzelnen Atom ist also die Ionenladung gleich der Oxidationszahl. Bei organischen Molekülen muss man darüber hinaus die Strukturformel berücksichtigen. Dazu teilt man das Molekül zwischen jedem C-Atom – es wird immer ein C-Atom mit den daran hängenden nicht-C-Gruppen betrachtet – und definitionsgemäß wird die Summe der Oxidationszahlen dieser Gruppe als 0 angenommen. Ansonsten gilt:

1. Metalle haben immer positive Oxidationszahlen
2. Fluor hat immer die Oxidationszahl  $-I$
3. Wasserstoff hat die Oxidationszahl  $I$
4. Sauerstoff hat die Oxidationszahl  $-II$
5. Halogene haben in Halogeniden die Oxidationszahl  $-I$

## 8.4 Galvanische Zelle

### Definition 8.3

Eine **Galvanische Zelle** besteht aus zwei (galvanischen) Halbelementen, zwischen denen eine leitende Verbindung besteht über die ein Strom fließt und bei der Ionen von einem Halbelement ins andere Wandern können.

Ein **Halbelement** besteht aus einem korrespondierenden RedOxPaar – also der reduzierten und der oxidierten Form eines Stoffes.

### 8.4.1 Halbelement

Grundlage für die Galvanische Zelle ist die Redoxreaktion (Kap. 8.1). Gibt man einen Metallstab ( $A$ ) in Wasser, so werden sich stets Teile von ihm als Ionen ( $A^+$ ) im Wasser lösen. Sie geben dazu Elektronen ( $e^-$ ) ab, die in dem Metallstab verbleiben. Ebenso nehmen aber auch  $A^+$ -Ionen Elektronen aus dem Metall auf und scheiden sich wieder als Atom  $A$  am Stab ab. Es stellt sich nach und nach ein Gleichgewicht ein zwischen dem Lösen der Teilchen und dem Abscheiden der Ionen ein:



Für einen Metallstab aus  $B$  stellt sich ein entsprechendes, anderes Gleichgewicht ein



Das Bestreben der Teilchen, als Ionen in Lösung zu gehen wird dabei als *Lösungsdruck* bezeichnet, umgekehrt das Bestreben, wieder zum Feststoff zu werden als *Abscheidungsdruck*. Bei Metallen mit niedrigem (negativen) Potential  $E$  gehen mehr Ionen in Lösung

über als bei Metallen mit höherem Potential. Bei Letzteren ist das Bestreben, Ionen zu bilden ja kleiner. Je negativer das Potential eines Stoffes  $A$  ist, desto mehr Elektronen finden sich in dem Stab.

Man kann sagen, dass die Lösung eines Metallatoms energieaufwändig ist (bei positivem Potential  $E$  – s. 8.2 auf S. 57). Diese aufgewandte Energie liegt nun in der „Freiheit“ der Ionen in der Lösung vor. Je negativer das Potential eines Stoffes ist, desto mehr Ionen werden gebildet und dementsprechend höher ist die Energie, die in der „Freiheit“ der Ionen „gebunden“ ist.

### 8.4.2 Galvanische Zelle aus zwei Halbelementen

#### Definition 8.4

Die **Anode** ist in der Chemie definiert als derjenige Pol, an dem die Oxidationsreaktion stattfindet, an der **Kathode** findet entsprechen die Reduktion statt.

**Anionen** sind negativ geladene Ionen, **Kationen** sind positiv geladen.

Verbindet man nun zwei Halbelemente unterschiedlicher Metalle, so sind in beiden unterschiedlich viele Elektronen, also eine *Ladungsdifferenz*. Da die Natur stets bestrebt ist, eine solche auszugleichen, fließen nun Elektronen aus der Halbzelle mit vielen Elektronen in die mit wenigen: Es fließt ein *Strom*. Damit dieser Stromfluss anhalten kann, muss die Ladungsverschiebung durch die Wanderung der Elektronen ausgeglichen werden. Dazu setzt man die Halbzellen nebeneinander wobei sie durch ein *Diaphragma* getrennt sind.<sup>4</sup> Dieses lässt Ionen durch, verhindert jedoch, dass sich die Lösungen zu schnell miteinander vermischen.<sup>5</sup> Durch die Bewegung der Ionen in der Lösung wird die wandernde Ladung der Elektronen ausgeglichen: Wandern  $e^-$  nach links, fehlt rechts negative Ladung, deswegen wandern negative Ionen nach rechts bzw. positive nach links.

Gilt  $E_A < E_B$ <sup>6</sup>, so gehen mehr  $A^+$  in Lösung als  $B^+$ . Die Elektrode aus  $A$  enthält somit mehr Elektronen, die bei einer leitenden Verbindung abfließen. Das Gleichgewicht aus Gleichung 8.1 verschiebt sich also nach BRAUN und LE CHATELIER (Kap. 1.3) nach rechts – es werden mehr  $A^+$ -Ionen gebildet, weil auf dieser Seite  $e^-$  frei werden. Entsprechend verschiebt sich das Gleichgewicht aus Gleichung 8.2 nach links in Richtung  $B$ , weil in diese Richtung  $e^-$  verbraucht werden. Diese Gleichgewichtsverschiebung ist so stark, dass man bei einer stromliefernden galvanischen Zelle nicht mehr von Gleichgewichten an den Polen spricht, sondern nur noch von Reaktionen.

Die Halbzelle mit dem negativeren Potential wird so zum  $\ominus$ -Pol und als *Donnator* bezeichnet, die Halbzelle mit dem positiveren Potential zum  $\oplus$ -Pol und als *Akzeptor* bezeichnet.

<sup>4</sup>Man kann auch eine *Ionenbrücke* verwenden – eine Verbindung zwischen den beiden Lösungen, bspw. ein flüssigkeitsgefülltes Rohr, in dem die Ionen wandern können.

<sup>5</sup>Dies ist nötig, weil sonst  $B^+$  direkt an der  $A$ -Elektrode reduziert würde und so kein Strom und keine Spannung entstünde.

<sup>6</sup>Dabei muss man unbedingt beachten, dass man die richtigen Potentiale für die Berechnung verwendet, also die Konzentration der beteiligten Elemente einbezieht (siehe Kap. 8.6).

Die Reaktion läuft so lange, wie noch Ionen (hier  $B^+$ ) am  $\oplus$ -Pol vorhanden sind, die Elektronen aufnehmen können. Damit dieser Vorrat möglichst groß ist, stellt man ein Halbelement deshalb von vorne herein so her, dass ein Material in eine Lösung der eigenen Ionen<sup>7</sup> gegeben wird.

Die Kurzschreibweise für ein Halbelement von  $A$ -Atomen und den korrespondierenden  $A^+$ -Ionen ist



entsprechend für ein Galvanisches Element, bei dem man Halbzellen aus  $A$  und  $B$  kombiniert hat



Man nennt dabei zuerst den Donator, dann den Akzeptor. Ein einfacher Schrägstrich / steht dabei für eine Phasengrenze, wobei ein doppelter Schrägstrich // für ein Diaphragma bzw. eine Ionenbrücke steht.

### 8.4.3 Spannung eines Galvanischen Elements

Die Spannung  $U$  eines Galvanischen Elements ergibt sich aus der Potentialdifferenz zwischen den einzelnen Halbzellen.

Das kommt daher, dass ein Elektron am  $\ominus$ -Pol die Energie  $W_1$  erhält, weil diese beim Abspalten des  $e^-$  und dem Übergang des Ions in die Lösung frei wird ( $E_n = \frac{W_n}{q}$ ). Am  $\oplus$ -Pol benötigt das  $e^-$  die Energie  $W_2$ , um sich an ein Ion zu hängen und um dieses aus der Lösung zu entfernen. Die Energiedifferenz beträgt also pro  $e^-$   $\Delta W = W_1 - W_2$  und somit die Spannung

$$U = \Delta E = \frac{\Delta W_n}{q} = \frac{W_1 - W_2}{q} = \frac{W_1}{q} - \frac{W_2}{q} = E_1 - E_2 \quad (8.3)$$

Da Spannungen aber definitionsgemäß immer positiv zu sein haben, wird die Spannung des Galvanischen Elements folgendermaßen berechnet, damit man immer positive Spannungen bekommt:

$$\begin{aligned} U &= E_{\oplus-Pol} - E_{\ominus-Pol} \\ &= E_{\text{positiveres Potential}} - E_{\text{negativeres Potential}} \end{aligned} \quad (8.4)$$

#### Definition 8.5

Liegen in einer galvanischen Zelle mehrere Stoffe vor, die für die stromliefernde Reaktion in Frage kommen, so wird stets diejenige Reaktion eintreten, bei der die entstehende Spannung maximal ist.

Dies lässt sich mit dem Bestreben der Natur erklären, immer ein Energieminimum anzustreben, also möglichst viel Energie abzugeben.

<sup>7</sup>ein Stab aus Metall  $A$  wird in eine Lösung getaucht, die  $A^+$  enthält

### 8.4.4 Konzentrationselement

Man kann eine Galvansche Zelle auch aus zwei Halbzellen der selben Materialien konstruieren, wobei man lediglich die Ionenkonzentration der beiden Lösungen verändert. Die sich ergebenden Potentiale sind mit der NERNST'schen Gleichung (8.6) zu berechnen.

## 8.5 Standardwasserstoffelektrode

Eine Möglichkeit, das Potential eines Stoffes  $A$  zu bestimmen, ist, seine Halbzelle mit einer *Wasserstoffhalbzelle* zu kombinieren. Die dabei zu messende Spannung ergibt den Wert für das *Standardpotential*  $E^0$ . Dazu muss aber für die beteiligten Stoffe gelten: Konzentration  $c = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ , Druck  $p = 1013 \text{ hPa}$ <sup>8</sup> und Temperatur  $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ .

Eine Wasserstoffelektrode besteht aus einer plattinierten<sup>9</sup> Platinelektrode, die in Salzsäure ( $\text{HCl}$ ,  $c = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ) getaucht ist und von  $\text{H}_{2(g)}$  umspült wird. In Abb. 8.1 auf S. 63 ist eine solche Standardwasserstoffelektrode skizziert.

Es liegen am Platin also  $\text{H}_2$  und  $\text{H}^+$  (aus der Lösung) vor. An der Platinoberfläche (die für diese Reaktion katalytisch wirkt) stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:



Im Prinzip entspricht der Wasserstoff  $\text{H}$  also dem Metall des Halbelements und die  $\text{H}^+$ -Ionen den Metallionen in Lösung und somit ergibt sich an der Platinoberfläche die Halbzelle  $\text{H}/\text{H}^+$ . Das Potential dieser Reaktion wurde standardmäßig mit  $E^0(\text{H}_2/\text{H}^+) = 0\text{V}$  festgelegt. Alle anderen Potentiale werden daran gemessen. So ist auch verständlich, warum manche Potentiale positiv sind und manche negativ: Der Grund ist, dass die Standardwasserstoffhalbzelle mal  $\oplus$ -Pol und mal  $\ominus$ -Pol ist (vgl. Formel 8.4).

Ist die Standardwasserstoffelektrode der *Minuspol* einer Galvanischen Zelle – also die Donatorhalbzelle –, so ist das Potential des Stoffes der zweiten Halbzelle *positiv*. Ist die Standardwasserstoffelektrode der *Pluspol* einer Galvanischen Zelle, dann ist das Potential des anderen Stoffes negativ – diese Metalle werden auch als *unedel* bezeichnet.

## 8.6 Nernst'sche Gleichung

Bisher wurde stets von „Potential“ gesprochen. Die tabellierten Werte stehen aber meistens für die *Standardpotentiale* eines Stoffes. Um aus dem Standardpotential das Potential zu den bestimmten Bedingungen<sup>10</sup> zu bestimmen, dient die NERNST'sche Gleichung:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} V \cdot \lg \left( \frac{c^a(\text{Ox})}{c^b(\text{Red})} \right) \quad (8.6)$$

<sup>8</sup>nur wichtig, wenn Gase beteiligt sind

<sup>9</sup>Platin ist zusätzlich fein darauf verteilt und hat so eine verhältnismäßig große Oberfläche

<sup>10</sup>bspw.  $c \neq 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

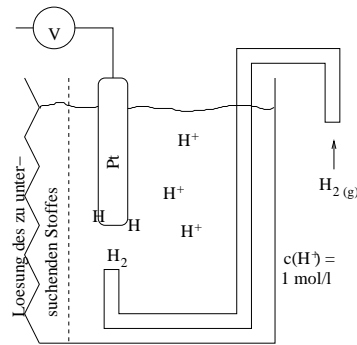


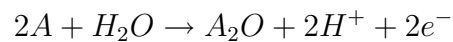
Abbildung 8.1: Skizze einer *Standardwasserstoffelektrode* um das Standardpotential eines anderen Elements zu bestimmen.

Dabei ist  $z$  die Anzahl der Elektronen, die bei der Reduktion bzw. Oxidation übertragen werden,  $c(Ox)$  bezeichnet das Produkt aller Konzentrationen der Teilchen, die in der Reaktionsgleichung auf Seite der oxidierten Form auftauchen und  $c(Red)$  entsprechend das Produkt der Konzentrationen der Stoffe auf der anderen Seite der Reaktionsgleichung. Dabei ist zu beachten, dass die Konzentrationen potentiell werden mit der Anzahl  $a$  bzw.  $b$  der Teilchen auf der entsprechenden Seite der Reaktionsgleichung.

#### Definition 8.6

In wässrigen Lösungen darf man vereinfacht sagen:  $c(H_2O) = c(Feststoff) = c(Gas) = 1 \frac{mol}{l}$

Für die Reaktion (in wässriger Lösung)



gilt für  $c(A) = 10^{-2} \frac{mol}{l}$ ,  $c(A_2O) = 10^{-5} \frac{mol}{l}$  und  $c(H^+) = 2 \cdot 10^{-5} \frac{mol}{l}$ :

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} V \cdot \left( \frac{(10^{-5})^2 \cdot (2 \cdot 10^{-5})^2}{(10^{-2})^2} \right)$$

## 8.7 Korrosion

#### Definition 8.7

Bei **Korrosion** handelt es sich um eine Oxidation von Metallen in flüssiger bzw. feuchter Umgebung, bei der die Eigenschaften des Materials verändert und so die Funktionsfähigkeit eingeschränkt wird.

Folgende verschiedene Arten von Korrosion sind wichtig:

- **Flächenkorrosion** allmähliche gleichmäßige Abtragung einer Oberfläche

- **Hochtemperaturkorrosion** durch Reaktion von Metallen mit heißen Gasen (bes. Sauerstoff; auch Schwefel, Chlor, Schwefelwasserstoff): Oft entstehen korrodierte *Deckschichten*, die das Material schützen.
- **Mulden- / Lochfraß** ungleichmäßige, punktuelle Verteilung auf Material: Teilweises Eindringen in Oberfläche, dort weitere Korrosion. Die Oberfläche sieht meist un-  
verdächtig aus, Risse sind von Schaden zu Schaden möglich.
- **Kontaktkorrosion** Zwei unterschiedliche Metalle, elektrische leitend verbunden, in Elektrolytlösung. Dabei kann ein einziger Stoff in einer Legierung „angegriffen“ werden.
- **Korrosion auf atomarer Ebene** Korrosion einzelner Kristalle in Verbund

Von besonderer Bedeutung ist die Korrosion von Eisen. In sauren Umgebungen wird das Eisen dabei von  $H^+$ -Ionen oxidiert (die selber zu  $H_2$  werden) und in basischen bzw. neutralen Umgebungen wird Eisen von gelöstem  $O_2$  oxidiert (welches selbst mit Wasser zu  $OH^-$  wird).

### 8.7.1 Lokalelement

Bei einem *Lokalelement* grenzt ein edeles Element  $B$  leitend an ein unedeleres ( $A$ ) und eine Lösung mit Teilchen  $C^+$ , die das unedele Material oxidieren können, bedeckt beide Metalle.<sup>11</sup> Aus dem unedelen Metall  $A$  gehen Ionen  $A^+$  in Lösung und belassen ihre Elektronen  $e^-$  im Metall. Sie nehmen allen verfügbaren Platz ein – breiten sich so weit aus wie möglich – und verteilen sich so auch im edeleren Metall  $B$ . An dieses kommen nun Metallionen des edeleren Metalls  $B^+$  und werden reduziert, scheiden sich also als  $B$ -Atome ab. Sobald diese  $B^+$  verbraucht sind – und das geht recht schnell – kommen Ionen  $C^+$  aus der Lösung an das edelere Metall und werden durch die Elektronen des Metalls  $A$  reduziert. Das edelere Metall  $B$  wird selbst nicht oxidiert, weil die  $B^+$ -Teilchen sofort wieder praktisch frei verfügbare  $e^-$  zur Reduktion bekommen können. Somit wirkt das edele Metall gewissermaßen als Leiter für die Elektronen des Stoffes  $A$ .

Die Korrosion wird dadurch trotzdem beschleunigt: Würde die Lösung lediglich am unedelen Element  $A$  direkt „arbeiten“, so würden die entstehenden  $A^+$ -Ionen weitere  $C^+$ -Teilchen abstoßen. Sie könnten das Material  $A$  so weniger leicht erreichen. Durch Bildung des Lokalelements können die  $A^+$  in aller Ruhe am Material selbst entstehen und in Lösung gehen während die  $C^+$ -Teilchen am edeleren  $A$  reduziert werden.

### 8.7.2 Korrosion mit Wässrigen Lösungen

Von besonderer Bedeutung ist die Korrosion von Wasser. In *saurem* Wasser sind  $H^+$ -Ionen vorhanden, die andere Metalle oxidieren können, in *neutraler* bis *basischer* Lösung

---

<sup>11</sup>Praktisch reicht für diese Lösung sogar Luftfeuchte aus.



dagegen bilden sich mit Sauerstoff<sup>12</sup> und Wasser Hydroxidionen



### 8.7.3 Korrosionsschutz

Man unterscheidet zwischen folgenden Arten des Korrosionsschutzes:

- **passiver Schutz** Das zu schützende Metall wird schlicht abgedeckt.
  - **edeleres Metall** Das edele Metall wird selbst weniger stark von Korrosion angegriffen und sorgt dafür, dass kein Sauerstoff an das zu schützende Metall kommt. Das Problem ist hierbei, dass wenn die Schicht aus edelerem Metall zerstört ist, sie wie ein Lokalelement arbeitet und die Korrosion des zu schützenden Materials sogar fördert.
  - **unedeleres Metall** Dieses Metall wird leichter oxidiert als das zu schützende und kann Oxidschichten bilden. Das zu schützende Metall wird also erst angegriffen, wenn das unedlere Metall verbraucht ist. Außerdem können Ionen des zu schützenden Metalls sich mit Elektronen des unedlen Metalls reduzieren.
  - **nichtmetallischer Überzug** aus Lack, Öl, Emaille etc.
- **aktiver Schutz** Eine chemische Reaktion schränkt die Oxidation des zu schützenden Materials ein oder reduziert es wieder.
  - **leitende Verbindung zu unedlerem Metall** Ein unedles Metall wird als „Opferanode“ verwendet. Es gibt Elektronen an das edlere Metall ab damit dieses sich reduzieren kann, sollte es einmal oxidiert werden. Das zu schützende Metall kann erst angegriffen werden, wenn die Opferanode praktisch komplett oxidiert ist.
  - **Kathodischer Schutz** Das zu schützende Metall wird mit dem  $\ominus$ -Pol einer Gleichspannung angeschlossen, bspw. Schrott bildet den  $\oplus$ -Pol. Hierbei liefert also die Spannungsquelle die Elektronen.

