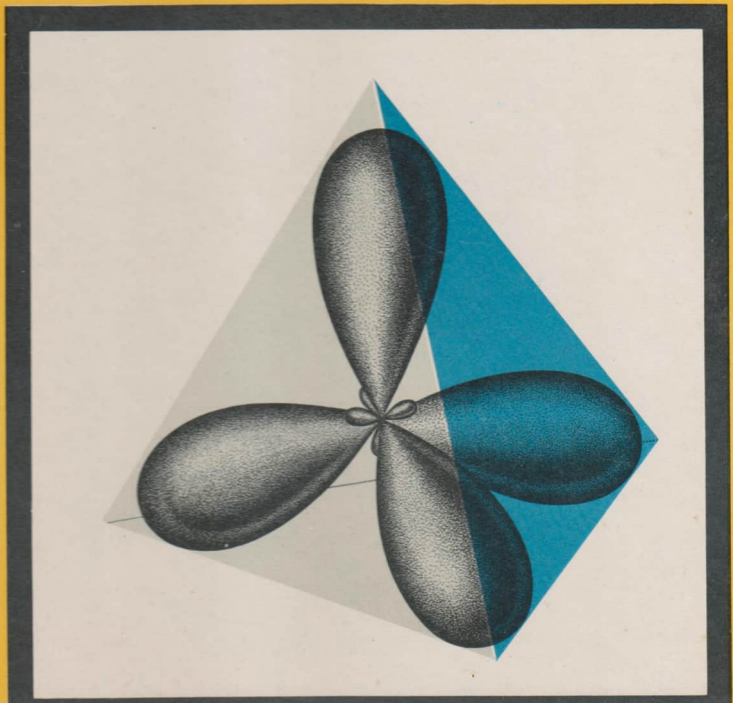
CHEMIE

11



Kernladungszahl		Name	Symbol	K 1s	L 2s 2p	M 3s 3p 3d	N 4s 4p 4d 4f	O 5s 5p 5d 5f	P 6s 6p 6d	Q 7s
Periode 1	1	Wasserstoff	H	1						
	2	Helium	He	2						
Periode 2	3	Lithium	Li	2	1					
	4	Beryllium	Be	2	2					
	5	Bor	B	2	2 1					
	6	Kohlenstoff	C	2	2 2					
	7	Stickstoff	N	2	2 3					
	8	Sauerstoff	O	2	2 4					
	9	Fluor	F	2	2 5					
	10	Neon	Ne	2	2 6					
Periode 3	11	Natrium	Na	2	2 6	1				
	12	Magnesium	Mg	2	2 6	2				
	13	Aluminium	Al	2	2 6	2 1				
	14	Silizium	Si	2	2 6	2 2				
	15	Phosphor	P	2	2 6	2 3				
	16	Schwefel	S	2	2 6	2 4				
	17	Chlor	Cl	2	2 6	2 5				
	18	Argon	Ar	2	2 6	2 6				
Periode 4	19	Kalium	K	2	2 6	2 6	1			
	20	Kalzium	Ca	2	2 6	2 6	2			
	21	Skandium	Sc	2	2 6	2 6 1	2			
	22	Titan	Ti	2	2 6	2 6 2	2			
	23	Vanadin	V	2	2 6	2 6 3	2			
	24	Chrom	Cr	2	2 6	2 6 5	1			
	25	Mangan	Mn	2	2 6	2 6 5	2			
	26	Eisen	Fe	2	2 6	2 6 6	2			
	27	Kobalt	Co	2	2 6	2 6 7	2			
	28	Nickel	Ni	2	2 6	2 6 8	2			
	29	Kupfer	Cu	2	2 6	2 6 10	1			
	30	Zink	Zn	2	2 6	2 6 10	2			
	31	Gallium	Ga	2	2 6	2 6 10	2 1			
	32	Germanium	Ge	2	2 6	2 6 10	2 2			
	33	Arsen	As	2	2 6	2 6 10	2 3			
	34	Selen	Se	2	2 6	2 6 10	2 4			
	35	Brom	Br	2	2 6	2 6 10	2 5			
	36	Krypton	Kr	2	2 6	2 6 10	2 6			
Periode 5	37	Rubidium	Rb	2	2 6	2 6 10	2 6	1		
	38	Strontium	Sr	2	2 6	2 6 10	2 6	2		
	39	Yttrium	Y	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2		
	40	Zirkon	Zr	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2		
	41	Niob	Nb	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1		
	42	Molybdän	Mo	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1		
	43	Technetium	Tc	2	2 6	2 6 10	2 6 5	2		
	44	Ruthenium	Ru	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1		
	45	Rhodium	Rh	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1		
	46	Palladium	Pd	2	2 6	2 6 10	2 6 10			
	47	Silber	Ag	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1		
	48	Kadmium	Cd	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2		
	49	Indium	In	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1		
	50	Zinn	Sn	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2		
	51	Antimon	Sb	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3		
	52	Tellur	Te	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4		
	53	Jod	J	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5		
	54	Xenon	Xe	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6		

	Kernladungszahl	Name	Symbol	K 1s	L 2s 2p	M 3s 3p 3d	N 4s 4p 4d 4f	O 5s 5p 5d 5f	P 6s 6p 6d	Q 7s
Periode 6	55	Zäsium	Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
	56	Barium	Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
	57	Lanthan	La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2	
	58	Zer	Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10 1	2 6 1	2	
	59	Praseodym	Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 3	2 6	2	
	60	Neodym	Nd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 4	2 6	2	
	61	Promethium	Pm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 5	2 6	2	
	62	Samarium	Sm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 6	2 6	2	
	63	Europium	Eu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6	2	
	64	Gadolinium	Gd	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6 1	2	
	65	Terbium	Tb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 9	2 6	2	
	66	Dysprosium	Dy	2	2 6	2 6 10	2 6 10 10	2 6	2	
	67	Holmium	Ho	2	2 6	2 6 10	2 6 10 11	2 6	2	
	68	Erbium	Er	2	2 6	2 6 10	2 6 10 12	2 6	2	
	69	Thulium	Tm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 13	2 6	2	
	70	Ytterbium	Yb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6	2	
	71	Lutetium	Lu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2	
	72	Hafnium	Hf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2	
	73	Tantal	Ta	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2	
	74	Wolfram	W	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2	
	75	Rhenium	Re	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2	
	76	Osmium	Os	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2	
	77	Iridium	Ir	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2	
	78	Platin	Pt	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9	1	
	79	Gold	Au	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	1	
	80	Quecksilber	Hg	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2	
	81	Thallium	Tl	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1	
	82	Blei	Pb	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2	
	83	Wismut	Bi	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3	
	84	Polonium	Po	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4	
	85	Astat	At	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5	
	86	Radon	Rn	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	
Periode 7	87	Franzium	Fr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1
	88	Radium	Ra	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2
	89	Aktinium	Ac	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2
	90	Thorium	Th	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2
	91	Protaktinium	Pa	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 2	2 6 1	2
	92	Uran	U	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 3	2 6 1	2
	93	Neptunium	Np	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 4	2 6 1	2
	94	Plutonium	Pu	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 6	2 6	2
	95	Amerizium	Am	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6	2
	96	Kurium	Cm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2
	97	Berkelium	Bk	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 9	2 6	2
	98	Kalifornium	Cf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 10	2 6	2
	99	Einsteinium	Es	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 11	2 6	2
	100	Fermium	Fm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 12	2 6	2
	101	Mendelevium	Md	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 13	2 6	2
	102	Nobelium	No	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6	2
	103	Lawrenzium	Lr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 1	2
	104	Kurtschatovium	Ku	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 2	2

Elektronenkonfiguration der Atome im Grundzustand

CHEMIE

Lehrbuch für Klasse 11



Volk und Wissen Volkseigener Verlag Berlin · 1969

Autoren:

Siegfried Engels (Quantenmechanisches Atommodell; Atombindung)
Albert Hradetzky (Ermittlung der Summen- und Strukturformel)
Wolfgang Six (Makromolekulare Stoffe; Kohlenhydrate; Eiweiße)
Rudolf Worm (Plaste, Elaste und Chemiefaserstoffe)

1. Auflage
Ausgabe 1969
Lizenz Nr. 203 · 1000/69 (E)
ES 11 H
Redaktionelle Bearbeitung:
Werner Trebing, Edward Gutmacher, Klaus Sommer
Zeichnungen: Fritz Hampel
Ausstattung: Günter Runschke
Gesetzt aus der Gill
Satz: VEB Leipziger Druckhaus, Leipzig (III/18/203)
Druck: Nationales Druckhaus VOB National, Berlin (87/10/II)
Redaktionsschluß: 15. Januar 1969
Bestell-Nr. 03 11 51-1 · Preis: 2,10

Inhalt

Quantenmechanisches Atommodell

Seite

1 Bestandteile der Atome 7
2 Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen 8
3 Orbitale 11
s-, *p*-, *d*- und f-Elektronen *11* *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Orbitale *12*
4 Elektronenkonfiguration der Elemente 13
5 Bedeutung von Modellvorstellungen in der wissenschaftlichen Forschung 15
6 Wiederholung und Übung 16

Atombindung

7 Bindungszustand im Wasserstoffmolekül 17
8 σ-Bindung 18
9 Bindungszustand in Alkanmolekülen 19
Grundzustand des Kohlenstoffatoms *19* Hybridisierung *20* Methanmolekül *21* Alkanmoleküle *22*
10 Bindungszustand in Molekülen anderer Verbindungen 24
Chlorwasserstoffmolekül *24* Wassermolekül *25* Moleküle von Halogenalkanen *26*
11 Bindungszustand im Äthenmolekül 27
12 π-Bindung 28
13 Bindungszustand im Butadien- und im Äthinmolekül 30
Butadienmolekül *30* Äthinmolekül *32*
14 Aromatischer Bindungszustand 33
15 Wiederholung und Übung 36

Ermittlung der Summen- und Strukturformel

16 Qualitative Elementaranalyse 37
Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff *37* Nachweis von Chlor *38* Nachweis von Stickstoff *38* Nachweis von Schwefel *39*
17 Quantitative Elementaranalyse 40
Mol, molare Masse, molares Volumen *40* Durchführung der quantitativen Elementaranalyse *41*
18 Ermittlung der relativen Molekülmasse 44
19 Aufstellen der Summenformel 45

Seite

20 Konstitutionsaufklärung 48
Chemische Methoden der Konstitutionsaufklärung *48* Physikalische Methoden der Konstitutionsaufklärung *51*
21 Wiederholung und Übung 54

Makromolekulare Stoffe

22 Besonderheiten makromolekularer Stoffe 55
Grundbegriffe *55* Eigenschaften makromolekularer Stoffe *56* Grundreaktionen zur Bildung synthetischer makromolekularer Stoffe *56*
23 Polymerisation 56
24 Polykondensation 58
25 Wiederholung und Übung 59

Kohlenhydrate

26 Bedeutung und Einteilung der Kohlenhydrate 61
27 Glukose 62
Bedeutung *62* Struktur *62* Eigenschaften *64* . . . . . .
28 Maltose als Disaccharid 65
29 Stärke 66
Struktur *66* Eigenschaften *68* Stärkeabbau *68*
30 Zellulose 70
Bedeutung *70* Struktur und Eigenschaften *70* Chemische Reaktionen *72*
31 Wiederholung und Übung 74

Eiweiße

32 Aminosäuren 75
Bedeutung *75* Struktur und Benennung *75* Eigenschaften *75*
33 Polypeptide 78
Struktur *78* Polypeptidsynthesen *79* Polypeptidabbau *79*
34 Proteine 80
Einteilung der Eiweiße *80* Proteinstruktur *80* Eigenschaften und Nachweis *83*
35 Proteide 85
36 Wiederholung und Übung 86

Plaste, Elaste und Chemiefaserstoffe

37 Merkmale und Einteilung synthetischer makromolekularer Stoffe 87
38 Phenoplaste 88
Herstellung und Eigenschaften der Ausgangsstoffe *88* Polykondensationsreaktion *89* Verarbeitung zu Fertigerzeugnissen *91*
39 Polyvinylchlorid 92
Herstellung der Ausgangsstoffe *92* Polymerisationsreaktion *93* Eigenschaften und Verarbeitung des Polymerisats *95*

Seite

40 Elaste 97
Zusammensetzung von Naturkautschuk und Synthesekautschuk *97* Der geschichtliche Weg der Herstellung von Butadien-(1.3) *98* Polymerisation von Butadien-(1.3) *99* Herstellung von Mischpolymerisaten *99* Weiterverarbeitung des Polymerisats *100*

41 Chemiefaserstoffe 101
Herstellung von Polyamiden aus ε-Aminokaprolaktam *102* Weiterverarbeitung des Polykaprolaktams *103* Vollsynthetische und halbsynthetische Chemiefaserstoffe *103*

42 Entwicklung der Plast- und Chemiefaserstoffproduktion in der Deutschen Demokratischen Republik 105

43 Wiederholung und Übung 108

Register 109

Erläuterungen

1 *Lehrbuchabschnitte.* Das Buch ist in 43 Abschnitte gegliedert, von denen jeder inhaltlich einen abgeschlossenen Gedankengang darstellt. Diese Abschnitte sind fortlaufend numeriert.

Tabellen und *Abbildungen* im Text sind fortlaufend numeriert.

1 ▼ *Beschreibungen der Experimente* sollen in kurzer Form über das Wesentliche der wichtigsten Unterrichtsexperimente informieren. Sie stellen jedoch keine Experimentieranleitung dar! Das Wort *Vorsicht* weist darauf hin, daß im Ablauf der Experimente Gefahren auftreten können oder die verwendeten Stoffe gefährlich sind. Die Beschreibungen der Experimente sind fortlaufend numeriert.

① *Aufgaben* befinden sich stets im oberen Teil der rechten Seiten. Im Text wird auf sie verwiesen. Die Aufgaben sind für jede Doppelseite gesondert numeriert.

▶ *Zusammenfassungen* und *Merkstoff*

■ *Beispiele* zur Erläuterung des Textes

↗ *Hinweise* auf andere Seiten des Buches beziehungsweise auf andere Schulbücher

Quantenmechanisches Atommodell

Bestandteile der Atome 1

Die Atome bestehen aus dem Atomkern und der Atomhülle. Im Atomkern befinden sich **Nukleonen** (Protonen und Neutronen). Die **Protonen** sind positiv geladen und rufen die Kernladung des Atoms hervor. Die Protonenanzahl eines Atoms ist identisch mit dessen Kernladungszahl. Die Neutronen tragen keine elektrische Ladung.
Im Atomkern konzentriert sich fast die gesamte Masse des Atoms. Protonen und Neutronen haben die angenäherte relative Masse 1. Deshalb gibt die Anzahl der Nukleonen die gerundete relative Masse des Kerns an. Die Nukleonenanzahl wird **Massenzahl** genannt. Die (absoluten) Atommassen ergeben jeweils sehr kleine Größen. Deshalb wird für einen Massenvergleich von Atomen die **relative Atommasse** verwendet.
Das chemische Verhalten der Elemente wird hauptsächlich durch den Aufbau der Atomhülle bestimmt. In ihr befinden sich die Elektronen, deren Anzahl gleich der Protonenanzahl des betreffenden Atoms ist.
Die Elektronen sind in der Atomhülle nach ihrem **Energieniveau** geordnet. Den Elektronen stehen verschiedene Energieniveaus zur Verfügung. Elektronen mit gleichem oder nahezu gleichem Energieniveau werden zu Elektronenschalen zusammengefaßt. Da jedes Energieniveau nur eine bestimmte Anzahl von Elektronen aufnehmen kann, werden neu hinzukommende Elektronen schließlich in höhere Energieniveaus eingebaut (Abb. 1).
Das chemische Verhalten der Elemente wird durch die **Valenzelektronen** bestimmt. Valenzelektronen sind bei den Hauptgruppenelementen die Außenelektronen des

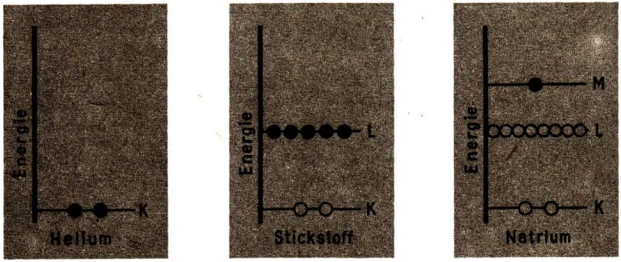


Abb. 1 Die Unterschiede im Energieniveau der Elektronen verschiedener Elektronenschalen werden durch Energieniveauschemas veranschaulicht.

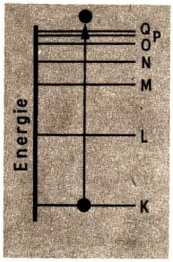


Abb. 2
Das Elektron im Wasserstoffatom befindet sich im Grundzustand des Atoms auf dem Energieniveau der K-Schale. Bei Energiezufuhr geht das Wasserstoffatom aus dem Grundzustand in verschiedene angeregte Zustände über.