## 8.8 Elektrolyse

### Definition 8.8

Unter einer **Elektrolyse** versteht man die Aufspaltung und Trennung eines Stoffes mithilfe elektrischen Stroms.

Am  $\oplus$ -Pol (Anode) findet dann eine Oxidation der Anionen statt, am  $\ominus$ -Pol (Kathode) eine Reduktion.

<sup>12</sup>Sauerstoff  $O_{2(g)}$  aus der Luft löst sich in Wasser  $O_{2aq}$  und steht so für diese Reaktion zur Verfügung

Dazu gibt man zwei Elektroden in eine Lösung (oder Schmelze) des zu zerlegenden Stoffes und legt an diese eine Spannung an. Die positiven Ionen in der Lösung (*Kationen*) wandern daraufhin zum  $\ominus$ -Pol, die negativen Ionen (*Anionen*) wandern zum  $\oplus$ -Pol. An den Elektroden finden dann RedOxReaktionen statt. Man verwendet normalerweise *inerte* Elektroden, also solche, die selbst unverändert aus der Reaktion hervorgehen. Normalerweise dienen dafür Platin- oder Kohleelektroden.

Die negativen Ionen am  $\oplus$ -Pol geben ein  $e^-$  ab, die positiven Ionen am  $\ominus$ -Pol nehmen ein  $e^-$  auf. Liegen in einer Lösung verschiedene negative und positive Ionen vor, so reagieren diejenigen, die am leichtesten dazu gebracht werden können, also die *positiven* Ionen (Kationen) mit dem größten (*positivsten*)<sup>13</sup> Potential und die *negativen* Ionen (Anionen) mit dem kleinsten (*negativsten*)<sup>14</sup> Potential (Vgl. Definition 8.1 aus S. 57). Dabei reicht es jedoch nicht, die Potentiale nur nach den Konzentrationen der Stoffe (nach Kap. 8.6 auf S. 62) zu berechnen, sondern es gilt auch, die Überspannung  $U_U$  (Def. 8.9 aus S. 68) einzurechnen.

Pol	Name des Pols	Ladung des Ions	Name des Ions	Potential
$\oplus$	Anode	$\ominus$	Anion	möglichst niedrig / negativ / wenig positiv
$\ominus$	Kathode	$\oplus$	Kation	möglichst hoch / positiv / wenig negativ

Tabelle 8.1: Elektrolyse: Welche Ionen wo reagieren.

Die Elektrolyse läuft erst dann richtig ab, wenn man die Spannung zwischen den Elektroden gleich oder größer der *Zersetzungsspannung*  $U_Z$  wählt. Sie ergibt sich aus der Differenz der Potentiale der an den Elektroden reagierenden Stoffe:

$$U_Z = E_{Kathode} - E_{Anode} = (E_{N1} + E_{U1}) - (E_{N2} + E_{U2}) \quad (8.8)$$

Wobei sich die Potentiale  $E_{Ni}$  aus der NERNST'schen Gleichung ergeben und die Überspannungen  $U_{Ui}$  aus Listen entnommen.

**Modelle für die Zersetzungsspannung** Um zu erklären, wieso die Zersetzungsspannung mindestens so groß sein muss, wie die Spannung einer galvanischen Zelle aus den zu elektrolysierenden Elementen gibt es zwei Modellvorstellungen.

Nach der ersten betrachtet man eine Elektrolyse als Galvanisches Element, an das von außen zusätzlich eine Spannung  $U_A$  angelegt wird. Diese Spannung kann man als E-Feld im Leiter zwischen den beiden Polen deuten. Die Elektronen, die in einer Galvanischen Zelle der Spannung  $U_G$  vom  $\ominus$ -Pol zum  $\oplus$ -Pol gelangen, tragen jeweils die Energie  $W_e =$

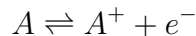
<sup>13</sup>am wenigsten negativen

<sup>14</sup>am wenigsten positiven

$U_G \cdot e$ . Diese transportieren sie (nahezu)<sup>15</sup> vollständig von Pol zu Pol. Durchlaufen sie zusätzlich die Spannung  $U_A$ , so geben sie gewissermaßen die Energie  $W_A = U_A \cdot e$  ab, bzw. diese Energie wird ihnen entzogen, weil die außen angelegte Spannung der Spannung der Galvanischen Zelle entgegen gerichtet ist.<sup>16</sup> Erst wenn die Spannung  $U_A$  so groß ist, wie  $U_G$  ( $U_A = U_G$ ), werden den Elektronen auf ihrem Weg von den Polen alle Energie entzogen und sie bleiben praktisch stehen. Dann fließt in dem Galvanischen Element kein Strom mehr. Wird die angelegte Spannung nun noch erhöht ( $U_A > U_G$ ), so werden die Elektronen im Leiter zwischen den Polen entgegen der Richtung angetrieben, die sie im Galvanischen Element eigentlich von selbst gelaufen wären. Ab dann kann erst die Elektrolyse stattfinden.

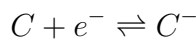
Im zweiten – noch abstrakteren – Modell stellt man sich vor, dass an jede Halbzelle mindestens das Potential angelegt werden muss, das die Halbzelle beim Einstellen des Gleichgewichts von selbst entwickelt: Die Elektronen bekommen bei der Ionisation Energie und sind dank dieser Energie in der Lage, sich gegen ein angelegtes Potential zu „behaupten“. Erst wenn das angelegte Potential mindestens genauso groß ist, wie das Potential der Halbzelle, kann man die Elektronen wieder mit so viel Energie ausstatten, dass sie darauf angewiesen sind, mit den Ionen in Lösung zu rekombinieren und dadurch „überschüssige“ Energie loszuwerden.

Welche Theorie man auch veranschlagen möchte: Läuft eine Reaktion in der Galvanischen Zelle von  $A$ -Atomen zu  $A^+$ -Ionen, so wird sich diese Reaktion umkehren. Lag das Gleichgewicht



in der Galvanischen Zelle noch verstärkt auf der Rechten Seite, so handelte es sich um den  $\ominus$ -Pol der Zelle. Hier wird nun der  $\ominus$ -Pol der Spannungsquelle angelegt und somit Elektronen zugeführt. Nach BRAUN und LE CHATELLIER (S. Kap. 1.3 auf S. 10) verschiebt sich das Gleichgewicht daraufhin nach links, und das Element wird verstärkt gebildet.

In der zu elektrolysierenden Lösung müssen neben den  $A^+$  auch  $C^-$  vorgelegen haben. Lag in der Galvanischen Zelle das Gleichgewicht



stärker auf der Rechten Seite, so handelte es sich hier um den  $\oplus$ -Pol. Bei der Elektrolyse wird hier also der  $\oplus$ -Pol der Gegenspannung angelegt und es werden Elektronen entzogen – nach BRAUN und LE CHATELLIER verschiebt sich das Gleichgewicht nun also nach links und der Stoff  $C$  wird gebildet.

### 8.8.1 Überspannung

<sup>15</sup>vom Widerstand der Leitung sehen wir hier einmal ab

<sup>16</sup>Dort wo beim Galvanischen Element  $e^-$  von selbst „rauskommen“, werden sie von der außen angelegten Spannung „mit Gewalt“ wieder „hineingepresst“.

**Definition 8.9**

Die **Überspannung**  $U_U$  auch **Überpotential**  $E_U$  genannt muss bei der Elektrolyse zusätzlich aufgewandt werden um einen Stoff zu elektrolysieren, weil die Vorgänge an den Elektroden teilweise gehemmt sind (und deswegen erst bei größerer Spannung ablaufen).

Besonders groß ist die Überspannung bei einer Reaktion, bei der Gase entstehen. Sie ist nicht nur von der Art der Reaktion abhängig (also welche Stoffe reagieren), sondern auch von der Beschaffenheit der Elektrode (Material, Oberflächenstruktur) und der Stromdichte (Stromstärke der Elektrolyse pro Fläche Elektrode).

Durch diese Überspannung entstehen bei der Elektrolyse manchmal Stoffe, die man nicht erwartet hat, wenn man die Überspannung nicht einrechnet.

Muss bei einer Reaktion Überspannung berücksichtigt werden<sup>17</sup> und ist die Spannung zwischen den Elektroden noch kleiner als die Zersetzungsspannung, so werden trotzdem schon Ionen reduziert bzw. oxidiert, scheiden sich an den Elektroden ab und sorgen so für einen kleinen, durch die Spannungsquelle fließenden Strom. Die Gase können jedoch noch nicht entweichen, weil ihre Portion noch zu klein ist, einen ausreichenden Druck auszuwirken<sup>18</sup>.

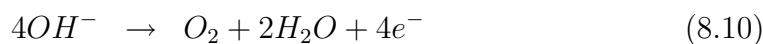
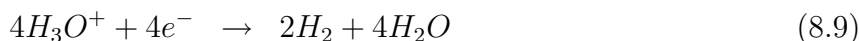
Gleichzeitig entstehen in größerem Maße neue Ionen aus den abgeschiedenen Stoffen; es bildet sich gewissermaßen ein Galvanisches Element aus den abgeschiedenen Stoffen, das eine eigene Spannung aufweist – die *Polarisationsspannung* –, die der Spannung an den Elektroden durch die Spannungsquelle entgegenwirkt. Weil die Konzentration der Gase noch klein ist, ist auch die Differenz der Potentiale (die Polarisationsspannung) klein. Mit steigender angelegter Spannung wird die Polarisationsspannung immer größer.

Irgendwann wird die angelegte Spannung so groß, dass die sich abscheidenden Gasbläschen einen genügend großen Partialdruck aufbauen können, um zu entweichen. Dann sinkt auch die Konzentration an Gas an den Elektroden wieder und somit sinkt die Gegenspannung. Ab jetzt kann Elektrolyse effektiv geschehen.

**8.8.2 Entstehung von Wasserstoff und Sauerstoff**

Bei Elektrolysen entsteht häufig Wasserstoff und Sauerstoff – ohne Berücksichtigung der Überspannung liegt die Zersetzungsspannung für Wasser ( $H_2O$ ) zu  $H_2$  und  $O_2$  bei  $U_Z = 1,23V$ . Sie ist vom pH-Wert der Lösung unabhängig.

Folgende Reaktionen sind dafür verantwortlich (bereits entsprechend ausgeglichen):



Besonders häufig entstehen Wasserstoff bzw. Sauerstoff bei der Elektrolyse von:

<sup>17</sup>Meistens geschieht dies nur bei Elektrolysen, bei denen Gase entstehen.

<sup>18</sup>Die Gasbläschen bräuchten mindestens Atmosphärendruck um als Gasblasen aufzusteigen.

- Sauerstoffsäuren (Säuren, die Sauerstoff enthalten)
- bei Salzen von Sauerstoffsäuren mit Alkali- und Erdalkalimetallen
- Hydroxiden von Alkali- und Erdalkalimetallen

## 8.9 Technische Anwendung

### 8.9.1 Metalleraffination

#### Definition 8.10

*Eine mögliche Anwendung der Elektrolyse ist die **Raffination** von Metallen. Dabei wird versucht, ein Gemisch von Metallen zu trennen und ein bestimmtes Metall in möglichst reiner Form zu erhalten.*

Dazu wird das verunreinigte Material in eine Lösung gegeben und es wird eine schwache positive Spannungsquelle daran angeschlossen. Der negative Pol wird bspw. an eine Kohlelektrode angeschlossen, die ebenfalls in die Lösung gegeben wird. Man muss bei der Auswahl der Lösung darauf achten, dass sie keine Ionen enthält, die auch schon bei der geringen Spannung an der negativen Elektrode reduziert werden – hier soll sich später das reine Metall ansammeln. Idealerweise verwendet man deshalb Lösungen, die Ionen des gesuchten Metalls enthalten.

Durch die kleine, positive Spannung, wird es dem Metallen „erleichtert“, als Ionen in Lösung überzugehen. Dabei werde natürlich zuerst die Metalle in Lösung übergehen, deren Potential am kleinsten (negativsten) ist. Die edeleren Metalle dagegen (mit positiverem, also größerem, Potential) werden sich nicht ionisieren lassen und setzen sich unionisiert als „Schlamm“ am Boden ab.

An dem  $\ominus$ -Pol der Lösung könnten nun nur Ionen reduziert werden, deren Potential positiv genug ist – in Frage hierfür kommt (bei genügend kleiner Spannung) lediglich das gesuchte Material, schließlich sind die Metalle mit positiverem Potential nur zu sehr kleinen Teilen in Lösung gegangen. Die unedeleren, gelösten Ionen dagegen haben zu negative Potentiale – d.h. die angelegte Spannung ist nicht groß genug, um sie wieder zu reduzieren. Damit scheidet sich also nur das gesuchte Metall am  $\ominus$ -Pol ab. Die Spannung, die dabei fließen muss, dient dazu, die Metallionen in die richtige Richtung zu bewegen (dass die Ionen auch am  $\ominus$ -Pol ankommen, um hier reduziert zu werden) und um die Oxidation und Ionisation der Metalle zu erleichtern. Um die Spannung möglichst klein halten zu können, wird in der Technik deshalb auch her lange als mit großen Spannungen gearbeitet.

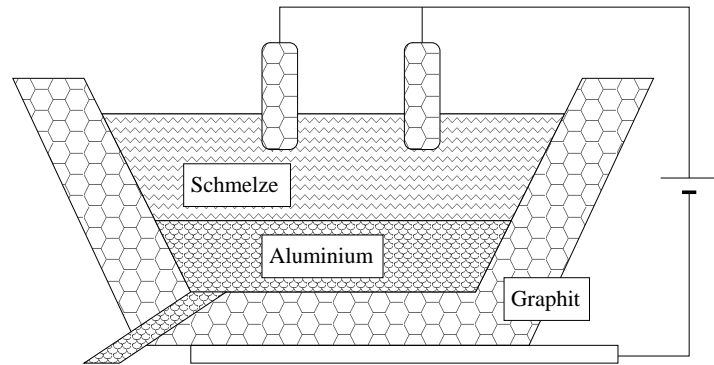


Abbildung 8.2: Skizze zum großtechnischen Herstellungsverfahren von Aluminium aus  $Al_2O_3$  mittels einer *Schmelzflusselektrolyse*.

### 8.9.2 Aluminiumherstellung

Aluminium kommt in der Natur als Bauxit<sup>19</sup>  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ , Tonerde bzw. Korund  $Al_2O_3$ , Feldspat<sup>20</sup>  $Me_2O \cdot 6SiO_2 \cdot Al_2O_3$  und in Tonen  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $H_2O$  vor.

Um richtiges Aluminium zu erhalten, muss man  $Al_2O_3$ , welches mit 50% in Bauxit vertreten ist, mit heißer Natronlauge  $NaOH$  herauslösen. Dieses wird geschmolzen und einem Elektrolyseverfahren unterzogen. Um die Schmelztemperatur von  $2050^\circ C$  abzusenkten, gibt man Kryolit  $Na_3[AlF_6]$  hinzu. Wenn die Konzentration an  $Al_2O_3$  nur noch 18% an der Lösung beträgt, ist die Schmelztemperatur minimal und liegt (bei optimalen Bedingungen) bei  $820^\circ C$ . Mit dieser Schmelze wird eine *Schmelzflusselektrolyse* durchgeführt. Als Kathoden- bzw. Anodenmaterial verwendet man dabei Graphit. Bei den extremen Temperaturen verbrennt (oxidiert) es besonders an der Anode, weil hier die Reaktion  $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$  abläuft und der Sauerstoff so gleich weiterreagieren kann. Somit muss während der Elektrolyse ständig neues Anodenmaterial zugeführt werden. Technisch wird dies umgesetzt, indem man große Graphitblöcke nimmt, und diese ständig absenkt. Sobald unten etwas „wegreagiert“ ist, wird also neues Material nachgeliefert. Das an der Kathode (die als Wanne ausgeführt ist) entstehende  $Al$  ( $Al^{2+} + 3e^- \rightarrow Al$ ) ist schwerer (bzw. dichter) als die Schmelze und sinkt damit ab. Sie wird an der Unterseite der Anlage „abgeschöpft“

Ein solcher Aufbau ist in Abb. 8.2 auf S. 70 dargestellt.

### 8.9.3 Bleiakku

#### Definition 8.11

Beim **Bleiakku** handelt es sich um eine Galvanische Zelle, die an beiden Polen Blei enthält. Beim Laden und Entladen verändert dieses Blei seine Oxidationszahl. Die beiden Elektroden liegen in einer gemeinsamen Schwefelsäurelösung ( $2H^+_{aq}/SO_4^{2-}_{aq}$ ) der Konzentration  $c \approx 20\%$ .

<sup>19</sup>andere „Schreibweise“:  $AlO(OH)$

<sup>20</sup>andere „Schreibweise“:  $Me[AlSi_3O_8]$

Der Bleiakku erreicht eine Spannung von  $U = 2,04V$ , trotzdem wird kein Wasser zerlegt, weil die Überpotentiale (s. Def 8.9 auf S. 68) für Wasserstoff bzw. Sauerstoff dafür zu hoch sind. Erst wenn alle  $Pb^{2+}$ -Ionen verbraucht sind, kann Wasser elektrolysiert werden. Man spricht dann davon, dass der Akku „gast“.

Wird der Akku benutzt, so wird am  $\oplus$ -Pol Blei-IV-oxid reduziert und geht in Ionen über, ebenso wird am  $\ominus$ -Pol festes Blei oxidiert und bildet Ionen. (Diese Vorgänge sind in Tabelle 8.2 auf S. 71 zusammengefasst.) Diese Ionen werden aber sehr schnell von  $SO_4^{2-}$ -aq-Ionen „eingefangen“, die mit  $Pb^{2+}$ -aq-Ionen einen schwerlöslichen Bleisulfatniederschlag bilden:



Das Gleichgewicht dieser Reaktion ist sehr stark auf der rechten Seite. Wird der Bleiakku also entladen, so sinkt die Konzentration an freien  $SO_4^{2-}$ -aq-Ionen.

Wird der Akku wieder geladen, so werden die Bleiionen in der Lösung am  $\ominus$ -Pol reduziert und am  $\oplus$ -Pol weiteroxidiert. Die Konzentration an  $SO_4^{2-}$ -aq-Ionen ändert sich dabei kaum, schließlich gibt es für das schwerlösliche Salz ein *Löslichkeitsprodukt*, mit welchem man das Massenwirkungsgesetz (s. Kap. 1.1 auf S. 9) für Reaktion 8.11 aufstellen kann. Daraus ergibt sich eine praktisch konstante Konzentration an  $SO_4^{2-}$ -aq-Ionen<sup>21</sup>.

Für die Halbzelle  $Pb/Pb^{2+}$  ergibt sich unter den im Akku herrschenden Bedingungen das Potential  $E = 0,36V$ , für die Halbzelle  $PbO_2/Pb^{2+}$  ergibt sich das Potential  $E = 1,68V$ . Da sich die Konzentration der beteiligten Stoffe nur sehr wenig ändert, ergibt sich eine konstante Betriebsspannung.