Atoms. Bei Nebengruppenelementen treten neben den Außenelektronen der Atome auch Elektronen der nächstäußeren Schalen in Reaktion.
Die in Abbildung 1 dargestellten **Energieniveauschemas** gelten für Atome, die keinerlei Energiezufuhr von außen unterworfen sind. Die Atome befinden sich hinsichtlich ihrer Elektronenkonfiguration im **Grundzustand**. Die Elektronen der einzelnen Niveaus können jedoch bei Energiezufuhr in nächsthöhere Niveaus übergehen, sofern diese nicht mit der maximal möglichen Anzahl von Elektronen besetzt sind. Aus dem Grundzustand werden die Atome in **angeregte Zustände** übergeführt. Bei noch weiterer Energiezufuhr erfolgt schließlich die Abspaltung eines oder mehrerer Elektronen aus dem Atom (Abb. 2). ① ② ③ ④ ⑤ ⑥

Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen 2

Aus zahlreichen theoretischen Arbeiten und Untersuchungen über den Aufbau der Atomhülle folgt, daß Elektronenbahnen jeglicher physikalischen Realität entbehren. Um derartige Bahnen überhaupt ermitteln zu können, müßte man Ort und Geschwindigkeit eines Elektrons gleichzeitig mit großer Genauigkeit bestimmen. Das ist jedoch prinzipiell nicht möglich! Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Gesetzmäßigkeiten aus dem Bereich der Makrophysik nicht formal in den Bereich der Mikrophysik übertragen werden können. In dem Maße, wie der Übergang zu Mikroteilchen erfolgt, verlieren die klassischen korpuskularen Vorstellungen über die Eigenschaften der Materie ihre Anwendbarkeit. Für Mikroteilchen, und damit auch für Elektronen, gelten Gesetzmäßigkeiten, die im Bereich der Makrophysik keine Bedeutung haben.
Elektronenbahnen im Atom können nicht bestimmt werden; es ist aber möglich, die Räume um den Atomkern zu ermitteln, in denen sich die Elektronen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aufhalten. Für das Wasserstoffatom ist es gelungen, diese Räume exakt zu berechnen. Aber auch bei den höheren Atomen ergeben sich auf der Grundlage des quantenmechanischen Atommodells exakte Aussagen, die eine Erklärung der Eigenschaften der Atome und ihrer Bestandteile ermöglichen.
Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Wasserstoffatom an einem bestimmten Ort im Raum um den Atomkern anzutreffen, kann durch ein Gedankenexperiment veranschaulicht werden. Es wird angenommen, daß für das Elektron im Wasser-

① Welche Erscheinung fand durch die Entdeckung der Neutronen ihre Erklärung?

② Weshalb kann für die Kernladungszahl der Begriff Ordnungszahl verwendet werden?

③ Vergleichen Sie das Masseverhältnis Proton : Elektron!

④ Wie ist die relative Atommasse eines chemischen Elements definiert?

⑤ Wie groß ist die maximale Aufnahmefähigkeit der einzelnen Elektronenschalen?

⑥ Zeichnen Sie die Energieniveauschemas für die Atome der Elemente Bor, Fluor, Kalium, Phosphor und Kalzium!

⑦ Käme man zu einer Aussage im Sinne des Gedankenexperiments, wenn bei möglichst vielen Wasserstoffatomen gleichzeitig der Aufenthaltsort der Elektronen festgestellt werden könnte?

stoffatom in gleichen Zeitabständen eine exakte Bestimmung der Entfernung vom Atomkern möglich ist. Der Abstand vom Atomkern wird jeweils durch einen Punkt gekennzeichnet. Auf diese Weise entsteht eine Anzahl von Einzelbildern, auf denen das Elektron des Wasserstoffatoms jeweils in unterschiedlicher Entfernung vom Kern und in unterschiedlicher Richtung in der Ebene zu finden ist (Abb. 3). ⑦

Aus dieser statistischen Betrachtung geht hervor, daß nur die Wahrscheinlichkeit angegeben werden kann, das Elektron in diesem oder jenem Abstand vom Atomkern anzutreffen. Eine Entscheidung, ob sich das Elektron zu einem Zeitpunkt an einem ganz bestimmten Ort im Raum befindet, ist nicht möglich.

Zur Beschreibung des Raumes für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons wird der Raum um den Atomkern in eine unendliche Zahl unendlich dünner konzentrischer Kugelschalen unterteilt. In jeder dieser Kugelschalen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron im Wasserstoffatom unterschiedlich groß, das Elektron hat in den einzelnen Kugelschalen eine unterschiedliche **Wahrscheinlich-**

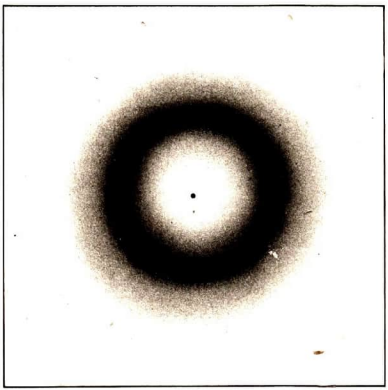
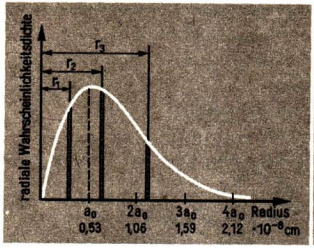


Abb. 3
Das Elektron im Wasserstoffatom kann sich zu verschiedenen Zeitpunkten in unterschiedlicher Entfernung vom Atomkern aufhalten. In der Nähe des Atomkerns ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons gering.



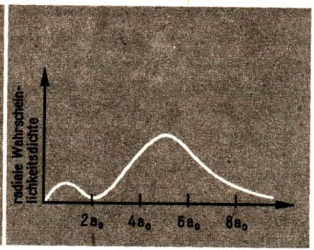


Abb. 4 und 5 Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Wasserstoffatom kann durch die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte veranschaulicht werden. Das Maximum der radialen Wahrscheinlichkeitsdichte liegt im Grundzustand und im angeregten Zustand bei verschiedenen Abständen vom Kern des Wasserstoffatoms.

keitsdichte. Dadurch ergeben sich Größen für die **radiale Wahrscheinlichkeitsdichte** des Elektrons (Abb. 4). Die schraffierten Flächen unter der Kurve entsprechen jeweils der Wahrscheinlichkeit, das Elektron in den Kugelschalen mit den Radien r_1, r_2 beziehungsweise r_3 zu finden. Im Abstand $a_0 = 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm hat die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte ihr Maximum, die Größe von $r = a_0$ ist also im zeitlichen Mittel die wahrscheinlichste Größe für den Abstand des Elektrons vom Kern. Aber auch andere Abstände sind möglich.
Die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte geht erst in großer Entfernung vom Kern gegen Null.

▶ **Der Raum für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen kann durch die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte gekennzeichnet werden.**

Alle bisherigen Ausführungen beziehen sich auf das Wasserstoffatom im Grundzustand. Es ist jedoch möglich, das Elektron im Wasserstoffatom durch Energiezufuhr von außen in höhere Energiezustände (Schalen) zu befördern. Im einfachsten Fall ergeben sich für den Verlauf der radialen Wahrscheinlichkeitsdichte als Funktion des Abstandes vom Kern zwei beziehungsweise drei Maxima (Abb. 5). ①
Aus den bisherigen Betrachtungen wird deutlich, daß Atome nach außen hin keinen scharfen Abschluß haben. Für das Wasserstoffatom im Grundzustand wird als Grenze für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons der Radius $r = 1{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm (gerechnet vom Atommittelpunkt) gewählt. Innerhalb dieser Entfernung ist das Elektron mit 90%iger Wahrscheinlichkeit anzutreffen. Der entsprechende Raum wird als **Orbital**[1] bezeichnet. ②
Das Wort Orbital bedeutet sinngemäß „bahnartiger Zustand". Damit ist dieser Begriff für die Räume der größten Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen nicht exakt. Er hat sich jedoch eingebürgert und wird allgemein angewandt.

▶ **Als Orbital wird der Raum im Atom bezeichnet, in dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons 90% beträgt.**

[1] orbit (engl.) = Planetenbahn

① Erläutern Sie den Begriff der Elektronenschale als Energieniveau von Elektronen!

② Informieren Sie sich über das Größenverhältnis zwischen Kern und Hülle von Atomen!

③ Wieviel 2*p*-Elektronen besitzt das Kohlenstoff-, Sauerstoff- beziehungsweise Neonatom? (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S.22)

④ Welche Atome haben neben der aufgefüllten K- und L-Schale jeweils noch zwei 3*s*-, welches Atom besitzt daneben noch fünf 3*p*-Elektronen?

Orbitale 3

s-, *p*-, *d*- und *f*-Elektronen

Experimentell sind bei den Elektronen der L-, M- und N-Schale feinere Unterschiede in deren Energieniveaus gefunden worden. Derartige Niveaus lassen sich deshalb in **Unterniveaus** aufteilen. Zur Bezeichnung der Unterniveaus dienen die Buchstaben *s*, *p*, *d* und *f*. Die Elektronen, die sich in diesen Unterniveaus befinden, werden ***s*-, *p*-, *d*-** beziehungsweise ***f*-Elektronen** genannt. Die sich aus der Beziehung

$Z_n = 2n^2$ (n = Nummer der Schale)

ergebende maximale Elektronenanzahl für die einzelnen Hauptenergieniveaus erfährt somit bei den höheren Niveaus (L-, M-, N-Niveau) eine Unterteilung in Gruppen (Tab. 1).

Tabelle 1 Besetzung der Energieniveaus mit *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Elektronen

Nummer	Bezeichnung des Hauptenergieniveaus	maximale Elektronenanzahl	Aufteilung der Elektronen	Bezeichnung der Elektronen
1	K	2	2	1*s*
2	L	8	2 6	2*s* 2*p*
3	M	18	2 6 10	3*s* 3*p* 3*d*
4	N	32	2 6 10 14	4*s* 4*p* 4*d* 4*f*

Aus Tabelle 1 folgt zugleich die maximale Anzahl der Elektronen, die von den *s*-, *p*-, *d*- beziehungsweise *f*-Niveaus – unabhängig von der Schalennummer – aufgenommen werden kann. ③ ④

▶ **Die Elektronen lassen sich jeweils in *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Elektronen einteilen.**

s-, *p*-, *d*- und *f*-Orbitale

Ebenso wie beim Wasserstoffatom wird auch für die Atome anderer Elemente der Wirkungsbereich der Elektronen in den einzelnen Niveaus durch entsprechende Orbitale gekennzeichnet. Die betreffenden Orbitale werden ***s*-, *p*-, *d*- und *f*-Orbitale** genannt. Jedes Orbital kann maximal zwei Elektronen enthalten. Für die beiden Elektronen der K-Schale gibt es ein *s*-Orbital, für die acht Elektronen der L-Schale ein *s*- und drei *p*-Orbitale, für die 18 Elektronen der M-Schale neben dem einen *s*- und den drei *p*-Orbitalen noch fünf *d*-Orbitale. Bei der N-Schale kommen zu diesen Orbitalen noch sieben *f*-Orbitale hinzu.

▶ **Innerhalb der einzelnen Schalen stehen den Elektronen verschiedene Orbitale zur Verfügung. Je nach der Anzahl der Elektronen in der betreffenden Schale sind das neben dem einen *s*-Orbital jeweils drei *p*-, fünf *d*- und sieben *f*-Orbitale.**

Die Aufenthaltsräume der *p*-, *d*- und *f*-Elektronen nehmen kompliziertere Formen als die *s*-Orbitale an (Abb. 6). Sofern die drei möglichen *p*-Orbitale von Elektronen einer Schale ausgebildet werden, sind sie energetisch gleichwertig, nur ihre Ausrichtung im Raum ist verschieden. Entsprechend der Richtung der Koordinaten erfolgt die Bezeichnung der betreffenden Orbitale als p_x-, p_y- und p_z-Orbital. ① ② ③
An dieser Stelle muß der **Spin**[1] als eine wichtige Eigenschaft des Elektrons eingeführt

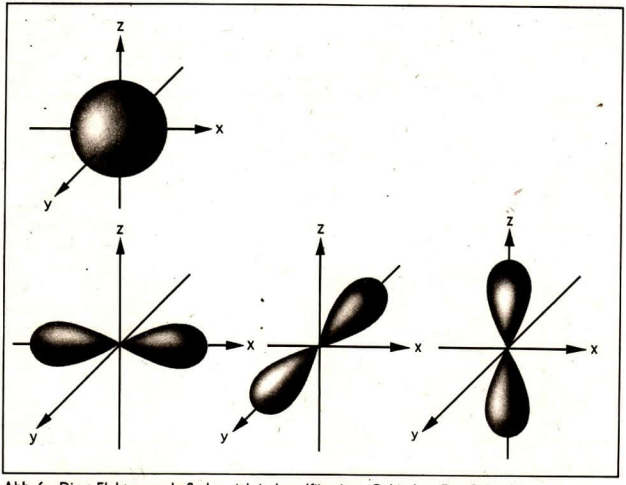


Abb. 6 Die *s*-Elektronen befinden sich in kugelförmigen Orbitalen. Die Orbitale von *p*-Elektronen werden in den drei Ebenen des Raumes ausgebildet.

[1] to spin (engl.) = drehen

① Entwickeln Sie in einem Gedankenexperiment ein *p*-Orbital! (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)

② Zeichnen Sie die drei *p*-Orbitale eines Hauptenergieniveaus schematisch in ein Koordinatensystem und bezeichnen Sie die Achsen!

③ Ändert sich das Energieniveau der *p*-Elektronen, wenn die Bezeichnung der Koordinatenachsen beispielsweise durch Drehung vertauscht wird?

④ Wie lautet die Schalenbesetzung bei den Atomen der Elemente Argon, Kalium und Kalzium?

⑤ Zeichnen Sie das Energieniveauschema für ein Skandiumatom! Heben Sie dabei das gegenüber dem Kalziumatom neu hinzugekommene Elektron hervor!

⑥ Welche Atome haben im Grundzustand die folgenden Elektronenkonfigurationen:
a) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$
b) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^1$
c) $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^2\ 4s^2$?
(↗ Elektronenkatalog am Anfang des Buches)

werden. Der Spin des Elektrons wurde bisher als eine Drehbewegung des Elektrons um seine eigene Achse gedeutet, doch alle Versuche, den Spin als eine derartige Rotation aufzufassen, führten zu keinem Erfolg. Aus einer Reihe von Experimenten ist bekannt, daß das Elektron eine innere Bewegung aufweist. Die modernen Vorstellungen zur Theorie des Atoms haben allerdings gezeigt, daß diese Bewegung nicht als die Lageveränderung eines Körpers aufgefaßt werden kann. Nach dem heutigen Stand der Erkenntnis läßt sich der Spin des Elektrons nicht auf andere bekannte Erscheinungen zurückführen.
Die zeichnerische Darstellung der Spinorientierung erfolgt durch Pfeile. Für zwei Elektronen in einem Orbital sind die Orientierungen mit parallelem beziehungsweise antiparallelem Spin denkbar.



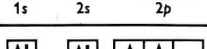
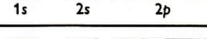
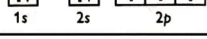
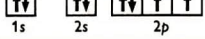
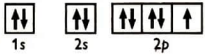
Elektronenkonfiguration der Elemente 4

Die Besetzung der einzelnen Orbitale mit Elektronen erfolgt nach energetischen Gesichtspunkten. Dabei werden die energetisch tieferliegenden Orbitale zuerst besetzt. Die Reihenfolge der einzelnen Orbitale im Energieniveauschema folgt aus umfangreichen experimentellen Untersuchungen. Aus Abbildung 7 ist ersichtlich, daß beispielsweise die Elektronen des 3*d*-Niveaus gegenüber denen des 4*p*-Niveaus energetisch bevorzugt sind, ihr Energieinhalt ist geringer. Da ganz allgemein bei mehreren im Prinzip möglichen **Elektronenkonfigurationen** stets der energieärmste Zustand eingenommen wird, erfolgt der Einbau von 3*d*-Elektronen noch vor der Auffüllung des 4*p*-Niveaus. ④ ⑤ ⑥
Zur Erklärung der Reihenfolge bei der Besetzung der Orbitale eines Energieniveaus mit Elektronen wird der Spin herangezogen. Die Auswertung umfangreicher Forschungsergebnisse über das Verhalten der Elektronen in der Atomhülle ergab, daß energetisch gleichwertige Orbitale (z. B. die drei *p*-Orbitale eines Hauptenergieniveaus) jeweils erst mit einem Elektron besetzt werden, wobei alle diese Elektronen parallele Spin-

orientierung haben. Die weitere Auffüllung der Orbitale bis zur vollständigen Besetzung erfolgt dann durch Elektronen mit antiparalleler Spinorientierung (Tab. 2). ① ②

▶ **Die Besetzung der Orbitale erfolgt nach energetischen Gesichtspunkten unter Berücksichtigung der Spinorientierung.**

Tabelle 2 Elektronenkonfiguration von Atomen im Grundzustand

Element-symbol	Besetzung der Orbitale	Elektronenkonfiguration
H		$1s^1$
He		$1s^2$
Li		$1s^2\ 2s^1$
Be		$1s^2\ 2s^2$
B		$1s^2\ 2s^2\ 2p^1$
C		$1s^2\ 2s^2\ 2p^2$
N		$1s^2\ 2s^2\ 2p^3$
O		$1s^2\ 2s^2\ 2p^4$
F		$1s^2\ 2s^2\ 2p^5$
Ne		$1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

① Bei welchen Atomen ist das 3*d*-Niveau mit zehn Elektronen voll besetzt?

② Zeichnen Sie das Energieniveauschema für ein Galliumatom!

③ Welches entscheidende Experiment führte in seiner richtigen Ausdeutung durch *Rutherford* zur Aufstellung des Kern-Hülle-Modells für das Atom?

④ Vergleichen Sie das Atommodell von *Rutherford* mit dem von *Bohr*!

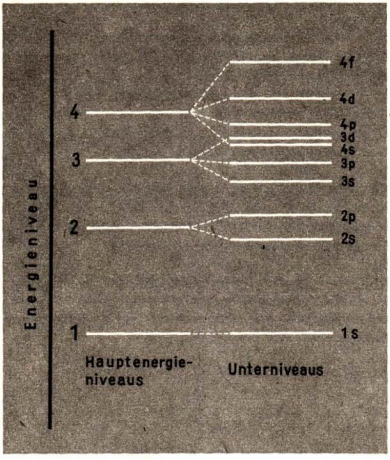


Abb. 7
Die Hauptenergieniveaus können in Unterniveaus gegliedert werden. Für die Besetzung der Orbitale ist die Reihenfolge im Energieniveauschema entscheidend.

Bedeutung von Modellvorstellungen in der wissenschaftlichen Forschung

5

Die Kenntnisse vom Aufbau der Atome vergrößern sich ständig. Hierbei interessieren den Chemiker vorrangig die Verhältnisse in der Elektronenhülle. Zur Beschreibung der Elektronenzustände dienen Modelle, die eine möglichst genaue Interpretation des bekannten experimentellen Tatsachenmaterials geben.

So war es ein großer Fortschritt, als 1912 der englische Physiker *Ernest Rutherford* das Kern-Hülle-Modell des Atoms entwickelte. Trotz der Mängel dieses Modells hat *Rutherford* damit eine stürmische Entwicklung der Atomphysik eingeleitet. ③ ④

Der dänische Physiker *Niels Bohr* schrieb 1913 den Elektronen in der Atomhülle bestimmte Kreisbahnen zu, die durch ihren unterschiedlichen Energieinhalt gekennzeichnet waren. Sein Modell gestattete es, viele physikalische Beobachtungen am Wasserstoffatom exakt zu erklären. Es versagte jedoch bei der Anwendung auf Atome anderer

Elemente. Auch gewisse Verfeinerungen, die am *Bohr*schen Atommodell in der Folgezeit vorgenommen wurden, konnten dessen Mängel nicht beseitigen. Die Gründe hierfür sind prinzipieller Natur. Es zeigte sich, daß im Bereich der Physik für Mikroobjekte eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten gilt, die in der klassischen Physik praktisch keine Bedeutung hat.

Vorstellungen des deutschen Physikers *Werner Heisenberg* und des französischen Physikers *Louis de Broglie* führten jedoch zu der Erkenntnis, daß zwischen den von der klassischen Physik her bekannten Gesetzen einerseits und den bei Mikroobjekten gültigen Gesetzen andererseits keine sprunghaften Unterschiede bestehen. Je nach der Größe der Masse der zu untersuchenden Teilchen läßt sich ein kontinuierlicher Übergang zwischen den beiden Bereichen finden.

Auf der Grundlage dieser und noch weiterführender Überlegungen und Untersuchungen wurden dann von *Heisenberg*, dem deutschen Physiker *Pascal Jordan* sowie dem österreichischen Physiker *Erwin Schrödinger* 1925/1926 ausführliche mathematische Modelle entwickelt, die sich mit dem Verhalten von Protonen und Elektronen im Atom befassen. Die dadurch möglich gewordene exakte Beschreibung der Verhältnisse in Atomen und Molekülen erfolgt durch das quantenmechanische Atommodell. Allerdings ist das von *Heisenberg* geschaffene Modell sehr abstrakt und nur schwer zu veranschaulichen.

Um dem Bedürfnis nach Anschaulichkeit Rechnung zu tragen, werden die neuen Vorstellungen an Hand von Orbitalmodellen erklärt. Bei ihrer Interpretation muß jedoch darüber Klarheit bestehen, daß auch die jetzt benutzten Modellvorstellungen eine tiefere Ausdeutung und damit weitere Vervollkommnung erfahren werden.

▶ **Das Wissen über den Atombau wird durch neue Entdeckungen ständig erweitert. Zur Beschreibung der vielfältigen Zustandsformen der Materie kommen immer bessere Modellvorstellungen zur Anwendung. Sie sind zugleich Ausgangspunkt für die weitere wissenschaftliche Forschung.**

Wiederholung und Übung 6

1. Informieren Sie sich über den aus dem *Rutherford-Bohr*schen Modell folgenden Durchmesser des Wasserstoffatoms und dessen Verhältnis zur Größe des Protons! Wie groß wäre der Kerndurchmesser, wenn man sich das Wasserstoffatom auf den Durchmesser von 360 m (Höhe des Berliner Fernsehturms) vergrößert denken würde?
2. Vergleichen Sie den Vorgang der Ionisierung mit dem der Anregung von Elektronen am Beispiel des Wasserstoffatoms!
3. Geben Sie die Elektronenkonfigurationen von Atomen folgender Elemente an: Helium, Beryllium, Bor, Sauerstoff, Neon! Verwenden Sie dabei die Kurzbezeichnungen!
4. Zeigen Sie am Beispiel der Ablösung des *Rutherford-Bohr*schen Modells durch das Orbitalmodell des Atoms die Bedeutung von Modellvorstellungen im Erkenntnisprozeß!
5. Erläutern Sie die auf Grund einer Veränderung der Elektronenanzahl folgenden Änderungen in den chemischen Eigenschaften der Atome im Sinne der dialektischen Quantitäts-Qualitäts-Beziehung!

Atombindung

Bindungszustand im Wasserstoffmolekül 7

Die Aufenthaltsräume von Elektronen in Atomen werden **Atomorbitale** genannt. Atomorbitale, die nur mit einem Elektron besetzt sind, können ein weiteres Elektron aufnehmen. Es wird stets mit antiparalleler Spinorientierung in das Orbital eingebaut. Treten zwei Wasserstoffatome miteinander in Wechselwirkung, so wird die Auffüllung der Atomorbitale dadurch erreicht, daß die beiden 1s-Orbitale einander durchdringen (Abb. 8). Folge dieser Durchdringung ist die Bindung der Wasserstoffatome zum Wasserstoffmolekül. Es kommt zur Ausbildung eines **Molekülorbitals**. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die beiden Elektronen im Molekülorbital ist zwischen den Atomkernen am größten, doch außerhalb dieses Bereiches besteht ebenfalls eine gewisse Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt der beiden bindenden Elektronen.

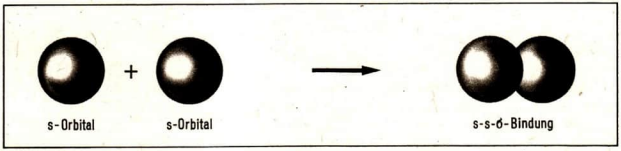


Abb. 8 Aus den Atomorbitalen der beiden Wasserstoffatome entsteht ein Molekülorbital. Das Molekülorbital des Wasserstoffmoleküls ist aus zwei 1s-Orbitalen hervorgegangen.

▶ **Die Durchdringung von Atomorbitalen führt zu Molekülorbitalen. Bei der Durchdringung von zwei *s*-Orbitalen kommt es zur Ausbildung einer *s-s*-Bindung.**

Eine Bindung zwischen mehreren Atomen ist nur dann zu erwarten, wenn die Elektronen in den Molekülorbitalen einen geringeren Energieinhalt als in den Atomorbitalen besitzen. Bei der Durchdringung von Atomorbitalen wird Energie abgegeben. Diese **Bindungsenergie** ist um so größer, je stärker die Durchdringung ist. Die Bindungsenergie im Wasserstoffmolekül entspricht der Reaktionswärme für die Umsetzung von Wasserstoffatomen zu Wasserstoffmolekülen. Für die Reaktionswärme wird in der Fachliteratur häufig das Symbol ΔH an Stelle von Q verwendet (Abb. 9).

■ $H + H \rightarrow H_2 \quad \Delta H = -104{,}2\ \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

▶ **Bindungen, die als Folge der maximalen Durchdringung von Orbitalen auftreten, heißen Atombindungen.**

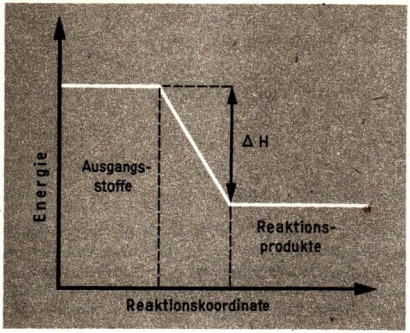


Abb. 9
Bei exothermen Reaktionen besitzen die Ausgangsstoffe einen höheren Energieinhalt als die Reaktionsprodukte. Die Differenz zwischen dem Energieinhalt der Ausgangsstoffe und dem der Reaktionsprodukte entspricht der Reaktionswärme.

Die Atombindung zwischen zwei Atomen wird am einfachsten durch einen Strich zwischen den beiden Elementsymbolen dargestellt. Er kennzeichnet das bindende Elektronenpaar innerhalb des Molekülorbitals. ① ② ③ ④

■ Wasserstoffmolekül H—H

σ-Bindung

8

Die Ausbildung von Molekülorbitalen kann auch zwischen Atomen erfolgen, deren Außenelektronen sich in unvollständig besetzten *p*-Orbitalen befinden. Das Chlormolekül ist ein Beispiel für die Durchdringung von *p*-Orbitalen.
Im Chloratom liegt folgende Elektronenkonfiguration vor: ⑤ ⑥ ⑦



Danach ist das $3p_z$-Orbital nur mit einem Elektron besetzt. Bei der Durchdringung der $3p_z$-Orbitale zweier Chloratome entsteht ein Molekülorbital. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der bindenden Elektronen im Chlormolekül ist wie beim Wasserstoffmolekül zwischen den Atomkernen am größten (Abb. 10).

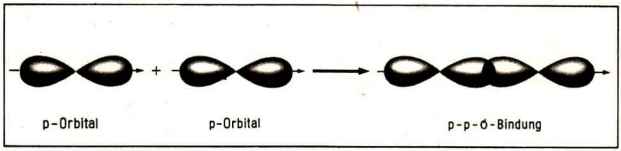


Abb. 10 Im Molekülorbital des Chlormoleküls durchdringen zwei *p*-Orbitale einander.

① Erläutern Sie die Ionenbeziehung an einem Beispiel!

② Kennzeichnen Sie das Wesen der Metallbindung!

③ Wie erfolgt die Kennzeichnung eines mit zwei Elektronen besetzten Orbitals? (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)

④ Vergleichen Sie das Ihnen bisher bekannte Bild der Atombindung mit dessen Darstellung auf der Grundlage des Orbitalmodells! (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)

⑤ Informieren Sie sich an Hand von Tabelle 2 über die Elektronenkonfiguration der Elemente in der zweiten Periode, die nur teilweise besetzte *p*-Orbitale haben!

⑥ Geben Sie die Elektronenkonfiguration des Chloratoms in der Kurzschreibweise an!

⑦ Welche Elemente besitzen Oktettkonfiguration? Von welchem Element strebt Chlor diese Konfiguration an?

▶ **Bei der Durchdringung von zwei *p*-Orbitalen entlang der Achse größter Aufenthaltswahrscheinlichkeit kommt es zur Ausbildung einer *p*-*p*-Bindung.**

Die Durchdringung von *p*-Orbitalen führt zu einer rotationssymmetrischen Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Molekülorbital. Die Bindungskräfte im Molekül wirken entlang einer gedachten Achse zwischen den betreffenden Atomkernen; sie sind gerichtet. Diese Bindung wird als **σ-Bindung** bezeichnet.
Auch im Wasserstoffmolekül ist das Molekülorbital rotationssymmetrisch zur Bindungsrichtung zwischen den beiden Atomkernen ausgebildet.

▶ **Eine Atombindung, bei der das Molekülorbital rotationssymmetrisch um die Kernverbindungslinie liegt, heißt σ-Bindung.**

■ Wasserstoffmolekül: *s*-*s*-σ-Bindung
Chlormolekül: *p*-*p*-σ-Bindung

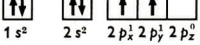
Ebenso wie bei der *s*-*s*-σ-Bindung wird auch bei der *p*-*p*-σ-Bindung das bindende Elektronenpaar durch einen Strich zwischen den beiden Elementsymbolen dargestellt.

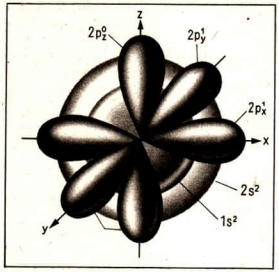
■ Wasserstoffmolekül: H—H
Chlormolekül: Cl—Cl

Bindungszustand in Alkanmolekülen 9

Grundzustand des Kohlenstoffatoms

Ein umfassendes Verständnis für die Bindungsverhältnisse in Molekülen organischer Verbindungen kann nur auf der Grundlage des Orbitalmodells für das Kohlenstoffatom erreicht werden. Das Kohlenstoffatom (Abb. 11) hat im Grundzustand folgende Elektronenkonfiguration:





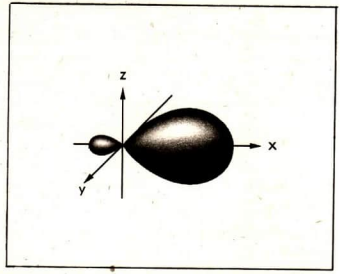


Abb. 11 Die Elektronen des Kohlenstoffatoms besetzen im Grundzustand zwei *s*-Orbitale und zwei *p*-Orbitale. Ein *p*-Orbital des 2*p*-Zustandes enthält keine Elektronen.
Abb. 12 Die sp^3-Hybridorbitale entstehen aus einem *s*-Orbital und drei *p*-Orbitalen. Hybridorbitale unterscheiden sich in der Form von *s*- und *p*-Orbitalen.

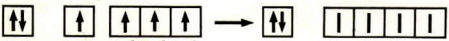
Danach befindet sich im $2p_x$- und $2p_y$-Orbital jeweils ein Elektron, während das $2p_z$-Orbital unbesetzt ist. Da die einfach besetzten *p*-Orbitale für chemische Reaktionen des Kohlenstoffs in erster Linie in Frage kommen, müßten die Moleküle der einfachsten Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindung die Formel CH_2 haben. Durch Experimente wurde jedoch für die Moleküle des einfachsten Kohlenwasserstoffes die Formel CH_4 nachgewiesen. Untersuchungen haben außerdem ergeben, daß die vier Wasserstoffatome im Methanmolekül völlig gleichartig an das Kohlenstoffatom gebunden sind. ①

Hybridisierung

Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffes kann nur so erklärt werden, daß die Atome beim Übergang in den gebundenen Zustand über vier ungepaarte Elektronen verfügen. Dieser Zustand tritt auf, wenn ein 2*s*-Elektron durch Energiezufuhr von außen in das noch freie 2*p*-Orbital gehoben wird. Dadurch geht das Kohlenstoffatom in einen angeregten Zustand über: ②



Die für den Übergang aus dem 2*s*- in das noch freie 2*p*-Orbital notwendige Energie entstammt der Bindungsenergie, die bei der Umsetzung der Atome der Reaktionspartner frei wird.
Durch die Anregung hat das Kohlenstoffatom vier ungepaarte Elektronen erhalten. Sie befinden sich jedoch in Orbitalen, die deutlich verschieden sind: ein *s*-Orbital, drei *p*-Orbitale. Diese verschiedenen Orbitale wandeln sich unter dem Einfluß der Atome der Reaktionspartner in vier neue, in Form und Energieinhalt identische Orbitale um: ③



① Informieren Sie sich über die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Methans!

② Erläutern Sie den Begriff der Anregung von Elektronen in einem Atom an Hand des Energieniveauschemas!

③ Wodurch unterscheiden sich die drei möglichen *p*-Orbitale eines Hauptenergieniveaus? (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)

④ Welche sp^3-Hybridorbitale können von einem Siliziumatom ausgebildet werden? (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)

▶ **Die Umwandlung von Atomorbitalen verschiedenen Energieinhalts und verschiedener Form in gleiche Orbitale wird als Hybridisierung bezeichnet. Die entstehenden Orbitale sind Hybridorbitale.**

■ Die Hybridisierung von einem 2*s*-Orbital und drei 2*p*-Orbitalen führt zu vier **$2sp^3$-Hybridorbitalen.** ④

Mit der Angleichung des Energieinhalts unterschiedlicher Orbitale ändert sich auch die Form der resultierenden Orbitale (Abb. 12).

Methanmolekül

Die vier sp^3-Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms sind energetisch völlig gleichwertig. Sie sind im Raum nach den Eckpunkten eines regelmäßigen Tetraeders ausgerichtet. Diese räumliche Anordnung stellt den energieärmsten und damit stabilsten Zustand von Hybridorbitalen des Kohlenstoffatoms dar, das Kohlenstoffatom befindet sich im **tetraedrischen Zustand** (Abb. 13).