	<b>Ladevorgang</b>	<b>Entladevorgang</b>
$\oplus$ -Pol	$Pb^{2+} + H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$	$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$
$\ominus$ -Pol	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb_{(s)}$	$Pb_{(s)} \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$

Tabelle 8.2: Vorgänge im Bleiakku beim Laden und Entladen

## 8.9.4 Brennstoffzelle

### Definition 8.12

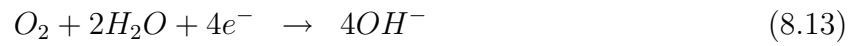
Eine **Brennstoffzelle** ist ein Galvanisches Element  $H_2/H^+//OH^-/O_2$  in welchem chemische Energie ohne Umwege in elektrische umgewandelt wird.

Der Aufbau folgt weitgehend dem einer Standardwasserstoffhalbzelle (s. Abb. 8.1 auf S. 63), nur dass diesmal zwei Halbzellen von Gas umspült werden – einmal von  $O_2$ , die andere von  $H_2$ . Die beiden Elektroden bestehen aus *platinieren* oder mit Palladium

<sup>21</sup>Die Konzentration an Feststoff ändert sich kaum, weil die Konzentration für Feststoffe normalerweise als  $c = 1 \frac{mol}{l}$  festgesetzt ist.

überzogene Nickeldrahtnezen und tauchen in eine Lösung von Kalilauge ( $K(OH)$ ) mit  $c \approx 5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ . Für solch eine Brennstoffzelle ergibt sich eine Spannung von  $U = 1,23V$ .

An den Elektroden findet folgenden folgende Reaktionen statt:



Wobei die Ionen in der Lösung dann Wasser bilden (s. Kap. 2.1 auf S. 13) .



# 9 Energetik

## 9.1 Enthalpie

### Definition 9.1

Ein **System** ist der Ausschnitt aus der stofflichen Welt, der bei einem bestimmten Versuch von Belang ist. Ein geschlossenes System ermöglicht Energie- aber keinen Materieaustausch mit der Umgebung.

### Definition 9.2

Die **Innere Energie** eines Stoffes ergibt sich aus seiner Temperatur und chemischer Energie, ist jedoch unabhängig davon, wo er sich befindet (Lageenergie spielt keine Rolle) und wie er sich bewegt (kinetische Energie spielt keine Rolle).

Jede chemische Reaktion geht mit einer Veränderung der inneren Energie einher.

### Definition 9.3

Als **Enthalpie** bezeichnet man die bei einer Reaktion bei konstantem Druck frei werdende Wärmemenge.

Formelzeichen<sup>1</sup> der Enthalpie:  $H$  bzw.  $H^0$  bei Standardbedingungen („Standardenthalpie“). Einheit:  $\text{kJ}$  bzw. der molaren Enthalpie  $H_m$ :  $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  (in Tabellen etc.). Hinter Reaktionsgleichungen gibt man die Enthalpie nur in  $\text{kJ}$  an – dieser Wert gilt, wenn die Einheit in der Reaktionsgleichung  $1\text{mol}$  ist (die Zahlen vor den Reaktionsteilnehmer gibt die Stoffmenge in  $\text{mol}$  an). Man hat festgelegt, dass sobald bei einer Reaktion Wärme frei wird, die Änderung der Enthalpie  $\Delta H$  negativ ist ( $\Delta H < 0$ ).

Man kann die Enthalpien verschiedener Reaktionen angeben. Entsprechend der Reaktion wird die Enthalpie bezeichnet als *Bildungsenthalpie*  $\Delta_f H$  (wird frei, wenn der Stoff aus seinen Elementen gebildet wird), *Reaktionsenthalpie*  $\Delta_r H$  (wird allgemein bei Reaktionen frei), *Verbrennungsenthalpie*  $\Delta_v H$  (wird bei Verbrennungen mit Sauerstoff frei), etc.

Anstatt der Verbrennungsenthalpie in  $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  bezieht man in der Technik die frei werdende Energie nicht auf eine Stoffmenge, sondern auf Masse, Volumen etc. Sie wird dann als *Brennwert*  $H_s$  in  $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  oder  $\frac{\text{kJ}}{\text{m}^3}$  bezeichnet. Die *technisch nutzbare* Wärme bei einer Verbrennung wird dagegen als *Heizwert*  $H_i$  bezeichnet. Man unterscheidet hierbei zwischen *oberen* und *unterem* Heizwert: Der obere Heizwert ist deshalb größer, weil bei ihm bei der Verbrennung entstehendes Wasser kondensiert und dadurch Energie in Form

<sup>1</sup>Merkhilfe: Enthalpie und **H**

von Wärme abgibt, wohingegen beim unteren Heizwert das Wasser weiterhin gasförmig ist.<sup>2</sup> Die Energie, die ein Organismus aus einer Verbindung durch Verbrennung beziehen kann wird als *physiologischer Brennwert* bezeichnet. Dieser fällt niedriger aus, als der eigentliche Brennwert, weil im Körper Reststoffe gebildet werden, die immer noch Energie enthalten.

Es gibt verschiedene Wege, die Reaktionsenthalpie einer Reaktion zu bestimmen – also die bei der Reaktion benötigte oder frei werdende Wärme. Man kann dies entweder *experimentell* versuchen oder über den *Satz von HESS* (s. Kap. 9.3).

## 9.2 Kalorimeter

### Definition 9.4

Ein **Kalorimeter** ist ein isoliertes Gefäß, in dem chemische Reaktionen ablaufen und die dabei abgegebene Wärme bestimmt werden kann.

Um eine Reaktionenthalpie mithilfe eines Kalorimeters zu berechnen, lässt man die Reaktion in dem Kalorimeter in einem Medium ablaufen, dessen spezifische Wärmekapazität  $c$  bekannt ist. Über die Änderung der Temperatur  $\Delta\vartheta$  in diesem Medium kann man auf die aufgenommene bzw. abgegebene Wärme  $Q$  schließen:

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta\vartheta \quad (9.1)$$

In der Praxis verwendet man in den Kalorimetern häufig Wasser, weil es Wärme sehr gut aufnehmen kann. Kann eine Reaktion nicht in Wasser ablaufen (bspw. eine Verbrennung), so lässt man sie in einem Gefäß im Wasser ablaufen, leitet aber die heißen Abgase so am Wasser vorbei (bspw. durch eine Kupferspule), dass sie einen Großteil ihrer Wärme an das Wasser abgeben – so kommt man noch auf relativ genaue Ergebnisse.

In der Praxis ist es aber auch so, dass das Kalorimeter selbst auch Wärme aufnimmt. Deshalb muss man die Wärmekapazität des Kalorimeters bestimmen. Dazu gibt man Wasser der Masse  $m_1$  und der Temperatur  $T_1$  in das Kalorimeter und wartet, bis es seine Temperatur an die des Wassers angepasst hat. Dann gibt man Wasser der Masse  $m_2$  und der Temperatur  $T_2$  zu. Nun sollte sich die Mischtemperatur  $T_{M,theor} = \frac{m_1 \cdot T_1 + m_2 \cdot T_2}{m_1 + m_2}$  einstellen – tut sie aber nicht. Stattdessen ergibt sich die Mischtemperatur  $T_M$  ( $T_M \neq T_{M,theor}$ ). Das Wasser vom Anfang hat also die Wärme  $Q_1 = c \cdot m_1 \cdot (T_M - T_1)$  aufgenommen, das dazugegossene Wasser hat jedoch die Wärme  $Q_2 = c \cdot m_2 \cdot (T_M - T_2)$  abgegeben. Daraus ergibt sich eine Differenz zwischen aufgenommen und abgegeben von  $\Delta Q = ||Q_1| - |Q_2||$ . Diese Wärme hat das Kalorimeter aufgenommen. Für das Kalorimeter ergibt sich so die Kapazität<sup>3</sup> von  $C = \frac{\Delta Q}{T_M - T_1}$ .

<sup>2</sup>Die Einheiten entsprechen denen des Brennwertes

<sup>3</sup>Da es sich nicht um die *spezifische* Wärmekapazität handelt, hängt diese beim Rechnen nicht von der Masse des Kalorimeters ab. Symbolisiert wird das durch das große  $C$  also Formelzeichen.

Bei einer Reaktion, deren Reaktionsenthalpie man bestimmen möchte, gibt man nun Wasser der Masse  $m_3$  in ein Kalorimeter und lässt die Reaktion ablaufen. Ändert sich die Temperatur um  $\Delta\vartheta_3$ , so nimmt das Wasser die Wärmemenge  $Q_3 = c \cdot m_3 \cdot \Delta\vartheta_3$  auf und das Kalorimeter die Wärmemenge  $Q_4 = C \cdot \Delta\vartheta_3$ . Die Summe dieser beiden Wärmemengen  $Q_{ges} = Q_3 + Q_4$  ist die bei der Reaktion frei gewordene bzw. benötigte Energie.

## 9.3 Satz von Hess

### Definition 9.5

**Satz von Hess:**

*Die Enthalpieänderung in einer Reaktion hängt nur vom Anfangs- und Endzustand ab.*

Dies bedeutet konkret, dass man die Enthalpieänderung einer Reaktion berechnen kann, indem man die Reaktion in viele Teilschritte zerlegt, deren Enthalpien möglicherweise bekannt sind. Es ist sogar möglich, „zwischendurch“ weitere theoretische Reaktionspartner einzuführen – solange sie später wieder verschwinden. Die Energiebilanzen all dieser Teilschritte summiert man schließlich auf<sup>4</sup> und erhält die gesuchte Reaktionsenthalpie. Zu beachten ist dabei aber unbedingt, dass man in den Reaktionen stets die entsprechenden Stoffmengen verwendet oder anschließend die Enthalpieänderungen der Teilschritte entsprechend vervielfältigt. Summiert man nämlich die Reaktionsteilnehmer der Teilreaktionen, so müssen diese der Ausgangsreaktion entsprechen. In Abbildung 9.1(a) auf S. 76 ist dieser Vorgang theoretisch schematisch skizziert.

**Satz von Hess bei Bildungsenthalpien** Eine gute Anwendung findet der Satz von Hess bei der Berechnung der Reaktionsenthalpie aus den Bildungsenthalpien.

### Definition 9.6

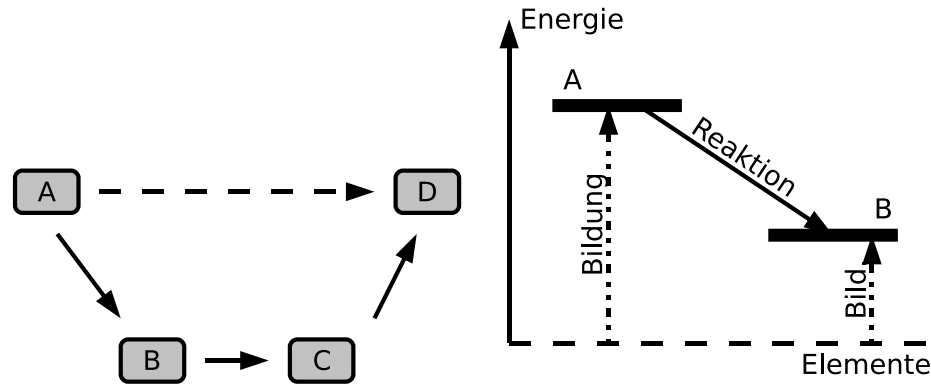
*Die Bildungsenthalpie  $\Delta_f H$  gibt die Energie an, die ein Stoff benötigt bzw. die frei wird, wenn er aus seinen Elementen gebildet wird.*

*Definitionsgemäß ist die Bildungsenthalpie eines Elements deshalb auch 0, weil man ja keine Energie braucht, um es aus sich selbst herzustellen. Wichtig ist, dass dabei die energieärmsten, stabilen Formen verwendet werden (also bspw.  $H_2$  anstatt  $H$ ).*

In Abb. 9.1(b) auf S. 76 wird der Grundgedanke der Energie angerissen: Ein Stoff  $A$  hat eine gewisse chemische Energie. Dies ist gleich der Energie, die nötig war, um ihn aus seinen Elementen zu bilden (gestr. Pfeil). Auf irgendeine Art – der Weg ist für uns nicht entscheidend – reagiert der Stoff  $A$  zum Stoff  $B$ . Der Stoff  $B$  hat eine andere chemische Energie (zweiter gestr. Pfeil)<sup>5</sup>. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Formen muss

<sup>4</sup>Es ist hier äußerst wichtig, die Vorzeichen der einzelnen Reaktionsenthalpien zu beachten!

<sup>5</sup>in der Abbildung eine niedrigere



(a) Schaubild zum Satz von Hess (Kap. 9.3): Die Reaktion  $A \rightarrow D$  kann durch die Stoffe A zum Stoff B, die Reaktionen  $A \rightarrow B$ ,  $B \rightarrow C$  und  $C \rightarrow D$  ersetzt werden.

Abbildung 9.1: Schaubilder zu Verfahren zur Berechnung von Enthalpien

also in Form von Reaktionswärme abgegeben bzw. aufgenommen worden sein. Man kann also die Reaktionsenthalpie als Differenz zwischen den beiden Bildungsenthalpien berechnen.

Da aber nicht nur ein Stoff zu einem anderen reagiert, berechnet man die Reaktionsenthalpie einer Reaktion mit mehr als einem Reaktionspartner, indem man die Chemischen Energien der Produkte addiert und davon die Summe der Chemischen Energien der Edukte subtrahiert:

$$\Delta_r H = \sum \Delta_f H(\text{Produkte}) - \sum \Delta_f H(\text{Edukte}) \quad (9.2)$$

Dabei muss man unbedingt die Stoffmengen  $n_i$  der einzelnen Reaktionsteilnehmer  $i$  beachten.

$$\Delta_r H^0 = \sum_i n_i \cdot \Delta_f H_m^0(\text{Produkte}) - \sum_i n_i \cdot \Delta_f H_m^0(\text{Edukte}) \quad (9.3)$$

Nach dem Satz von HESS kann man die Reaktion auch so interpretieren, dass der Stoff A in seine Elemente zerlegt wurde und aus diesen Elementen dann der Stoff B zusammengesetzt wurde.

## 9.4 Entropie

### Definition 9.7

Die **Entropie**  $S$  ist ein Maß für die Unordnung eines Systems.

Sie wird in  $\frac{J}{K}$  angegeben. Ähnlich der Enthalpie wird die Entropie unter *Standardbedin-*

gungen mit einem  $S^0$  gekennzeichnet. Die *molare* Entropie  $S_m$  ist die Entropie auf ein Mol bezogen. Sie wird in  $\frac{J}{K \cdot mol}$  angegeben.

Wird einem System bei gleichbleibender Temperatur<sup>6</sup>  $T$  die Wärmemenge  $\Delta Q$  zugeführt, so verändert sich seine Entropie um

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (9.4)$$

Ist diese Entropieänderung positiv  $\Delta S > 0$ , so nimmt die Entropie und damit Unordnung des Systems zu, ist sie negativ  $\Delta S < 0$ , so nimmt die Entropie ab. Wird bei einer Reaktion Wärme frei, so kann diese entweder als Reaktionswärme frei werden, oder sie wird „benötigt“, um die Entropie des Systems bzw. der Umgebung zu erhöhen. Der Term

$$Q = S \cdot T \quad (9.5)$$

gibt also gewissermaßen an, wie viel Energie  $Q$  in der *Unordnung*  $S$  des Systems bei der Temperatur  $T$  „gespeichert“ ist.

### Definition 9.8

#### **Hauptsätze der Thermodynamik**

1. Die Summe der Energien im Universum bleibt konstant
2. Die Summe aller Entropien im Universum nimmt stetig zu – alle Vorgänge streben den Zustand größter Unordnung an

Die Entropie kann man auf verschiedene Arten berechnen. Einerseits kann man in einem System jedes Teilchen betrachten und jede mögliche Kombination von Zuständen aller Teilchen eines Systems miteinander bestimmen und abzählen (Summe:  $W$ ). Die Entropie ergibt sich dann aus

$$S = k \cdot \ln(W) \quad (9.6)$$

$k$  ist dabei die *BOLZMANN-Konstante*. Je mehr verschiedene, realisierbare Zustände ein System also hat, desto größer ist seine Entropie. Je größer die Zahl möglicher realisierbarer Zustände ist, desto größer muss auch die Unordnung des Systems sein – wäre es geordnet, so wäre der nächste Zustand abzusehen und es gäbe keine Alternativen.

Die Entropie ist auch als *molare Standardentropie*  $S_m^0$  tabellarisch erfasst. Die Standardentropie errechnet sich aus dem Tabellenwert durch

$$S^0 = S_m^0 \cdot n \quad (9.7)$$

## 9.5 Freie Reaktionsenthalpie und Spontanität

<sup>6</sup>Es handelt sich hier um die *absolute* Temperatur in  $K$  (Kelvin).  $0K$  ist die niedrigst mögliche Temperatur – hier schwingen die Moleküle und Atome nicht mehr.  $0K$  liegt bei ca.  $-273^\circ C$ .

**Definition 9.9**

Die **Freie Reaktionsenthalpie**  $G$  ist diejenige Energie (bzw. Wärme), die bei einer Reaktion zur Verrichtung von Arbeit verwendet werden kann.

Die bei einer Reaktion frei werdende (bzw. benötigte) Wärme  $\Delta_r H$  wird einerseits zur Veränderung der Unordnung im System  $\Delta S$  verwendet (dazu wird die Energie  $\Delta S \cdot T$  benötigt), andererseits steht sie zur verrichtung von Arbeit  $\Delta G$  zur Verfügung. Aus diesem Zusammenhang ( $\Delta_r H = T \cdot \Delta S + \Delta G$ ) folgt die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (9.8)$$

Die *Freie Enthalpie*, auch als GIBBS-*Enthalpie* bezeichnet, ist ein Maß dafür, ob eine Reaktion spontan abläuft oder nicht.

Darüber, ob eine Reaktion spontan abläuft oder nicht entscheiden zwei Eigenschaften der Reaktion: Einerseits streben die Reaktionspartner ein *Energieminimum* an –  $\Delta H$  soll also möglichst *negativ* sein –, andererseits versuchen sie, die Unordnung möglichst zu *maximieren* –  $\Delta S$  soll also möglichst positiv sein. Da die Änderung der Entropie mit der absoluten Temperatur multipliziert wird (die *immer* größer 0 ist), wird für eine Reaktion, die die Entropie der Umgebung vergrößert  $\Delta S > 0$  und bei der Wärme frei wird  $\Delta H < 0$ , in Gleichung 9.8 eine positive Zahl von einer negativen abgezogen – als Ergebnis steht eine (stärker) negative Zahl. Beide Kriterien sprechen für eine spontane Reaktion und die freie Reaktionsenthalpie ist  $\Delta G < 0$ .

**Definition 9.10**

Eine Reaktion läuft spontan ab, wenn gilt  $\Delta G < 0$ . Sie wird dann als *exergonisch* bezeichnet. Für  $\Delta G > 0$  läuft eine Reaktion nicht spontan ab. Man nennt sie dann *endergonisch*.

Es ist also möglich, dass eine Reaktion zwar Wärme aus der Umgebung benötigt ( $\Delta H > 0$ ) und dennoch spontan abläuft ( $\Delta G < 0$ ), weil die Reaktion die Unordnung stark erhöht ( $\Delta S > 0$ ).

Mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (9.8) ist es so also möglich, zu berechnen, ab oder bis zu welcher Temperatur  $T$  eine Reaktion *spontan* abläuft. Es ist dabei jedoch nicht gesagt, wie *schnell* die Reaktion abläuft. Eine spontane Reaktion kann sich so langsam abspielen, dass wir nichts davon bemerken. In folgender Tabelle kann man erkennen, wie bzw. ob eine Reaktion spontan abläuft:

	$\Delta S > 0$	$\Delta S < 0$
$\Delta H > 0$	spontan <i>überhalb</i> $T_0$	nie spontan
$\Delta H < 0$	immer spontan	spontan <i>unterhalb</i> $T_0$

**Definition 9.11**

War eine Hinreaktion spontan, so darf die Rückreaktion nicht mehr spontan sein.

**Einschränkungen für die Gibbs-Helmholz Gleichung:**

- In Tabellen sind  $\Delta H$  und  $\Delta S$  (meistens) unter Standardbedingungen angegeben. Beim Rechnen verwenden wir sie, obwohl unsere Reaktionen nicht unter Standardbedingungen ablaufen. Der daraus resultierende Fehler beträgt bis zu 10%.
- Exergonischen Reaktionen sind oft endergonische Teilreaktionen vorgelagert (bspw. Verbrennung organischer Substanzen). Dadurch laufen sie sehr langsam ab<sup>7</sup> und sind „*metastabil*“ – also gegenüber kleiner Störungen stabil, bei großen Störungen jedoch labil. Sie benötigen Aktivierungsenergie bzw. Katalysatoren um ablaufen zu können.

---

<sup>7</sup>Ein Stück Holz oxidiert an der Luft – verbrennt also. Das tut es jedoch sehr sehr langsam. Um ein richtiges Feuer zu haben, muss man es (stark) erwärmen.





# 10 Waschmittel

Waschmittel bestehen neben den *Waschaktiven Substanzen* noch aus weiteren Werkstoffen, die bspw. Schaum verhindern sollen oder schlicht gut duften.

## 10.1 Waschaktive Substanzen – Tenside, Detergenzien

Ein *Tensid* besteht aus einem polaren „Kopf“ mit hydrophilen Eigenschaften<sup>1</sup> und einem langen, unpolarischen Schwanz<sup>2</sup> mit lipophilen Eigenschaften. In Abb. 10.1(b) auf S. 82 ist solch ein Aufbau skizziert. Sie sind somit in der Lage, intermolekulare Kräfte sowohl zu polaren, wie auch zu unpolaren Gruppen und Stoffen hin auszubilden.

Beim Waschen soll das Tensid einerseits polare Schmutzteilchen einhüllen (s. Abb. 10.1(c) auf S. 82) und dann in Wasser dadurch löslich machen, dass die polaren Strukturen des Tensids nach außen, in die Lösung zeigen. Hüllt das Tensid einen Feststoff ein, so spricht man in diesem Zusammenhang von *suspendierender* Wirkung, weil das Tensid hilft, eine stabile Suspension<sup>3</sup> zu erstellen. Umhüllt das Tensid Flüssigkeitströpfchen, so spricht man von *emulgierender* Wirkung, weil es als Emulgator<sup>4</sup> für eine stabile Emulsion<sup>5</sup> sorgt.

Tenside haben darüber hinaus *dispergierende* Wirkung – das bedeutet, sie bringen einen Verbund eines Stoffes auseinander und halten ihn auseinander. Es entsteht eine *Dispersion* – der Überbegriff von Emulsion und Suspension.

Wichtig ist außerdem, dass Tenside die *Oberflächenspannung* von Wasser senken. Sie ordnen sich auf einer Wasseroberfläche mit den polaren Köpfen zur Wasseroberfläche an und strecken die unpolaren Schwänze weg. Zwischen den Schwänzen bestehen nun lediglich Van-Der-Waals-Kräfte, die geringer sind als die Wasserstoffbrücken des Wassers. Wenige Tenside im Wasser können die Oberflächenspannung aber auch schon zerstören: Ist die Wasseroberfläche nicht glatt, sodass Wassermolekül neben Wassermolekül liegt, sondern wischendrin ein Tensidmolekül liegt, so können die Wasserteilchen zueinander bzw. zwischen sich und dem Tensid keine so starken Kräfte mehr ausüben, mit denen sie die Oberflächenspannung aufbauen. Das ist deshalb nötig, damit Waschlösung in Textilien eindringen kann – bei der Oberflächenspannung des Wassers bilden sich lediglich Tröpfchen auf den Textilienoberflächen.

---

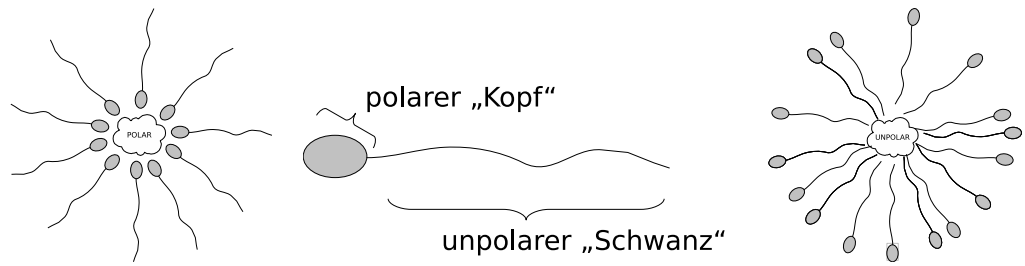
<sup>1</sup>dafür eignet sich eine Carboxylat-Gruppe ( $\text{COO}^-$ )

<sup>2</sup>Eine lange  $\text{CH}_2$ -Kette

<sup>3</sup>kleine Feststoffteilchen schweben in Lösung

<sup>4</sup>Ein Stoff, der Hilft, eine stabile Suspension zu bilden bzw. zu erhalten

<sup>5</sup>Flüssigkeitströpfchen in einer Lösung



(a) Tenside ordnen sich rund um ein polares Tensids Teilchen an – ihre polaren Köpfe zeigen zu dem Teilchen.

(b) Schematische Darstellung eines

(c) Tenside ordnen sich rund um ein unpolares Teilchen an – ihre unpolaren Schwänze zeigen zu dem Teilchen.

Abbildung 10.1: Tenside als Grundform und in Dispersionen bzw. Emulsionen

Sind in Wasser zu viele Tenside, so können diese *Mizellen* bilden: Das sind kugel- oder stabförmige Strukturen, in denen die Tenside einander mit Schwänzen und Köpfen festhalten, wobei alle Schwänze in die Mitte hin orientiert sind. So also, wie in Abb. 10.1(c) nur ohne das unpolare Schmutzteilchen.

# A Anhang

## A.1 Kohlenhydrate

Die wichtigsten Zuckerstoffe sind in Tabelle A.1 auf S. 84 zusammengefasst.

## A.2 Verbindungen

**Anionen** Anionen werden abhängig von ihrer Oxydationsstufe benannt. Dabei bekommt das Anion mit der höheren Oxidationszahl<sup>1</sup> die Endung *-at*, das mit der niedrigeren<sup>2</sup> die Endung *-it*. Trägt das Anion keinen Sauerstoff, so bekommt es die Endung<sup>3</sup> *-id*.

**Cyan...** *Cyansäure* hat die Formel  $N \equiv C - O - H$ . Davon leitet sich das Anion *Cyanat* ab:  $N \equiv C - O^-$ .

Die *Isocyanatsäure* dagegen hat die selbe Summenformel wie die *Cyansäure*, nur ist das Wasserstoff am *N* gebunden. Dieser „Umkehrung“ verdankt die Struktur die Vorsilbe „*iso-*“:  $H - N = C = O$ . Von ihr leiten sich die *Isocyanate* ab:  $^-N = C = O$ .

**Amin, Amid** *Amine* sind Stoffe mit einer *Aminogruppe*, also einem Stickstoff mit Wasserstoff oder anderen Gruppen. Ist eine dieser Gruppen jedoch ein Kohlenstoffatom mit einer Doppelbindung zu einem Sauerstoff, so wird die Gruppe bestehend aus *C*, *O*, *N* *Amidgruppe* genannt.

**Acryl...** Bei einer *Acrylgruppe* handelt es sich um eine  $CH_2 = CH - CO - R$  Gruppe, also eine Gruppe mit einer *C-C*-Doppelbindung, an der noch ein weiteres *C* mit doppelt gebundenem *O* hängt.

Handelt es sich bei dem Rest *R* um eine *OH*-Gruppe, so wird der Stoff als *Acrylsäure* (2-Propensäure) bezeichnet.

**Nitril... bzw. Cyano...** Die Gruppe  $R - C \equiv N$  wird sowohl als *Nitril-* als auch als *Cyanogruppe* bezeichnet. Dabei verwendet man in der Nomenklatur *Cyano* als Vorsilbe, während *nitril* als Nachsilbe verwendet wird. Nur wenn die Nitrilgruppe in einem Stoff die Gruppe mit der höchsten Rangordnung ist, wird die Nachsilbe *nitril* verwendet.