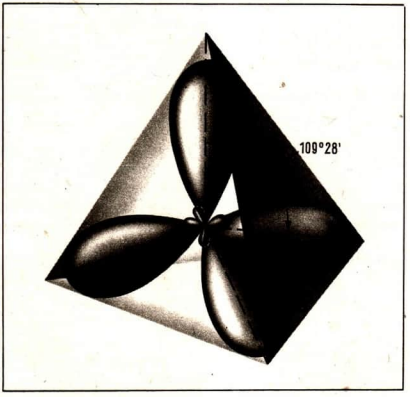
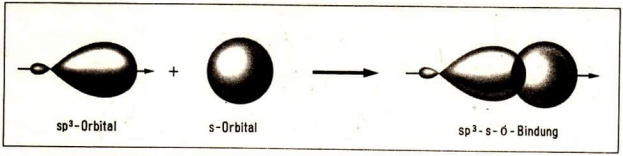


Abb. 13
Im tetraedrischen Valenzzustand enthält das Kohlenstoffatom vier sp^3-Hybridorbitale.



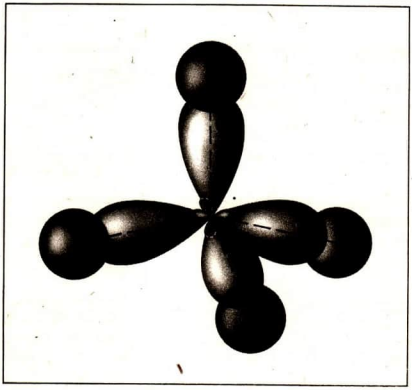


Abb. 14
Im Methanmolekül stehen als Valenzorbitale sp^3- und s-Orbitale zur Verfügung.
Abb. 15
Orbitalmodell des Methanmoleküls

Somit konnte, neben den experimentellen Beweisen, auch durch diese Modellvorstellung die Vermutung *Van't Hoffs* und *Le Bels* aus dem Jahre 1874 glänzend bestätigt werden, wonach die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms tetraedrisch orientiert sein müßten.

▶ **Die Symmetrieachsen der vier sp^3-Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms weisen nach den Eckpunkten eines regelmäßigen Tetraeders.** ①

Im Methanmolekül liegt eine Durchdringung der vier einfach besetzten $2sp^3$-Hybridorbitale vom Kohlenstoffatom mit den s-Orbitalen der vier Wasserstoffatome vor (Abb. 14 und 15). Die betreffenden Hybrid- und Atomorbitale werden als **Valenzorbitale** bezeichnet. Die Durchdringung der Valenzorbitale führt im Methanmolekül zu rotationssymmetrischen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen.

▶ **Im Methanmolekül ist jede Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung eine sp^3-s-σ-Bindung.**

Alkanmoleküle

In den Molekülen von Alkanen sind Kohlenstoffatome untereinander verbunden. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung ist das Ergebnis der Durchdringung von

① Welchen Valenzwinkel schließen sp^3-Hybridorbitale ein?

② Was verstehen Sie unter dem Begriff einer „homologen Reihe"?

③ Welche Ausrichtung der Kohlenstoffatome innerhalb der Alkankette folgt aus dem tetraedrischen Valenzwinkel? (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 28)

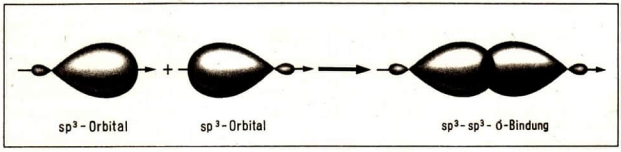


Abb. 16 Die Kohlenstoffatome in Alkanmolekülen enthalten sp^3-Hybridorbitale als Valenzorbitale.

sp^3-Hybridorbitalen der Kohlenstoffatome. Sie besitzt wie die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung Rotationssymmetrie und ist demzufolge eine σ-Bindung (Abb. 16). ②

▶ **In Alkanmolekülen ist jede Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung eine sp^3-sp^3-σ-Bindung, jede Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung eine sp^3-s-σ-Bindung.**

Da die sp^3-Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms nach den Eckpunkten eines regelmäßigen Tetraeders gerichtet sind, schließen auch zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen in Alkanmolekülen einen Valenzwinkel von 109° 28′ ein (Abb. 17). ③

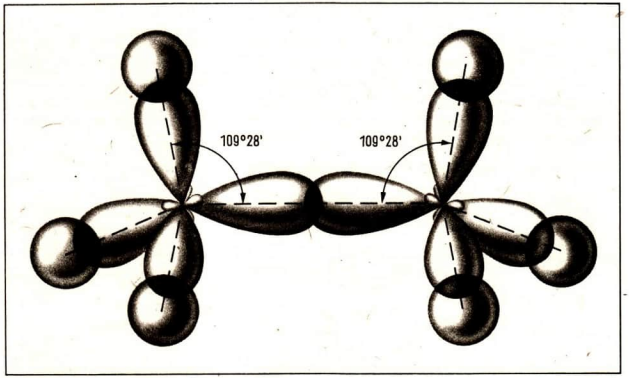


Abb. 17 Orbitalmodell des Äthanmoleküls

Werden Alkane höheren Temperaturen ausgesetzt, so kommt es zur Aufspaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen in den Molekülen. Die Spaltprodukte enthalten an einem Kohlenstoffatom ein oder mehrere Orbitale, die nicht mit anderen Orbitalen verknüpft sind. Derartige Atomgruppen mit einem ungepaarten Elektron sind im allgemeinen äußerst instabil und werden als **Radikale** bezeichnet. Die Reaktionsfähigkeit von Alkylradikalen wird bei der Hitzespaltung von Alkanen zur Herstellung von Petrolchemikalien ausgenutzt.

Bindungszustand in Molekülen anderer Verbindungen 10

Die Vorstellungen über Orbitalmodelle von Molekülen sind für die organische und anorganische Chemie gleichermaßen von Bedeutung. So können viele Eigenschaften anorganischer Verbindungen aus den Orbitalmodellen der betreffenden Moleküle erklärt werden.

Chlorwasserstoffmolekül

Molekülorbitale bilden sich auch bei der Durchdringung eines *s*-Orbitals mit einem *p*-Orbital. Das Valenzorbital des Chloratoms ist das $3p_z^1$-Orbital, im Wasserstoffatom ist das $1s^1$-Orbital als Valenzorbital enthalten.



Die Durchdringung der betreffenden Valenzorbitale führt zu einem Molekülorbital, das rotationssymmetrisch um die Kernverbindungslinie angeordnet ist (Abb. 18). ①

▶ **Im Chlorwasserstoffmolekül liegt eine *s-p-σ*-Bindung vor.**

Die bindenden Elektronen werden im Chlorwasserstoffmolekül vom Atomkern des Chloratoms stärker angezogen als vom Kern des Wasserstoffatoms. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der bindenden Elektronen ist in der Nähe des Atomkerns vom Chloratom größer als in der Nähe des Kerns vom Wasserstoffatom. Dadurch bildet sich im Bereich des Chloratoms ein negativer Ladungsschwerpunkt aus, im Bereich des Wasserstoffatoms entsteht ein positiver Ladungsschwerpunkt. ② ③

▶ **Das Chlorwasserstoffmolekül besitzt die Eigenschaften eines Dipols.**

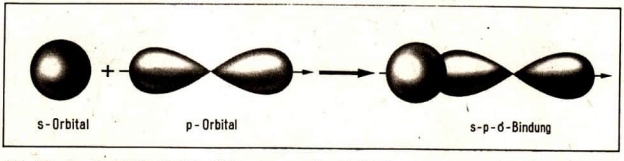


Abb. 18 Das Molekülorbital im Chlorwasserstoffmolekül ist aus einem *s*- und einem *p*-Orbital entstanden.

① In welchen Molekülen tritt eine p-p-σ-Bindung auf? Geben Sie jeweils die Nummer des Hauptenergieniveaus an, aus dem die p-Elektronen stammen!

② Erläutern Sie, in welchen Molekülen eine Ladungsverschiebung vorhanden ist: H_2, HBr, Br_2, HJ, J_2!

③ Worin besteht der Unterschied zwischen einer Atombindung mit partiellem Ionencharakter und einer reinen Ionenbeziehung?

④ Wodurch unterscheiden sich im Sauerstoffatom die $2p$- von den $2s$-Elektronen? Besteht zwischen den vier $2p$-Elektronen energetisch ein Unterschied?

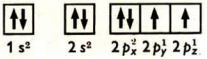
In Dipolmolekülen fallen die Ladungsschwerpunkte nicht zusammen.

$$\overset{\delta^+}{H} - \overset{\delta^-}{\underline{Cl}}$$

Mit den Zeichen δ^+ und δ^- soll angedeutet werden, daß das Wasserstoffatom und das Chloratom nur partielle Ladungen besitzen.

Wassermolekül

Das Sauerstoffatom hat im Grundzustand folgende Elektronenkonfiguration:



Im $2p_y$- und im $2p_z$-Orbital ist jeweils nur ein Elektron enthalten. Beide Orbitale stehen dem Sauerstoffatom als Valenzorbitale zur Verfügung. Im Wassermolekül liegen σ-Bindungen zwischen dem Sauerstoffatom und den beiden Wasserstoffatomen vor. Da das p_y-Orbital senkrecht zum p_z-Orbital ausgerichtet ist, müßte der Valenzwinkel im Wassermolekül 90° betragen (Abb. 19). Die s-p-σ-Bindung im Wassermolekül ist wie im Chlorwasserstoffmolekül polarisiert. ④

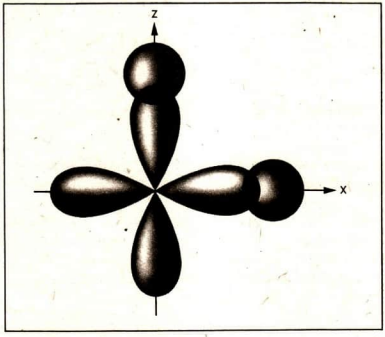
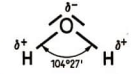


Abb. 19
Die Ausrichtung der Valenzorbitale im Sauerstoffatom ist für den Valenzwinkel in Sauerstoffverbindungen entscheidend.

Untersuchungen haben ergeben, daß der Valenzwinkel im Wassermolekül 104° 27′ beträgt. Die über den Winkel von 90° hinausgehende Spreizung wird durch die gegenseitige Abstoßung der partiell positiv geladenen Wasserstoffatome sowie der beiden Bindungselektronenpaare hervorgerufen. Die Formel des Wassermoleküls kann daher wie folgt dargestellt werden: ①



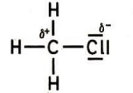
Wegen seines gewinkelten Baus fallen im Wassermolekül die Schwerpunkte der partiellen Ladungen der beiden Wasserstoffatome und die des Sauerstoffatoms nicht zusammen.

▶ **Das Wassermolekül ist gewinkelt und zeigt deshalb Dipolcharakter. Zwischen dem Sauerstoffatom und den beiden Wasserstoffatomen liegt jeweils eine polarisierte *s-p-σ*-Bindung vor.**

Moleküle von Halogenalkanen

1
▼ Monobromäthan und Monojodäthan werden mit wäßriger Silbernitratlösung geschüttelt. Das Reaktionsgemisch ist anschließend zu erwärmen.

In den Molekülen von Halogenalkanen ist die Kohlenstoff-Halogen-Bindung auf Grund der Durchdringung des einen sp^3-Hybridorbitals vom Kohlenstoffatom mit dem einfach besetzten p_z-Orbital des Halogenatoms zustande gekommen, es liegt eine ***sp³-p-σ*-Bindung** vor. ②
Ebenso wie im Chlorwasserstoff- und Wassermolekül ist auch bei den Molekülen von Halogenalkanen keine symmetrische Ladungsverteilung zwischen dem Kohlenstoff- und Halogenatom vorhanden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden bindenden Elektronen ist in der Nähe des Atomkerns vom Halogenatom größer als am Kern des Kohlenstoffatoms:



▶ **In den Molekülen von Halogenalkanen ist die Kohlenstoff-Halogen-Bindung eine polarisierte *sp³-p-σ*-Bindung.**

Die Kenntnis der polarisierten Zustände der Atombindung ist für die Erklärung der physikalischen und chemischen Eigenschaften organischer Stoffe von besonderer Bedeutung. ③
Da die Kohlenstoff-Halogen-Bindung im Gegensatz zur Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung partiellen Ionencharakter besitzt, ist eine Abspaltung des Halogenatoms als Anion leichter als die Trennung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung möglich. Für die Abschätzung der Festigkeit einer Bindung kann der Betrag ihrer Bindungsenergie herangezogen werden (Tab. 3).
Die Bindungsfestigkeit fällt in der Reihe C—Cl → C—J ab (Experiment 1).

① Zeichnen Sie unter Berücksichtigung der Größe des Sauerstoff- und Wasserstoffatoms ein Wassermolekül! Geben Sie die Lage der Ladungsschwerpunkte an!

② Wiederholen Sie die wichtigsten Darstellungsmethoden der Halogenalkane!

③ Besitzt das Tetrachlormethanmolekül Dipolcharakter?

④ Geben Sie die Reaktionsgleichung an! Um welchen Reaktionstyp handelt es sich hierbei?

Tabelle 3 Mittlere Bindungsenergien zwischen Kohlenstoffatomen und Atomen anderer Elemente

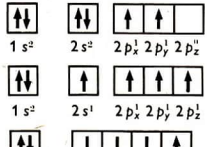
Bindung	Bindungsenergie in kcal · mol^{-1} für 25 °C
C—C	83
C—Cl	80
C—Br	68
C—J	52

Bindungszustand im Äthenmolekül 11

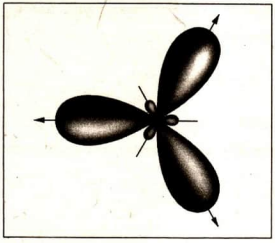
2

In einem Standzylinder wird Äthen mit Bromwasser geschüttelt. ④

Äthen gehört zu den ungesättigten Verbindungen und ist zu verschiedenen Additionsreaktionen befähigt (Experiment 2). Zwischen den beiden Kohlenstoffatomen im Äthenmolekül befindet sich eine Doppelbindung. Einfachbindungen und Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen unterscheiden sich durch ihre Bindungsfestigkeit voneinander. Im Äthenmolekül muß deshalb ein besonderer Bindungszustand vorliegen. Das Kohlenstoffatom besitzt verschiedene Hybridisierungsmöglichkeiten. So können sich auch zwei 2*p*-Orbitale mit dem einen 2*s*-Orbital kombinieren:



Bei der ***sp*²-Hybridisierung** ergeben sich drei 2*sp*²-Hybridorbitale sowie ein einfach besetztes 2p_z-Orbital. Die geometrische Form der *sp*²-Hybridorbitale ähnelt der der *sp*³-Hybridorbitale (↗ Abb. 13), ihre räumliche Anordnung ist jedoch anders. Die drei *sp*²-Hybridorbitale ordnen sich in einer Ebene an und schließen wegen ihrer Gleich-



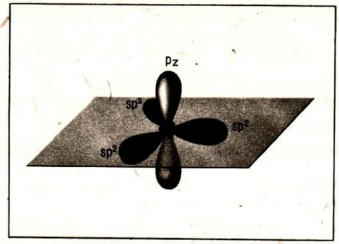


Abb. 20 und 21 Im trigonalen Valenzzustand des Kohlenstoffatoms befinden sich die drei sp^2-Hybridorbitale in einer Ebene. Das p-Orbital ist senkrecht zur Ebene der sp^2-Hybridorbitale ausgerichtet. Die Tetraederstruktur des Kohlenstoffatoms gilt nicht für den trigonalen Valenzzustand des Kohlenstoffatoms.

wertigkeit jeweils einen Valenzwinkel von 120° ein (trigonaler Zustand des Kohlenstoffatoms). Das $2p_z^1$-Orbital ist senkrecht zur Ebene der drei sp^2-Hybridorbitale ausgerichtet, da nur dann sein Verhältnis zu allen Hybridorbitalen gleich ist (Abb. 20 und 21). ①

▶ **Im Äthenmolekül befinden sich die Kohlenstoffatome im sp^2-hybridisierten Zustand.**

Dem sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatom stehen für die Ausbildung von Bindungen zwei qualitativ unterschiedliche Valenzorbitale zur Verfügung: drei sp^2-Hybridorbitale, ein p_z-Orbital.
Analog den Verhältnissen in den Alkanmolekülen sind im Äthenmolekül die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen σ-Bindungen: sp^2-s-σ-Bindungen. Das dritte sp^2-Hybridorbital ist für die Ausbildung einer σ-Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen frei und bildet eine sp^2-sp^2-σ-Bindung. Die zweite Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen im Äthenmolekül rührt von einer neuen Art der Durchdringung der beiden einfach besetzten $2p_z$-Orbitale her.