---

<sup>1</sup>Eisensulfat:  $Fe^{II}S^{VI}O_4$

<sup>2</sup>Eisensulfit:  $Fe^{II}S^{IV}O_3$

<sup>3</sup>Eisensulfid:  $FeS$

Das Who's Who der Zucker

Name	Bestandteile	Bindungen	Form	Trivialname
<b>Monosaccharide</b>				
Ribose	Aldopentose (TaTaTa)		Furanose	
Glucose	Aldohexose (TaTüTaTa)		Pyranose, Furanose	Traubenzucker
Fructose	Ketohexose (KetoTüTaTa)		Furanose, Pyranose	Fruchtzucker
Galactose	Aldohexose (TaTüTüTa)			Schleimzucker
<b>Disaccharide</b>				
Maltose	$\alpha$ -D-Glucopyranose, $\alpha$ -D-Glucopyranose	monoglycosidisch 1-4		
Lactose	$\beta$ -D-Galactopyranose, $\alpha$ -D-Glucopyranose	monoglycosidisch 1-4		Malzzucker
Saccharose	$\alpha$ -D-Glucopyranose, $\beta$ -D-Fructofuranose	diglycosidisch 1-2		Milchzucker
Cellobiose	$\beta$ -D-Glucopyranose, $\beta$ -D-Glucopyranose	monoglycosidisch 1-4		Rohrzucker
<b>Trisaccharide</b>				
Melzitose	$\alpha$ -D-Glucopyranose, $\beta$ -D-Fructofuranose $\alpha$ -D-Glucopyranose	diglycosidisch 1-2, monoglycosidisch 3-1		
Raffinose	$\alpha$ -D-Galactopyranose, $\alpha$ -D-Glucopyranose $\beta$ -D-Fructofuranose	monoglycosidisch 1-6, diglycosidisch 1-2		
<b>Polysaccharide</b>				
Amylose	$\alpha$ -D-Glucopyranosen	monoglycosidisch 1-4	Schraubenförmig	Lösliche Stärke
Amylopektin	$\alpha$ -D-Glucopyranosen	monoglycosidisch 1-4, Seitenketten monoglycosidisch 1-6 (1 je 26)	Kneulstrukturen	
Cellulose	$\beta$ -D-Glucopyranosen	monoglycosidisch 1-4	langgestreckt, bilden Mikrofasern	

Bei den Trisacchariden bedeuten die beiden Bindungsangaben, dass die beiden zuerst angegebenen Molekülbausteine miteinander auf die erste Bindungsart verknüpft sind und der letzte Baustein auf die zweite Bindungsart verknüpft ist. Die Reihenfolge der Zahlen der C-Atome bezieht sich auf die Reihenfolge, wie die Bausteine vorher aufgezählt wurden.

Tabelle A.1: Eine Zusammenfassung der wichtigsten Zuckerstoffe

# Index

- Abscheidungsdruck, 59
- Acryl
  - gruppe, 83
  - säure, 83
- Aktives Zentrum, 36
- $\alpha$ -Helix, 33
- alternierendes Polymer, 54
- Aminoplast
  - Definition, 52
  - Reaktion, 52
- Aminosäuresequenz, 33
- Amylopektin, 27
- Amylose, 26
- Anion, 60
- Anode, 60
- Anomere, 23
- Aromaten
  - Darstellung, 42
  - Delokalisierte Elektronen, 42
  - Derivate, 45
  - Kriterien, 41
  - Substitution, 44
- Asymmetrisches Kohlenstoffatom, 21
- ataktisch, 54
- Autoprotolyse, 13
- Base, 13
  - schwach, 15
  - stark, 15
- $\beta$ -Faltblatt, 33
- Bindemittel, 55
- Biruet, 36
- Bleiakku
  - Definition, 70
  - Funktion, 71
- Blockpolymer, 54
- Blockpolymerisation, 51
- Braun, 10
- Brennstoffzelle
  - Definition, 71
- Brennwert, 73
  - physiologischer, 74
- C-Terminal, 33
- Cellulose, 27
  - Modifikation, 28
- Chemisches Gleichgewicht
  - Definition, 9
- Chiralität, 21
- Copolymer, 54
- Cyan
  - at, 83
  - säure, 83
- DD-Lack, 55
- Delokalisierte Elektronen
  - Definition, 42
- delokalisierte Elektronen, 42
- Denaturierung, 34
- Derivate
  - Definition, 45
- Detergenz, 81
- Diastereomer, 21
- diglycosidisch, 24
- Dispersion, 81
- DNS, 39
- Doppelbindung, 42
- Duroplast, 47
- Duroplaste
  - Verarbeitung, 55
- Elastomere, 47
- Elektrolyse
  - Definition, 65
- Elektrophile Substitution, 44
- Elektrophorese, 31
- Emulgator, 81
- Emulsion, 81
- Enantiomere, 21
- endergonisch, 78
- Enthalpie
  - Definition, 73
  - Freie Reaktionsenthalpie, 78
- Entropie
  - Definition, 76
- Enzym, 36
  - Wirkungsmechanismus, 36
- Enzym-Substrat-Komplex, 36
- exergonisch, 78
- Extrudieren, 55
- Fällbad, 55
- Fällungspolymerisation, 50
- Farbmittel, 55

- Fehlingprobe, 25
- Fischerprojektion, 21
- Galvanische Zelle
  - Definition, 59
- Glasübergangstemperatur, 47
- Gleichgewichtskonstante, 9
- Glucose-Oxidase-Test, 25
- Glycosidbindung, 24
- Glycosidische OH-Gruppe, 24
- glycosidische OH-Gruppe, 23
- Grenzstruktur, 41
- Haber-Bosch-Verfahren, 11
- Halbelement
  - Definition, 59
- Hasselbach, 17
- Hauptsätze der Thermodynamik, 77
- Haworthprojektion, 23
- Heizwert
  - oberer, unterer, 73
- Helix
  - DNS, 39
- Henderson, 17
- Hochofen
  - Nutzung von Kunststoffabfällen, 56
- Hydrierung
  - Kunststoffabfälle, 56
- inert, 66
- Innere Energie, 73
- Iod-Stärke-Nachweis, 25
- Ionenbrücke, 60
- Iso (Vorsilbe), 83
- isotaktisch, 54
- Kalorimeter, 74
- Katalysator
  - Definition, 9
- Kathode, 60
- Kation, 60
- Kationform, 30
- Keto-Enol-Tautomerie, 23
- Kettenübertragung, 49
- Konformation, 34
- Korrosion, 63
- Korrosionsschutz
  - aktiv, 65
  - passiv, 65
- Kunststoffe, 47
- Lösungsmittelpolymerisation, 50
- Lösungsdruck, 59
- Lösungsmittel, 55
- Lack, 55
- Le Chatelier, 10
- Lokalelement, 64
- Maßlösung, 18
- Massenwirkungsgesetz, 9
  - Druck, 10
  - Gleichgewichtskonstante, 9
  - Konzentration, 9
- Mesomeriepfeil, 41
- Mizelle, 82
- monoglycosidisch, 24
- Monomer, 47
- Mutarotation, 22
- N-Terminal, 33
- Nachweis
  - Aldehyd, 24, 25
  - Amylopektin, 25
  - Amylose, 25
  - Aromatische Verbindungen, 37
  - Glucose, 25
  - Ketohexosen, 25
  - Peptidbindungen, 36
  - ungebundene Aminogruppen, 36
- Nassspinnen, 55
- Neutralsalz, 35
- Ninhydrin, 36
- Nucleinsäuren, 39
- optische Aktivität, 21
- Orbital, 42
- Oxidation
  - Definition, 58
- Oxidationsmittel
  - Reduktion, 57
- Oxidationszahl
  - Definition, 58
- Peptidbindung, 29, 32
- Peptidgruppe, 32
- pH-Wert, 13
- Phasengrenze, 57
- Phenol, 46
- Phenoplasst
  - Definition, 52
- Phenoplast
  - Reaktion, 52
- $\pi$ -Elektron, 42
- pK-B-Wert, 15
- pK-S-Wert, 14
- pOH-Wert, 13
- Polarisationsspannung, 68
- Polyaddition, 53
  - Definition, 53
- Polyadditionslack, 55
- Polyamid, 51
- Polyester, 51
- Polykondensation
  - Definition, 51
- Polymer, 47
- Polymerisation
  - Definition, 48
  - Reaktionsmechanismus, 48
- Polyurethane, 53

- Potential  
 Definition, 57  
 Primärstruktur, 33  
 Probelösung, 18  
 Proteine, 29  
 Puffer, 17  
 Pyrolyse, 56  
 Quartärstruktur, 34  
 Racemat, 22  
 Radikal  
 Definition, 49  
 Raffination von Metallen, 69  
 Reaktionslack, 55  
 Redox-Partner, 57  
 RedOxReaktion  
 Definition, 57  
 Reduktion  
 Definition, 57, 58  
 Reduktionsmittel  
 Definition, 57  
 Ringorbital, 42  
 RNS, 39  
 Säure, 13  
 schwach, 14  
 stark, 14  
 Säure-Base  
 Paar, 13  
 Reaktion, 13  
 Salvolyse, 56  
 Satz vom geringsten  
 Zwang, 10  
 Satz von Hess, 75  
 Saure Hydrolyse  
 Mechanismus, 26  
 Polysaccharide, 25  
 Proteine, Polypeptide, 35  
 Schemata bei Polymerbildung, 54  
 Kopf-Kopf bzw.  
 Schwanz-  
 Schwanz, 54  
 Kopf-Schwanz, 54  
 Schiff'sche Probe, 25  
 Schmelzflusselektrolyse,  
 70  
 Schmelzspinnen, 54  
 Sekundärstruktur, 33  
 Seliwanov-Probe, 25  
 $\sigma$ -Elektron, 42  
 Silberspiegel, 24  
 Spontanität, 78  
 Spritzgießen, 55  
 Stärke, 26  
 statistisches Polymer, 54  
 Substitution, elektrophile, 44  
 Suspension, 50, 81  
 Suspensionspolymerisation,  
 50  
 syntaktisch, 54  
 Synthesegaserzeugung  
 aus Kunststoff-  
 abfällen, 56  
 System, 73  
 Tensid, 81  
 Tertiärstruktur, 33  
 Thermoplast, 47  
 Thermoplaste  
 Verarbeitung, 54  
 Titration  
 Aminosäure, 30  
 Säure-Base, 18  
 Tollensprojektion, 23  
 Tyndall-Effekt, 26  
 Überpotential, 68  
 Überspannung, 68  
 unedel, 62  
 Veresterung, 51  
 'verschmierte' Elektro-  
 nen, 42  
 Verstrecken, 54  
 Weichmacher, 54  
 Xanthoprotein-  
 Reaktion, 37  
 Zersetzungsspannung,  
 66  
 Zwitterion, 29