π-Bindung 12

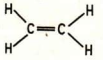
Für die Kombination zweier p-Orbitale sind prinzipiell drei Möglichkeiten gegeben (Abb. 22). Eine maximale Durchdringung ist nur bei der Anordnung der p-Orbitale nach Abbildung 22a zu erwarten, da wegen der großen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in Richtung der Achsen auch die Durchdringung der Orbitale in dieser Richtung am größten ist. Sind zwei p-Orbitale mit identischem Energieinhalt, aber verschiedener Orientierung kombiniert, so ist das Kriterium einer maximalen Durchdringung nicht erfüllt (Abb. 22b). Eine Bindung kommt nicht zustande. ②
Im Äthenmolekül besteht zwischen den beiden Kohlenstoffatomen bereits eine σ-Bindung. Sie bestimmt die Ausrichtung der anderen Orbitale und damit auch die Durchdringungsmöglichkeit zwischen den beiden nicht hybridisierten $2p_z$-Orbitalen (↗ Abb. 20 und 21). Die σ-Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen des Äthenmoleküls

① Wie groß ist der Valenzwinkel zwischen den sp^3-Hybridorbitalen? (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 28)

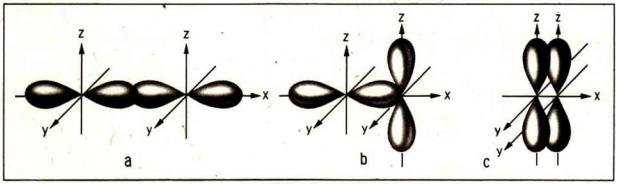
② Nennen Sie Moleküle, in denen eine p-p-σ-Bindung vorhanden ist! (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)

③ Welche Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms sind an ihr beteiligt?

läßt nur eine geringe Durchdringung der $2p_z$-Orbitale zu. Auch das Symmetrieelement ist jetzt nicht eine Achse, sondern eine Ebene, die durch die Atomkerne hindurchgeht. Das so entstehende Molekülorbital wird als **π-Orbital**, die Bindung als **π-Bindung** bezeichnet (Abb. 23). Eine π-Bindung kann nur gemeinsam mit einer σ-Bindung auftreten. Damit geht zugleich die Drehbarkeit zwischen den betreffenden Kohlenstoffatomen völlig verloren (Abb. 24). Die Bindungsverhältnisse im Äthenmolekül werden durch folgende Strukturformel dargestellt: ③



▶ **Im Äthenmolekül sind zwischen den beiden Kohlenstoffatomen je ein $2sp^2$-Hybridorbital zu einer σ-Bindung und je ein $2p_z$-Orbital zu einer π-Bindung kombiniert. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen sind sp^2-s-σ-Bindungen. Atombindungen, bei denen gleichzeitig eine σ- und eine π-Bindung auftreten, heißen Doppelbindungen.**



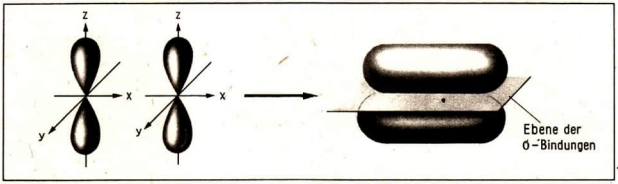


Abb. 22 Bei p-Orbitalen bestehen unterschiedliche Durchdringungsmöglichkeiten.
Abb. 23 Durch die Lage der σ-Bindungen im Molekül ist die Richtung der π-Bindung festgelegt. Die π-Bindung stellt eine flächensymmetrische Verteilung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von π-Elektronen dar.

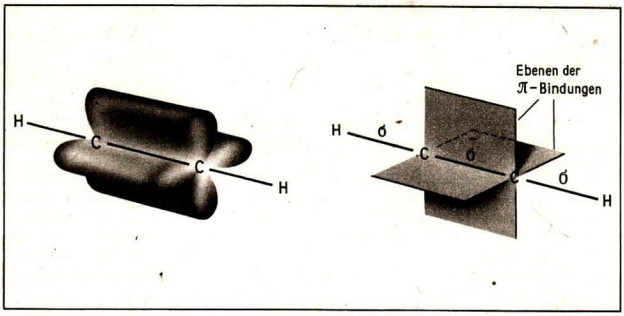
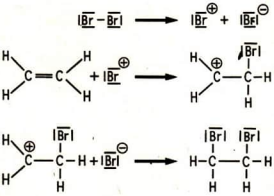


Abb. 24 Senkrecht zur Ebene der σ-Bindungen ist die Ebene der π-Bindung ausgerichtet.

Die bei der π-Bindung im Vergleich zur σ-Bindung vorhandene geringere Durchdringung der Valenzorbitale ist die Ursache dafür, daß die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung leichter als die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung reagiert. Die π-Elektronen lassen sich unter dem Einfluß geeigneter Reaktionspartner leicht verschieben, so daß sich entweder ein polarer oder ein radikalischer Zustand ausbilden kann:



Die Addition von Brom an Äthen (↗Experiment 2) verläuft über mehrere Stufen: ①②



Bindungszustand im Butadien- und Äthinmolekül 13

Butadienmolekül

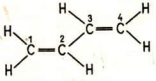
In den Molekülen von Butadien-(1.3) ist eine konjugierte Doppelbindung enthalten. Die vier Kohlenstoffatome in den Molekülen von Butadien-(1.3) befinden sich im sp^2-hybridisierten Zustand. Zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 sowie 3 und 4 treten

① Wie kann man Doppelbindungen nachweisen?

② Erläutern Sie das Wesen der Additionsreaktion an einem selbstgewählten Beispiel!

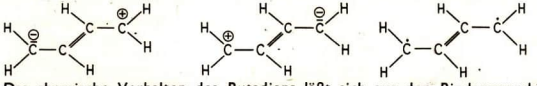
③ Vergleichen Sie die Bindungsverhältnisse im Butadienmolekül mit denen im Äthenmolekül! (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 30)

④ Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die 1.4-Addition und die 1.2-Addition von Brom an Butadien-(1.3) auf!



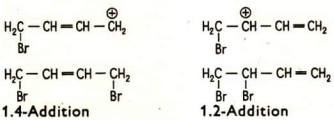
jeweils eine σ-Bindung und eine π-Bindung auf. Die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 müßte dann eine σ-Bindung sein. Aus dem Modell des Butadienmoleküls ist jedoch ersichtlich, daß alle vier $2p_z$-Orbitale einander durchdringen können (Abb. 25). ③

Ebenso wie beim Äthen gibt es auch vom Butadienmolekül angeregte Strukturen:



Das chemische Verhalten des Butadiens läßt sich aus den Bindungsverhältnissen in seinen Molekülen erklären. Butadien reagiert mit Halogenen vornehmlich unter 1.4-Addition, aber auch durch 1.2-Addition.

Die Additionsreaktion des Butadiens mit Brom verläuft über folgende Stufen: ④



1.4-Addition 1.2-Addition

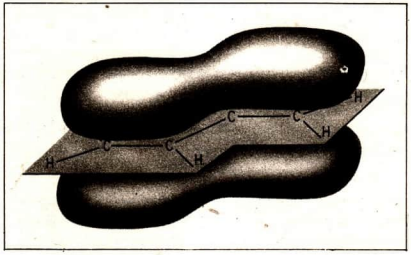


Abb. 25
Die π-Orbitale im Butadienmolekül befinden sich oberhalb und unterhalb der Ebene der σ-Bindungen.

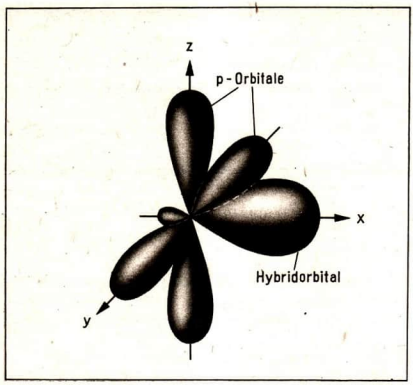


Abb. 26
Im digonalen Valenzzustand enthält das Kohlenstoffatom ein *sp*-Hybridorbital und zwei *p*-Orbitale.

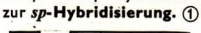
Äthinmolekül

Im Äthinmolekül sind die beiden Kohlenstoffatome durch eine Dreifachbindung miteinander verknüpft.

H—C ≡ C—H

Die Reaktionsfähigkeit des Äthins läßt darauf schließen, daß im Äthinmolekül nicht nur σ-Bindungen vorliegen. Neben der sp^3- und sp^2-Hybridisierung besteht für das Kohlenstoffatom noch die Möglichkeit zur ***sp*-Hybridisierung.** ① ② ③

Kohlenstoffatom (*sp*-hybridisierter Zustand):



Die Achsen der beiden *sp*-Hybridorbitale fallen derart zusammen, daß ihre Richtung einander entgegengesetzt ist (digonaler Zustand des Kohlenstoffatoms). Der Winkel zwischen ihnen beträgt 180°. Die beiden unveränderten 2*p*-Orbitale ordnen sich sowohl zueinander als auch zu den beiden Hybridorbitalen senkrecht an, da nur so eine maximale Symmetrie gegeben ist (Abb. 26).
Im Äthinmolekül erfolgt die Durchdringung je eines *sp*-Hybridorbitals zur ***sp-sp-σ*-Bindung** zwischen den Kohlenstoffatomen. σ-Bindungen werden ebenfalls zu den beiden Wasserstoffatomen ausgebildet. Die zwei 2*p*-Orbitale treten paarweise zu Molekülorbitalen zusammen. Ihre Anordnung ist sowohl zueinander als auch zur Kernverbindungslinie der Kohlenstoffatome senkrecht, so daß π-Bindungen vorliegen (Abb. 27). Die Dreifachbindung im Äthinmolekül setzt sich daher aus einer σ-Bindung und zwei π-Bindungen zusammen.

Im Äthinmolekül sind zwischen den beiden Kohlenstoffatomen je ein 2*sp*-Hybridorbital zu einer σ-Bindung und je zwei 2*p*-Orbitale zu zwei π-Bindungen kombiniert. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen sind *sp-s-σ*-Bindungen.

① Informieren Sie sich über die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Äthins!

② Erläutern Sie die analoge Schlußfolgerung für das Äthen!

③ Leiten Sie diesen Vorgang, ausgehend vom nichtangeregten Kohlenstoffatom, ab! (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)

④ Wer stellte die erste Benzolformel auf, die auch noch heute aus Zweckmäßigkeitsgründen vielfach benutzt wird?

⑤ Vergleichen Sie das Ergebnis der Reaktion von Brom mit Benzol mit der bei Äthen beziehungsweise Äthin!

⑥ Unter welchen Umständen ist eine glatte Addition von Wasserstoff möglich? Welche Verbindung entsteht bei der vollständigen Hydrierung von Benzol?

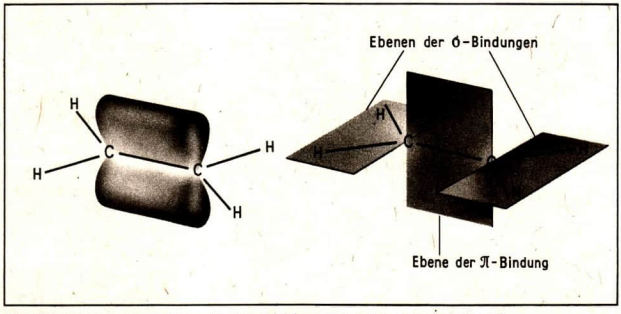


Abb. 27 Die Lage der σ- und π-Bindungen führt zu einer linearen Anordnung der Atome im Äthinmolekül.

Aromatischer Bindungszustand 14

3 ▼ Etwas Benzol wird mit der doppelten Menge Bromwasser versetzt und geschüttelt.

4 ▼ Benzol, Eisenfeilspäne und trockenes Brom werden im Reagenzglas leicht erwärmt.

Benzol C_6H_6 ist die einfachste aromatische Verbindung. Das Benzolmolekül besteht aus sechs ringförmig angeordneten Kohlenstoffatomen, an die jeweils ein Wasserstoffatom gebunden ist. ④ ⑤ ⑥

Jedes Kohlenstoffatom befindet sich im sp^2-hybridisierten Zustand. Zwischen zwei Kohlenstoffatomen tritt eine sp^2-sp^2-σ-Bindung auf. Da der Winkel zwischen zwei Kohlenstoffatomen 120° beträgt und die sp^2-Hybridorbitale in einer Ebene angeordnet sind, kommt es im Benzolmolekül zur Ausbildung eines ebenen, regelmäßigen Sechs-

ecks. Das dritte $2sp^2$-Hybridorbital eines jeden Kohlenstoffatoms bildet jeweils mit einem Wasserstoffatom eine sp^2-s-σ-Bindung. Jedem Kohlenstoffatom steht nun noch das $2p_z$-Orbital zur Verfügung. Diese sechs einfach besetzten $2p_z$-Orbitale führen nicht zu drei Doppelbindungen im Benzolmolekül, vielmehr kommt es zu einer Durchdringung dieser Orbitale unter Bildung eines **π-Elektronensextetts** (Abb. 28 und 29). ① Zur Kennzeichnung der Struktur des Benzols werden folgende Formeln benutzt:



Die linke Formel mit dem eingezeichneten Ring symbolisiert das π-Elektronensextett zutreffender als die an isolierte Doppelbindungen erinnernde Darstellung in der rechten Formel.

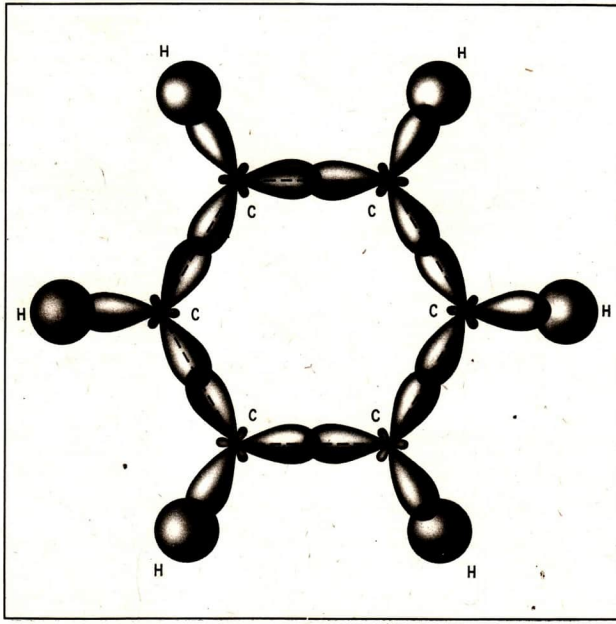


Abb. 28 Die σ-Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen und zwischen den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen des Benzolmoleküls liegen in einer Ebene.

① Leiten Sie die Orbitalbesetzung für diesen Zustand aus der Elektronenkonfiguration des nicht angeregten Kohlenstoffatoms ab!

② Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf und erläutern Sie an ihr, daß das Auftreten von Bromwasserstoff eine eindeutige Aussage über den Reaktionstyp bei diesem Experiment zuläßt!

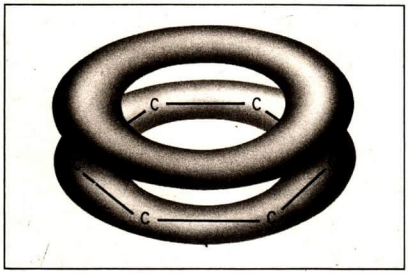
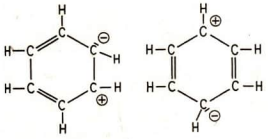


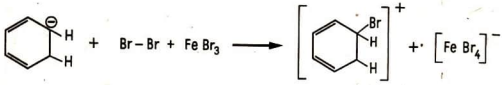
Abb. 29
Das π-Elektronensextett im Benzolmolekül ist oberhalb und unterhalb der Ebene der σ-Bindungen angeordnet.

▶ **Im Benzolmolekül bestehen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen gleichwertige sp^2-sp^2-σ-Bindungen. Jedes Wasserstoffatom ist über eine sp^2-s-σ-Bindung an ein Kohlenstoffatom gebunden. Der Kohlenstoffring ist Symmetrieebene für das π-Elektronensextett.**

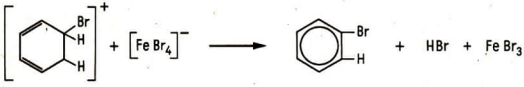
Die chemischen Eigenschaften des Benzols sind auf den aromatischen Bindungszustand zurückzuführen. Mit Brom reagiert Benzol bei Zimmertemperatur nicht durch Additionsreaktion, zwischen Brom und Benzol findet eine Substitutionsreaktion statt. (Experiment 3). ②
Der Mechanismus der Halogenierungsreaktion läßt sich folgendermaßen erklären: Die Halogenierung findet nur in Gegenwart eines Halogenüberträgers statt (Experiment 4). Das Brom reagiert mit dem Eisen zum Eisen(III)-bromid $FeBr_3$. Dieses wiederum zeigt des Bestreben, mit Brom das Komplexion $[FeBr_4]^-$ zu bilden.
Das entstehende Bromkation ist nun das eigentliche substituierende Ion. Das wird aus den folgenden polaren Grenzstrukturen des Benzolmoleküls verständlich:



In dieser Struktur reagiert das Benzol mit Brom bei Gegenwart von Eisen(III)-bromid. Dabei wird das Bromkation Br^+ an das Kohlenstoffatom des Benzolrings treten, das ein einsames Elektronenpaar besitzt (elektrophile Substitution):



Als unmittelbare Folgereaktion tritt eine Abspaltung von Wasserstoff-Ionen aus dem Benzolkern unter Bildung von Brombenzol, Bromwasserstoff und Rückbildung von Eisen(III)-bromid auf, das somit für die Fortsetzung der Reaktion zur Verfügung steht:



Wiederholung und Übung 15

1. Welches Kriterium muß für die Ausbildung von Molekülorbitalen gewährleistet sein?
2. Charakterisieren Sie das Wesen der σ-Bindung! Nennen Sie einfache Moleküle, in denen σ-Bindungen auftreten! (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)
3. Fertigen Sie zur Erläuterung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung eine Skizze des betreffenden Orbitalmodells an! (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)
4. Zeigen Sie am Beispiel der Halogenalkane die Bedeutung einer polarisierten σ-Bindung im Molekül für das chemische Verhalten der Verbindung!
5. Beschreiben Sie das Auftreten von sp^2- und sp-Hybridorbitalen als Folge weiterer Hybridisierungsmöglichkeiten des Kohlenstoffatoms! (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)
6. Leiten Sie aus den Bindungsverhältnissen der Kohlenstoffatome in Äthen, Äthin und Benzol das unterschiedliche Verhalten dieser Verbindungen gegenüber Brom ab!
7. Vervollständigen Sie folgende Tabelle: (↗Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)

Formel	Anregungszustand der Kohlenstoffatome	Art der Atombindung
C_3H_8		C—C : C—H : sp^3-s-σ-Bindung
C_2H_4	sp^2-hybridisiert	C—C : C—H :
CH_3Cl		C—H : C—Cl:
	sp-hybridisiert	C—C : C—H :
C_6H_6		C—C : C—H :

Ermittlung der Summen- und Strukturformel

Qualitative Elementaranalyse 16

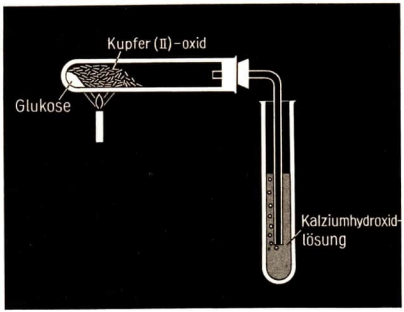
Durch **qualitative Elementaranalyse** werden die Elemente bestimmt, aus denen sich ein Stoff aufbaut. Die Untersuchung erfolgt nach verschiedenen Methoden:

1. Umsetzung der Untersuchungssubstanz unter Bildung gasförmiger Stoffe, die nachgewiesen werden,
2. Anwendung von Ionenreaktionen bei Stoffen, die aus Ionen aufgebaut sind,
3. Umwandlung von Stoffen, die Atombindungen im Molekül enthalten, in Stoffe mit Ionenbeziehung.

Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Stickstoff und Schwefel kommen besonders häufig in Verbindungen vor.

Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff

5 Kalziumkarbonat wird mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und das entstehende Gas in Kalziumhydroxidlösung eingeleitet.

6 

Eine Mischung von Glukose mit der mehrfachen Menge Kupfer(II)-oxid wird stark erhitzt und das entstehende Gas in Kalziumhydroxidlösung eingeleitet (Abb. 30).

Abb. 30
Kohlenstoff und Wasserstoff werden in Glukose durch Erhitzen mit Kupfer(II)-oxid nachgewiesen.

7 Über eine Methanolflamme wird ein kaltes, trockenes Becherglas mit der Öffnung nach unten gehalten.

Der Nachweis von Kohlenstoff in anorganischen und organischen Verbindungen kann durch Bildung von Kohlendioxid erfolgen. Bei den Karbonaten wird die zu prüfende

Substanz mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure umgesetzt (Experiment 5). Organische Verbindungen werden durch Erhitzen mit Kupfer(II)-oxid zersetzt, wobei Kohlendioxid entsteht (Experiment 6). Glukose reagiert mit Kupfer(II)-oxid nach folgender Reaktionsgleichung: ① ② ③

$$C_6H_{12}O_6 + 12CuO \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 12Cu$$

▶ **Kohlenstoff kann in anorganischen und organischen Verbindungen als Kohlendioxid nachgewiesen werden.**

Bei der oxydativen Zerlegung einer organischen Verbindung nach Experiment 6 entsteht aus dem Wasserstoff der Untersuchungssubstanz Wasser, das sich am kalten Teil des Reagenzglases niederschlägt. Bei organischen Verbindungen, die ohne Rußbildung abbrennen, kann der Nachweis für Wasserstoff auch nach Experiment 7 geführt werden. Der Wasserstoff wird bei der Verbrennung des untersuchten Stoffes in Wasser übergeführt, das am kalten Becherglas einen Beschlag von kleinen Tröpfchen bildet.

▶ **Der Nachweis von Wasserstoff kann durch Bildung von Wasser erfolgen.**

Nachweis von Chlor

8 ▼ Eine Lösung von Natriumchlorid wird nach dem Ansäuren durch Salpetersäure mit Silbernitratlösung versetzt.

9 ▼ Ein Gemisch von Trichlormethan und Silbernitratlösung wird erwärmt.

10 ▼ Eine Probe einer chlorhaltigen organischen Verbindung (Chlorphenol) wird mit Hilfe eines Kupferdrahtes in die entleuchtete Flamme eines Brenners gebracht.

Chlorid-Ionen reagieren mit Silber-Ionen unter Bildung von schwerlöslichem Silberchlorid und werden auf diese Weise nachgewiesen (Experiment 8).

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

In den Molekülen organischer Verbindungen sind Chloratome und Atome anderer Halogene meist durch Atombindung mit Kohlenstoffatomen verknüpft (Experiment 9). Zum Nachweis von Chlor werden deshalb besondere Nachweisreaktionen angewendet. Eine Möglichkeit zum Nachweis von Chlor in organischen Verbindungen ist durch die **Beilsteinprobe** gegeben (Experiment 10). In der Brennerflamme zerfällt die organische Verbindung, wobei sich durch Reaktion mit dem Kupfer des Drahtes etwas Kupfer(II)-chlorid bildet. Das Kupfer(II)-chlorid verdampft bei der hohen Temperatur der entleuchteten Flamme und färbt die Flamme charakteristisch grün. ④ ⑤

▶ **Der Nachweis von Chlorid-Ionen erfolgt durch Fällung als Silberchlorid. Die Beilsteinprobe dient zum Nachweis von Chlor in organischen Verbindungen.**

Nachweis von Stickstoff

11 ▼ **Vorsicht!** Etwas Ammoniumsulfat wird mit Natriumhydroxidlösung versetzt und erwärmt. Das entweichende Gas wird mit rotem Lackmuspapier und durch Geruch geprüft.

12 ▼ **Vorsicht!** Zerkleinertes Eiweiß (Haare, Vogelfedern, Eiklar) wird mit Natriumhydroxid vermengt und im Reagenzglas erhitzt. Das entweichende Gas wird wie bei Experiment 11 geprüft.

① Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Umsetzung von Kaliumkarbonat mit Chlorwasserstoffsäure und für die Bildung des weißen Niederschlages in der Kalziumhydroxidlösung auf!

② Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die vollständige Oxydation von Oktadekan $C_{18}H_{38}$ mit Kupfer(II)-oxid auf!

③ Wieviel Gramm Kupfer(II)-oxid werden theoretisch zur Umsetzung von 1,8 g Glukose im Sinne der angeführten Reaktionsgleichung benötigt? Welches notwendige Mischungsverhältnis Glukose : Kupfer(II)-oxid ergibt sich für Experiment 6 aus dem Ergebnis dieser Berechnung?

④ Beschreiben Sie den Bindungszustand im Monochlormethan!

⑤ Begründen Sie, warum Trichlormethan mit wäßriger Silbernitratlösung erst nach langer Zeit einen Niederschlag von Silberchlorid ergibt! (↗ Experiment 9)

⑥ Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für folgende Umsetzungen auf:
Ammoniumchlorid + Kalziumhydroxid, Ammoniumoxalat + Natriumhydroxid!

⑦ Überprüfen Sie, ob die Umsetzung von Ammoniumsulfat mit Natriumhydroxid eine Redoxreaktion ist!

⑧ Warum muß beim Nachweis von Sulfat-Ionen die wäßrige Lösung vor Zugabe der Bariumchloridlösung erst mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert werden?

Eine Anzahl stickstoffhaltiger Verbindungen spaltet beim Erhitzen mit Alkalimetallhydroxiden Ammoniak ab, das durch seine basische Reaktion und seinen Geruch identifiziert werden kann (Experimente 11 und 12). Aus Ammoniumsalzen verdrängen schwerflüchtige Basen das Ammoniak. ⑥ ⑦

$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$

▶ **Die Bildung von Ammoniak, das durch Umsetzung mit Alkalimetallhydroxiden entsteht, dient zum Nachweis von Stickstoff.**

Nachweis von Schwefel

13 ▼ Natriumsulfatlösung wird nach dem Ansäuern durch Chlorwasserstoffsäure mit Bariumchloridlösung versetzt.

14 ▼ **Vorsicht!** Ein Gemisch aus Keratin (Haaren, Horn, Vogelfedern) und Kaliumnitrat wird solange vorsichtig erhitzt, bis sich eine klare Schmelze gebildet hat. Die Schmelze wird nach dem Abkühlen in Wasser gelöst, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und dann mit Bariumchloridlösung versetzt.

Liegt Schwefel in einer Verbindung in Form von Sulfat-Ionen vor, so erfolgt der Nachweis durch Fällung mit Bariumsulfat (Experiment 13). ⑧
Zum Nachweis von Schwefel in organischen Verbindungen wird die zu prüfende Substanz durch Erhitzen mit Kaliumnitrat durch Oxydation zersetzt. Dabei werden die vorhandenen Schwefelatome in Sulfat-Ionen übergeführt und als Bariumsulfat gefällt (Experiment 14).

▶ **Schwefel kann als Bariumsulfat nachgewiesen werden.**

Mol, molare Masse, molares Volumen

Bei den bisher vorgenommenen quantitativen Berechnungen wurde der Begriff Mol mit zwei Angaben verknüpft: einmal mit der Masse des Stoffes, die dessen relativer Atommasse beziehungsweise Molekülmasse zahlenmäßig gleich ist, zum anderen mit der Anzahl von $6{,}024 \cdot 10^{23}$ Teilchen.
Diese Angaben sollen künftig durch zwei Begriffe erfaßt werden. Das **Mol** ist die **Einheit der Stoffmenge.** Ein Mol ist die Stoffmenge von soviel Teilchen, wie in 12 g des Kohlenstoffisotops $^{12}_{6}C$ enthalten sind; in Zahlen angegeben: $6{,}024 \cdot 10^{23}$ Teilchen. Das Kurzzeichen für die Einheit der Stoffmenge ist **mol.**

■ 1 mol Kohlenstoff C sind $6{,}024 \cdot 10^{23}$ Kohlenstoffatome
1 mol Chlor Cl_2 sind $6{,}024 \cdot 10^{23}$ Chlormoleküle
1 mol Kupfer(II)-chlorid $CuCl_2$ sind $6{,}024 \cdot 10^{23}$ Kupfer-Ionen und
$2 \cdot 6{,}024 \cdot 10^{23}$ Chlorid-Ionen

▶ **Ein Mol ist die Stoffmenge, die aus ebenso vielen Teilchen besteht, wie Atome in 12 g des Kohlenstoffisotops $^{12}_{6}C$ enthalten sind.**

Der Quotient aus der Masse eines Stoffes (in g) und der Stoffmenge (in mol) wird als **molare Masse** M bezeichnet.

■ molare Masse von Chlor Cl_2:

$$M = \frac{142\ g}{2\ mol}$$

$$M = 71\ g \cdot mol^{-1}$$

molare Masse von Kohlendioxid CO_2:

$$M = \frac{22\ g}{0{,}5\ mol}$$

$$M = 44\ g \cdot mol^{-1}$$

Der Zahlenwert der molaren Masse ist der relativen Atommasse beziehungsweise Molekülmasse des betreffenden Stoffes gleich. Die molaren Massen stehen bei chemischen Reaktionen im stöchiometrischen Verhältnis. ① ② ③

▶ **Die molare Masse eines Stoffes ist der Quotient aus dessen Masse und dessen Stoffmenge. Die Einheit der molaren Masse ist $g \cdot mol^{-1}$.**

Bei gasförmigen Stoffen ist die Angabe der Masse nicht zweckmäßig, weil die Massebestimmung von Gasen experimentelle Schwierigkeiten bereitet. In der Praxis wird deshalb das Volumen der Gase bestimmt.
Der Quotient aus dem Volumen (in l) und der Stoffmenge (in mol) wird als **molares Volumen** bezeichnet.

■ molares Volumen von Chlor Cl_2:

$$V = \frac{44{,}8\ l}{2\ mol}$$

$$V = 22{,}4\ l \cdot mol^{-1}$$

molares Volumen von Kohlendioxid CO_2:

$$V = \frac{67{,}2\ l}{3\ mol}$$

$$V = 22{,}4\ l \cdot mol^{-1}$$

Die molaren Volumen von Gasen stehen bei chemischen Reaktionen ebenso wie die molaren Massen im stöchiometrischen Verhältnis und können als Grundlage für stöchiometrische Berechnungen dienen. ④

① Wie groß ist die molare Masse von Äthanol, Kupfer(II)-oxid, Glukose und Schwefelsäure?

② Welche Masse hat 1 mol Äthanol?

③ Wieviele Mol sind in 112 g Kalziumoxid, 30 g Äthansäure, 31,2 g Benzol und 0,2 g Natriumhydroxid enthalten?

④ 0,25 mol Wasserstoff nehmen im Normzustand ein Volumen von 5,6 l ein. Berechnen Sie das molare Volumen von Wasserstoff!

▶ **Der Quotient aus dem Volumen (in l) und der Stoffmenge (in mol) wird als molares Volumen bezeichnet. Das molare Volumen von Gasen beträgt im Normzustand annähernd 22,4 l · mol^{-1}.**

Durchführung der quantitativen Elementaranalyse

15 ▼ In einem Reagenzglas wird eine genau bestimmte Masse wasserfreies Methanol mit überschüssigem Kupfer(II)-oxid vorsichtig erhitzt. Das entstehende Kohlendioxid wird in einem Kolbenprober aufgefangen. Anschließend ist das Volumen des Kohlendioxids am Kolbenprober abzulesen. Zimmertemperatur und Luftdruck werden festgestellt.

Durch qualitative Elementaranalyse wird geprüft, welche Elemente in einer Verbindung enthalten sind. Die Untersuchung eines Stoffes hinsichtlich des Masseanteils der nachgewiesenen Elemente ist Aufgabe der **quantitativen Elementaranalyse**.
Zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff muß die Untersuchungssubstanz durch Oxydation in Kohlendioxid und Wasser übergeführt werden. Die Masse der entstandenen Oxydationsprodukte wird festgestellt. Beim Kohlendioxid kann die Messung durch Wägung erfolgen (Abb. 31). Das Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff durch Wägung ist von *Justus von Liebig* bereits im Jahre 1831 entwickelt worden und dient heute in abgewandelter Form zur Untersuchung kleinster Substanzmengen.
Die Masse des entstandenen Kohlendioxids kann auch durch Volumenmessung ermittelt werden (Experiment 15). Bei der Auswertung des Experimentes muß das ermittelte Volumen Kohlendioxid auf den Normzustand und dann auf Masseprozente Kohlenstoff umgerechnet werden.

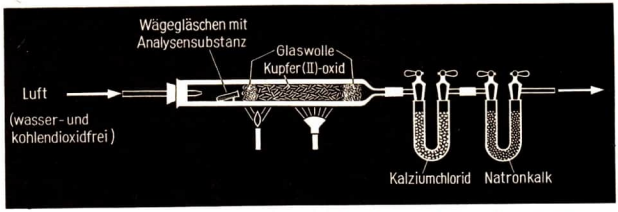


Abb. 31 Kohlendioxid und Wasser entstehen durch Oxydation der Untersuchungssubstanz und werden von Kalziumchlorid beziehungsweise Natronkalk absorbiert.

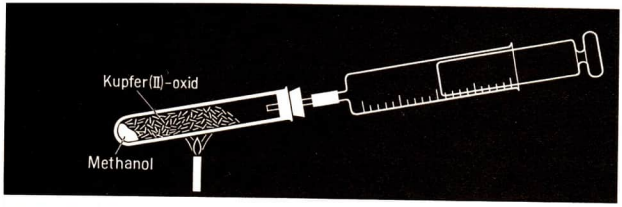


Abb. 32 Durch Oxydation des Methanols bilden sich Kohlendioxid und Wasser. Das Volumen des Kohlendioxids kann im Kolbenprober gemessen werden.

■ Kohlenstoff soll nach Experiment 15 quantitativ bestimmt werden (Abb. 32).

Meßgrößen:

Methanol	Volumen im Kolbenprober		Zimmer-temperatur	Luftdruck
	vor der Reaktion	nach der Reaktion		
in g	in ml	in ml	in °C	in Torr
0,048	0	36,1	20	760

Bei der Oxydation von 0,048 g Methanol entsteht Kohlendioxid, das bei 20 °C und 760 Torr ein Volumen von 36,1 ml einnimmt.

Auswertung:

1. Berechnung des Volumens Kohlendioxid im Normzustand aus dem gemessenen Volumen Kohlendioxid
   Die Umrechnung erfolgt mit Hilfe eines Nomogramms (Abb. 33), aus dem ein Umrechnungsfaktor F abgelesen wird.

   $v_0 = v \cdot F$
   $v_0 = 36{,}1 \text{ ml} \cdot 0{,}91$
   $v_0 = 32{,}9 \text{ ml}$

2. Berechnung der Masse Kohlenstoff aus dem Volumen Kohlendioxid im Normzustand

$$1 \text{ mol} \cdot 22400 \frac{\text{ml}}{\text{mol}} \triangleq 1 \text{ mol} \cdot 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Volumen Kohlendioxid in ml	22400	32,9
Masse Kohlenstoff in g	12	m_c

$22400 \text{ ml} : 12 \text{ g} = 32{,}9 \text{ ml} : m_c$
$m_c = 0{,}018 \text{ g}$

① Bei der Kohlenstoffbestimmung einer organischen Verbindung (Einwaage 0,055 g) werden 27,9 ml Kohlendioxid (Normzustand) ermittelt. Wieviel Masseprozent Kohlenstoff enthält diese Verbindung?

② Eine Verbindung ergibt bei einer gravimetrischen Elementaranalyse bei einer Einwaage von 0,039 g folgende Werte: Kohlendioxid 0,132 g; Wasser 0,027 g. Die Angaben sind auf Masseprozent Kohlenstoff und Wasserstoff umzurechnen!

③ Berechnen Sie die Masseprozente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff einer Verbindung aus folgenden Angaben einer Elementaranalyse: Einwaage 0,150 g; Kohlendioxid 0,220 g, Wasser 0,090 g!

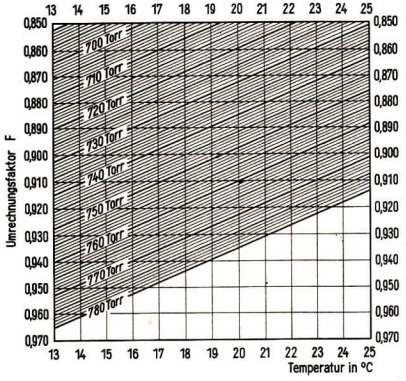


Abb. 33
Die Größe für die gemessene Temperatur wird auf der Abszisse aufgesucht. Der Schnittpunkt der Senkrechten mit der Geraden für den gemessenen Druck ergibt auf der Ordinate den Wert für den Umrechnungsfaktor F.

3. Berechnung der Masseprozente Kohlenstoff aus der Masse Kohlenstoff

Masse Methanol in g	0,048	100
Masse Kohlenstoff in g	0,018	m_c

$0{,}048\ g : 0{,}018\ g = 100\ g : m_c$

$m_c = 37{,}5\ g$

Ergebnis:

Methanol enthält 37,5 M% Kohlenstoff. ① ② ③
Zur quantitativen Erfassung der anderen am Molekülaufbau beteiligten Elemente sind besondere Analysenverfahren notwendig.

▶ **Durch die quantitative Elementaranalyse wird die Zusammensetzung einer Verbindung in Masseprozenten ermittelt.**

Ermittlung der relativen Molekülmasse

Ein weiterer wichtiger Schritt bei der Untersuchung einer unbekannten Verbindung ist die Ermittlung der relativen Molekülmasse dieses Stoffes. Die (absolute) **Atommasse** gibt die Masse eines bestimmten Atoms in Gramm an. ①
Die **relative Atommasse** ist der Quotient aus der Masse eines Atoms und dem zwölften Teil der Atommasse des Kohlenstoffisotops $^{12}_{6}C$. ② ③ ④
Die **relative Molekülmasse** ist der Quotient aus der Masse eines Moleküls und dem zwölften Teil der Atommasse des Kohlenstoffisotops $^{12}_{6}C$. Sie ist der Summe der betreffenden relativen Atommassen gleich. ⑤
In der Forschung werden verschiedene Methoden zur Bestimmung der relativen Molekülmasse angewendet. Eine dieser Methoden beruht auf der Bestimmung der Dampfdichte des zu untersuchenden Stoffes in der Apparatur nach *Viktor Meyer* (Abb. 34).

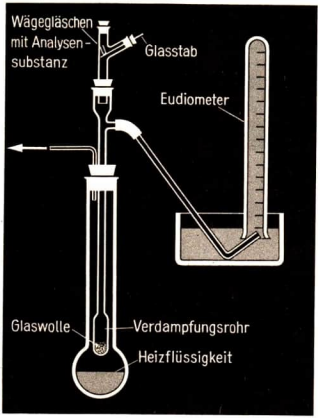


Abb. 34
Die verdampfende Analysensubstanz verdrängt ein gleichgroßes Luftvolumen, das im Eudiometer gemessen wird.

■ Die relative Molekülmasse von Methanol soll ermittelt werden:

Meßgrößen:

Methanol	Volumen im Eudiometerrohr		Zimmer-temperatur	Luftdruck
	vor der Reaktion	nach der Reaktion		
in g	in ml	in ml	in °C	in Torr
0,040	0	29,0	17	750

① Begründen Sie, warum die absolute Atommasse nicht durch Wägung bestimmt werden kann!

② Die relativen Atommassen können aus der Anzahl der Nukleonen annähernd berechnet werden. Warum kann dabei die Masse der Elektronen vernachlässigt werden?

③ Erläutern Sie den Begriff „Massenzahl" eines Atoms!

④ Geben Sie die relative Atommasse von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Natrium und Sauerstoff an!

⑤ Geben Sie die relative Molekülmasse von Propan, Butanol, Hexadekansäure und Saccharose an!

⑥ Berechnen Sie die relative Molekülmasse eines Stoffes aus folgenden Angaben: Einwaage 0,023 g; Dampfvolumen (Normzustand) 11,2 ml!

Bei der Verdampfung von 0,040 g Methanol wird ein Luftvolumen verdrängt, das bei 17 °C und 750 Torr eine Größe von 29,0 ml besitzt.

Auswertung:

1. Berechnung des Methanolvolumens im Normzustand aus dem gemessenen Luftvolumen
   Das gemessene Luftvolumen entspricht dem Volumen des Methanoldampfes. Es wird mit Hilfe des Nomogramms (↗ Abb. 33, S. 43) auf den Normzustand umgewandelt.
   $V_0 = v \cdot F$
   $V_0 = 29{,}0\ \text{ml} \cdot 0{,}91$
   $V_0 = 26{,}4\ \text{ml}$
2. Berechnung der molaren Masse aus dem molaren Volumen des Methanols

$$1\ \text{mol}\ \frac{22400\ \text{ml}}{\text{mol}} = 1\ \text{mol}\ \frac{m}{\text{mol}}$$

Volumen Methanol in ml	26,4	22400
Masse Methanol in g	0,040	m

$26{,}4\ \text{ml} : 0{,}040\ \text{g} = 22400\ \text{ml} : m$
$m = 33{,}9\ \text{g}$

Der für m ermittelte Zahlenwert ist der relativen Molekülmasse des Methanols gleich. ⑥

▶ **Aus dem Verhältnis Dampfvolumen eines Stoffes (im Normzustand) zur Masse dieses Stoffes läßt sich die molare Masse und damit auch die relative Molekülmasse des Stoffes ermitteln.**

Aufstellen der Summenformel 19

Die Ergebnisse der Elementaranalyse gestatten nur die Aufstellung einer Verhältnisformel für die betreffende Verbindung. Sie wird aus den prozentualen Anteilen der enthaltenen Elemente berechnet.

■ Ermittlung der Verhältnisformel von Methanol

1. Prozentualer Anteil der Elemente
   37,5 M% Kohlenstoff
   12,5 M% Wasserstoff
   50,0 M% Sauerstoff
2. Berechnung des Quotienten aus dem prozentualen Anteil und der relativen Atommasse

$$C: \frac{37,5}{12} = 3,12 \quad H: \frac{12,5}{1} = 12,5 \quad O: \frac{50}{16} = 3,13$$

3. Umrechnung des Quotienten auf ganze Zahlen

$$C: \frac{3,12}{3,12} \approx 1 \quad H: \frac{12,5}{3,12} \approx 4 \quad O: \frac{3,13}{3,12} \approx 1$$

Ergebnis: Das Atomverhältnis im Methanolmolekül beträgt
C : H : O = 1 : 4 : 1.

Daraus ergibt sich die Verhältnisformel für Methanol: $(CH_4O)_n$.
Aus der Verhältnisformel und der relativen Molekülmasse einer Verbindung läßt sich die Summenformel aufstellen.

■ Ermittlung der Summenformel von Methanol

1. Berechnung der relativen Molekülmasse aus der Verhältnisformel $(CH_4O)_n$

n	1	2	3
relative Molekülmasse	32	64	96

2. Vergleich der experimentell ermittelten relativen Molekülmasse mit der berechneten relativen Molekülmasse
   Die experimentell ermittelte Größe von 33,9 für die relative Molekülmasse stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der Größe für $n = 1$ überein.

Ergebnis:

Methanol hat die Summenformel CH_4O. ① ② ③ ④
Um zur Summenformel einer chemischen Verbindung zu gelangen, sind mehrere Schritte notwendig, die nachstehend zusammengestellt sind.

	Schritte	■
1.	Durchführung der qualitativen Elementaranalyse	Ergebnis: Kohlenstoff Wasserstoff Sauerstoff
2.	Durchführung der quantitativen Elementaranalyse (gravimetrische Methode)	Einwaage: 0,047 g Substanz Ergebnis: 0,132 g Kohlendioxid 0,027 g Wasser

① Ermitteln Sie aus folgenden Angaben die Summenformel einer untersuchten Verbindung, die aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut ist! Einwaage 0,038 g; Ergebnisse der Elementaranalyse: Kohlendioxid 0,073 g, Wasser 0,045 g. Ergebnis der Bestimmung der relativen Molekülmasse: 46.

② Eine Verbindung besteht aus 85,7 M% Kohlenstoff und 14,3 M% Wasserstoff. Für die relative Molekülmasse wird experimentell der Wert 29 bestimmt. Berechnen Sie die Summenformel dieser Verbindung!

③ Berechnen Sie aus folgenden Angaben die Summenformel einer Verbindung, die aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut ist! Einwaage 0,033 g; Ergebnisse der Elementaranalyse: Kohlendioxid 0,085 g, Wasser 0,016 g. Ergebnis der Bestimmung der relativen Molekülmasse: 110.

④ Für eine Verbindung wird auf Grund von Analysen die allgemeine Summenformel $(C_2H_4Cl)_x$ und die relative Molekülmasse mit 249 bestimmt. Berechnen Sie die Summenformel dieser Verbindung, wobei Sie berücksichtigen müssen, daß der experimentell ermittelte Wert 249 nur einen Näherungswert darstellt!

	Schritte	■
3.	Errechnen der Masseprozente der vorhandenen Elemente	76,6 M% Kohlenstoff 6,4 M% Wasserstoff 17,0 M% Sauerstoff
4.	Ermitteln der Verhältnisformel	$C:\frac{76,6}{12}$ $H:\frac{6,4}{1}$ $O:\frac{17}{16}$ C : 6,38 H : 6,40 O : 1,06 C : H : O = 6 : 6 : 1 $C_{6n}H_{6n}O_n$ oder $(C_6H_6O)_n$
5.	Bestimmung der molaren Masse und damit der relativen Molekülmasse (zum Beispiel nach *Viktor Meyer*)	Einwaage: 0,141 g Substanz abgelesenes Volumen, auf Normzustand umgerechnet: 35,4 ml relative Molekülmasse: 89
6.	Aufstellen der Summenformel aus der Verhältnisformel und der relativen Molekülmasse	Bei $(C_6H_6O)_n$ ergibt sich für $n = 1$ eine Molekülmasse 94 $n = 2$ eine Molekülmasse 188 $n = 3$ eine Molekülmasse 282 Da experimentell eine Größe von 89 ermittelt wurde, ergibt sich $n = 1$. Damit kommt der untersuchten Substanz folgende Summenformel zu: C_6H_6O

▶ **Für die Ermittlung der Summenformel einer Verbindung wird neben den Ergebnissen der quantitativen Elementaranalyse noch die relative Molekülmasse benötigt.**

Chemische Methoden der Konstitutionsaufklärung

16 ▼ Ammoniakalische Silbernitratlösung wird mit Methanallösung versetzt und erwärmt:

17 ▼ **Vorsicht!** Wasserfreies Äthanol wird mit konzentrierter Äthansäure und konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Anschließend wird vorsichtig bis zum Sieden erhitzt und der entweichende Dampf durch Geruch geprüft.

18 ▼ Methanol wird mit Borsäure und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Anschließend wird zum Sieden erwärmt und der entweichende Dampf entzündet.

19 ▼ Ölsäure (Oktadezensäure) wird in Tetrachlormethan gelöst, mit Bromwasser versetzt und das Ganze kräftig geschüttelt.

20 ▼ **Vorsicht!** Wasserfreiem Äthanol wird ein Stück Natrium zugesetzt. Das entstehende Gas wird pneumatisch aufgefangen, dann entzündet und das Aussehen der Flamme geprüft. Anschließend sind dem Äthanol weitere kleine Stücke Natrium zuzusetzen, bis sich ein weißer Stoff aus der Flüssigkeit abscheidet.

Die Summenformel einer Verbindung sagt noch nichts über die Bindungsverhältnisse zwischen den einzelnen Atomen und deren Stellung im Molekül aus.
Besonders in der organischen Chemie gibt es auf Grund der Isomerie sehr viele Verbindungen, die bei gleicher Summenformel verschiedenen Molekülbau besitzen und daher sehr unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen.
Aus diesem Grund ergibt sich nach Ermittlung der Summenformel einer chemischen Verbindung für den Chemiker als nächste Aufgabe die Aufklärung der Struktur (Konstitution) dieses Stoffes. Zur Strukturaufklärung stehen chemische und physikalische Methoden zur Verfügung. Sie umfassen eine Vielzahl von zweckmäßigen Experimenten, aus denen wichtige Schlüsse hinsichtlich der Struktur eines Stoffes gezogen werden können.
Chemische Methoden zur Konstitutionsaufklärung beruhen darauf, daß mit Hilfe von Reagenzien solche Reaktionsabläufe bewirkt werden, die Rückschlüsse auf das Vorhandensein bestimmter Atomgruppen (funktioneller Gruppen) beziehungsweise Ionen im untersuchten Stoff gestatten. So kann durch Zugabe von Chlorwasserstoffsäure zu einer Substanz festgestellt werden, daß Kohlendioxid entweicht (↗ Experiment 5, Seite 37). Damit wird nicht nur die Anwesenheit von Kohlenstoff in der untersuchten Verbindung, sondern auch von Karbonat-Ionen nachgewiesen. Durch die Fällung von Bariumsulfat bei Experiment 13 (Seite 39) kann nicht nur die Anwesenheit von Schwefel, sondern auch von Sulfat-Ionen nachgewiesen werden. Die Prüfung der wäßrigen Lösungen von Substanzen mit geeigneten Indikatoren gibt Antwort auf die Frage, ob der untersuchte Stoff eine Säure oder Base ist. Zur Identifizierung von funktionellen Gruppen bei organischen Verbindungen werden Umsetzungen mit speziellen Reagenzien verwendet (Experimente 16 und 17). ① ② ③
Bei der Auswertung solcher Reaktionen ist zu beachten, daß manche Umsetzungen keinen eindeutigen Beweis einer bestimmten Atomgruppe, sondern nur einen allgemeinen Hinweis liefern. Die Fällung von elementarem Silber nach Experiment 16 bedeutet nur, daß die betreffende Verbindung Reduktionsvermögen besitzt. Der positive Ausfall dieser Probe ist daher lediglich als Hinweis auf ein mögliches Vorhandensein der Aldehydgruppe zu werten. Der eindeutige Nachweis für diese Atomgruppe muß durch zusätzliche Reaktionen erbracht werden. ④

① Wie weisen Sie in einer wäßrigen Lösung von Natriumkarbonat die Karbonat-Ionen durch eine Fällungsreaktion nach?

② Nennen Sie weitere Reaktionen zum Nachweis von Ionen und geben Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen an!

③ Nennen Sie Indikatoren und ihre Farbumschläge!

④ Erläutern Sie mit Hilfe einer Reaktionsgleichung, zu welchen Verbindungen Aldehyde bei der Oxydation umgewandelt werden!

Soll die Existenz von alkoholischen Hydroxylgruppen nachgewiesen werden, so ist die Umsetzung der unbekannten Substanz mit Karbonsäuren zu charakteristisch riechenden Estern geeignet (Experiment 17). Die Esterbildung kann auch zum Nachweis der Karboxylgruppe in den Molekülen organischer Verbindungen verwendet werden. Eine Reaktion, die speziell zum Nachweis von Methanol beziehungsweise Borsäure H_3BO_3 dient, ist die Bildung von Borsäuretrimethylester $B(OCH_3)_3$, das mit durchgehend grüngefärbter Flamme brennt (Experiment 18). Auch Äthanol und die fol-

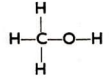
Tabelle 4 Organisch-chemische Nachweismethoden

Nachweis für	Reagens	Reaktionsmerkmal
Reduktionsvermögen einer Verbindung	ammoniakalische Silbernitratlösung	beim Erwärmen Ausfällung eines dunklen Niederschlages (evtl. Bildung eines Silberspiegels) durch Reduktion von Silber-Ionen zu Silber
Hydroxylgruppe —OH	bestimmte Karbonsäuren	Bildung von Estern mit nicht zu hoher Siedetemperatur; Geruchsprobe
Karboxylgruppe —COOH	bestimmte Alkanole	
Methanol beziehungsweise niedrigmolekulare Alkanole	Borsäure	Bildung von Estern, die charakteristische grüne Flammenfärbungen liefern. Der Methanolester brennt mit durchgehend gefärbter Flamme. Äthanol- bis Dekanolester liefern nur einen grünen Flammensaum
Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen C=C und C≡C	Brom	Entfärbung infolge Addition von Brom

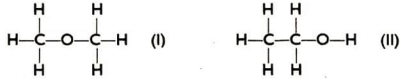
genden Alkanole bis Dekanol bilden analoge Borsäureester, die jedoch nur einen grünen Flammensaum ergeben. ① ② ③ ④ ⑤

Strukturbesonderheiten im Molekül, wie zum Beispiel Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen, können ebenfalls durch charakteristische Reaktionen nachgewiesen werden (Experiment 19). Tabelle 4 enthält eine Zusammenstellung der beschriebenen Methoden.

Bei einer geringen Anzahl von organischen Verbindungen, deren Moleküle nur aus wenigen Atomen aufgebaut sind, ergibt sich die Strukturformel aus der Summenformel und den bekannten Wertigkeiten der aufbauenden Atome. Ein Beispiel hierfür ist Methanol, dessen Summenformel mit CH_4O bestimmt wurde. In diesem Fall ist nur eine Strukturformel möglich:



Eine andere Atomanordnung ist bei diesem sehr einfach gebauten Stoff nicht möglich. Bei höher molekularen Verbindungen ist die Anzahl der denkbaren Strukturen auf Grund der Isomerie groß. Man prüft in solchen Fällen, welche der möglichen Strukturen in Einklang mit dem chemischen Verhalten des betreffenden Stoffes steht. Dieses Vorgehen sei an einem Beispiel erläutert. Für Äthanol wurde die Summenformel C_2H_6O ermittelt. Auf Grund der Wertigkeiten kann man folgende Strukturformeln aufstellen:



In Formel (I) sind alle Wasserstoffatome in bezug auf ihre Stellung gleichwertig, in Formel (II) nimmt ein Wasserstoffatom eine Sonderstellung ein.

Man führt in solchen Zweifelsfällen chemische Umsetzungen der betreffenden Verbindung durch, um hieraus Schlußfolgerungen auf die Struktur zu ziehen. Ein solches Experiment ist zum Beispiel die Reaktion von Äthanol mit Natrium (Experiment 20). Hierbei entsteht Wasserstoff und (nach dem Eindampfen) ein weißer Stoff, für welchen die Summenformel C_2H_5ONa ermittelt wurde. Auf Grund dieser Analyse und der Beobachtung, daß sich bei der Umsetzung von Äthanol mit Natrium Wasserstoff gebildet hat, kann folgende Reaktionsgleichung aufgestellt werden:

$$2\,C_2H_6O + 2\,Na \longrightarrow \underset{\substack{\text{Natriumäthoxid}\\\text{(Natriumäthylat)}}}{2\,C_2H_5ONa} + H_2$$

Aus der Formel des bei Experiment 20 gebildeten Natriumäthoxids erkennt man, daß im Äthanolmolekül ein Wasserstoffatom eine Sonderstellung einnimmt. Quantitative Untersuchungen haben ergeben, daß nie mehr als ein Wasserstoffatom je Molekül durch Natrium ersetzbar ist. Betrachtet man die Formeln (I) und (II), so erkennt man, daß in der Atomanordnung (II) ein Wasserstoffatom eine besondere Stellung einnimmt.

Es liegt demnach der Schluß nahe, daß diese Formel die Struktur des Äthanols richtig angibt, daß also für Äthanol die Formel CH_3-CH_2-OH, das heißt, daß die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe angenommen werden kann. ⑥ ⑦

① Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für folgende Umsetzungen auf:
Äthanol + Äthansäure, Methanol + Propansäure!

② Erläutern Sie, welche Bedeutung die Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure bei Experiment 17 hat!

③ Welche Chemikalien setzen Sie einer unbekannten Substanz zu, um den Nachweis für die Karboxylgruppe –COOH zu führen?

④ Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Bildung der Ester auf, die sich aus Borsäure und Methanol beziehungsweise Äthanol bilden!

⑤ Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Addition von Brom an Ölsäure $C_{17}H_{33}COOH$!

⑥ Wieviel Milliliter Wasserstoff (Normzustand) entstehen bei der Umsetzung von 0,23 g Äthanol mit einer ausreichenden Menge Natrium?

⑦ Berechnen Sie die Menge Äthanol, die sich theoretisch mit 1,15 g Natrium umsetzt!

In Übereinstimmung damit stehen auch andere Reaktionen des Äthanols, bei denen die Hydroxylgruppe als Ganzes abgespalten und beispielsweise durch Halogen ersetzt wird:

$$CH_3-CH_2-\mathbf{OH} + \mathbf{HCl} \longrightarrow CH_3-CH_2-Cl + \mathbf{H_2O}$$

Im Falle des Äthanols genügen einige wenige verhältnismäßig einfache Reaktionen zur eindeutigen Strukturbestimmung. Bei komplizierter gebauten Verbindungen sind meist sehr langwierige chemische Untersuchungen notwendig, und es gibt zahlreiche Verbindungen, bei denen chemische Reaktionen allein zu keiner klaren Strukturaussage führen.

Physikalische Methoden der Konstitutionsaufklärung

Zur Aufklärung der Struktur chemischer Verbindungen werden in zunehmendem Umfang physikalische Methoden angewendet. Mit Hilfe dieser Analysenmethoden wird nicht nur die Strukturformel einer untersuchten Verbindung ermittelt, sondern man erhält dabei auch Angaben über den Feinbau des Moleküls, zum Beispiel über Molekülgröße, Atomabstände und Bindungswinkel. Diese Untersuchungsmethoden sind weitere Beweise, daß es der Wissenschaft immer mehr und besser gelingt, die Welt zu erkennen. Die Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung – auch auf dem Gebiet der Strukturuntersuchungen – zeigen deutlich, daß die Welt in ihrer Struktur geordnet und erkennbar ist und ein System von gesetzmäßig sich vollziehenden materiellen Prozessen darstellt.

Die physikalischen Methoden zur Strukturuntersuchung haben im allgemeinen nicht nur eine größere Aussagekraft, sondern erfordern auch gegenüber den klassischen chemischen Arbeitsweisen meist einen erheblich geringeren Zeitaufwand. Bei kompliziert gebauten Molekülen ist eine rein chemische Strukturaufklärung überhaupt nicht möglich.

Dem forschenden Chemiker steht zu Strukturuntersuchungen heute eine Vielzahl von physikalischen Geräten zur Verfügung, die zum Teil bereits automatisch arbeiten. Bei der oft sehr komplizierten Auswertung der erhaltenen Meßgrößen stellt die elektronische Rechentechnik eine wertvolle Hilfe dar. Die vollständige Strukturermittlung eines Stoffes ist fast niemals durch Anwendung einer einzigen physikalischen Methode möglich. Meist gibt erst die Kombination verschiedener Verfahren ein vollständiges Bild des Molekülaufbaues.

Im folgenden sollen einige der wichtigsten physikalischen Methoden zur Strukturaufklärung, die für die Chemie von Bedeutung sind, kurz beschrieben werden.

Absorptionsspektroskopie. Die spektroskopischen Verfahren beruhen auf der Wechselwirkung der Moleküle mit einer eingestrahlten elektromagnetischen Schwingung. Verwendet wird ein sehr breites Band aus dem Bereich der elektromagnetischen Schwingungen, das von der energiereichen Röntgenstrahlung über Ultraviolett, dem sichtbaren und Infrarotbereich bis hin zu den energieärmeren Hochfrequenzwellen reicht. Dabei gründet sich auf jeden Bereich der elektromagnetischen Schwingungen eine besondere spektroskopische Methode. ①②

Für die Strukturermittlung ist die **Ultrarotspektroskopie** von besonderem Interesse. Die Energie der Ultrarotstrahlen (UR-Strahlen) ist gerade so groß, um Rotationen und Schwingungen der Atome eines Moleküls anzuregen. Im automatischen Ultrarot-Spektralphotometer wird die zu untersuchende Probe nacheinander mit elektromagnetischen Schwingungen der Wellenlängen von 2,5 ··· 25 nm durchstrahlt (Abb. 35). Dabei wird für jede Wellenlänge die Stärke der Strahlungsabsorption ermittelt. Das so erhaltene Wellenlängen-Absorptions-Diagramm – das UR-Spektrum – zeigt eine Vielzahl von „Banden" unterschiedlicher Form und Höhe, die den verschiedenen Rotations-Schwingungsmöglichkeiten der untersuchten Molekülart entsprechen (Abb. 36). Aus der Größe und Lage der „Banden" kann zum Beispiel auf die Art der Bindungen, auf funktionelle Gruppen und auf räumliche Anordnung der Atome im Molekül geschlossen werden. Die Auswertung der UR-Spektren erfordert allerdings sehr viel Erfahrung.

Magnetische Spinresonanz. Ebenso wie Elektronen besitzen manche Atomkerne einen Spin. In einem angelegten äußeren Magnetfeld bestimmter Größe nehmen diese Atomkerne dann definierte Winkelstellungen ein, deren Energien sich jeweils um einen Betrag ΔE unterscheiden. Diese Energiedifferenz ΔE ist um so größer, je stärker das auf den Kern wirkende Magnetfeld ist. Wirkt nun eine zusätzliche elektromagnetische Strahlung der Frequenz ν, die gerade die Energie $\Delta E = h \cdot \nu$ besitzt, auf die zu untersuchende Probe ein, dann findet Resonanzabsorption statt, die Atomkerne „klappen" kurzzeitig in die energiereichere Lage um, wobei der elektromagnetischen Strahlung Energie entzogen wird.

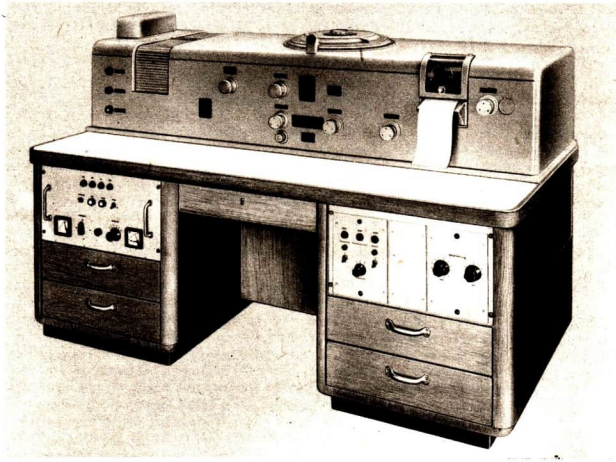


Abb. 35 Vollautomatisches Infrarot-Spektralphotometer UR 20 vom VEB Carl Zeiss Jena

① Wodurch unterscheidet sich ein Emissionsspektrum von einem Absorptionsspektrum?

② Vergleichen Sie die Wellenlänge des sichtbaren Bereichs des elektromagnetischen Spektrums mit der Wellenlänge der Röntgenstrahlung!

Dieses Prinzip wird bei der Methode der **kernmagnetischen Resonanz (KMR-Spektroskopie)** angewendet. Diese Methode wird heute meist nach dem englischen Namen „Nuclear Magnetic Resonance" als **NMR-Spektroskopie** bezeichnet. Bei diesem Verfahren besitzt die Untersuchung der Wasserstoffkerne (Protonen) die größte praktische Bedeutung.

Für die Protonen existieren nur zwei Stellungen im Magnetfeld; entweder befinden sie sich in Parallellage oder in Antiparallellage, also in Lagen mit unterschiedlicher Energie. Man müßte nun erwarten, daß sämtliche Protonen eines Moleküls die gleiche Resonanzfrequenz besitzen. Die Anwendung des beschriebenen Prinzips für die chemische Strukturforschung wird jedoch dadurch möglich, daß die Elektronen, die sich in der Nähe eines Wasserstoffkernes befinden, eine magnetische Abschirmwirkung besitzen. Bei einem angelegten äußeren Magnetfeld bestimmter Stärke wirkt also an jedem Wasserstoffkern eines Moleküls, der eine unterschiedliche Elektronenumgebung beziehungsweise „chemische" Umgebung besitzt, eine andere effektive Feldstärke. Demzufolge wird auch die Resonanzfrequenz von der chemischen Umgebung des betreffenden Wasserstoffkernes abhängen.

Im NMR-Spektrogramm werden daher so viele Resonanzsignale aufgezeichnet, wie Protonen mit unterschiedlicher Umgebung vorhanden sind; Äthanol $CH_3—CH_2—OH$ liefert z. B. drei Protonen-Resonanzsignale, während Benzol C_6H_6 (hier haben alle sechs Wasserstoffkerne die gleiche Umgebung) nur ein Resonanzsignal ergibt.

Die NMR-Spektroskopie liefert wertvolle Informationen über den Molekülbau, wie sie zum Teil mit keiner anderen Methode zu erhalten sind. Sie hat sich besonders bei der Strukturuntersuchung neuer Substanzen bewährt. Viele Tausende Strukturen konnten in den letzten Jahren mit Hilfe dieser Methode aufgeklärt werden. Wegen der hohen Anschaffungskosten der benötigten Geräte kann die NMR-Spektroskopie nur an größeren Forschungseinrichtungen betrieben werden.

In völlig analoger Weise wie die Kernresonanz kann auch die Elektronenspinresonanz der Moleküle untersucht werden. Der Anwendungsbereich der **Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie)** ist jedoch geringer.

Massenspektrometrie. Die Massenspektrometrie ist in der Physik schon lange als Methode bekannt, um verschiedene Isotope zu trennen und zu identifizieren. Neuerdings wird sie in der organischen Chemie auch als leistungsfähige Analysenmethode verwendet. Die zu untersuchende Substanz wird im Spektrometer einer energiereichen Elektronenstrahlung ausgesetzt. Dabei spalten sich die Moleküle zum größten Teil in elektrisch geladene Bruchstücke unterschiedlicher

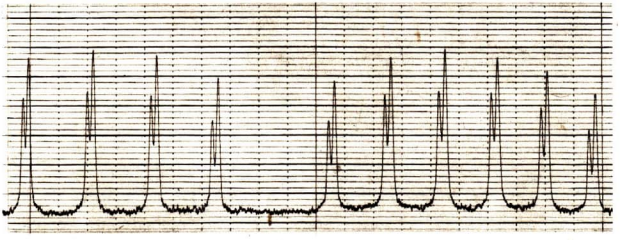


Abb. 36 UR-Spektrum für Chlorwasserstoff

Größe. Relative Menge und Massenzahl der Bruchstücke werden im Massenspektrogramm registriert, dessen Auswertung in vielen Fällen die Summenformel einer unbekannten Verbindung liefert. Die Massenspektrometrie gibt außerdem auch wertvolle Hinweise auf die Struktur und stellt deshalb eine ideale Ergänzung der übrigen Untersuchungsmethoden dar.

Röntgenstrukturanalyse. Eine der kompliziertesten Methoden zur Strukturaufklärung ist die Röntgenstrukturanalyse. Aus der Winkelverteilung der an einem Molekül gebeugten Röntgenstrahlung läßt sich – nach sehr aufwendiger mathematischer Behandlung – auf den Feinbau des Moleküls schließen. Durch Anwendung der Röntgenstrukturanalyse konnten beispielsweise die Strukturen kompliziert gebauter Naturstoffe – so unter anderem die Struktur von Vitamin B_{12} – aufgeklärt werden.

Wiederholung und Übung 21

1. Wie bestimmt man die Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff, die in einer organischen Verbindung enthalten sind?
2. Schildern Sie den rechnerischen Weg, der vom Ergebnis einer Elementaranalyse einer aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebauten Verbindung (Mengen Kohlendioxid und Wasser) zur allgemeinen Summenformel führt!
3. Auf Grund der Elementaranalyse eines Stoffes wird ein Atomzahlenverhältnis C:H:O = 3:8:1 ermittelt. Warum genügt diese Angabe noch nicht für die Aufstellung der Summenformel?
4. Begründen Sie, warum man aus der Dampfdichte eines Stoffes dessen relative Molekülmasse berechnen kann!
5. Welche Beziehung besteht bei der Dampfdichtebestimmung nach *Viktor Meyer* zwischen den Siedetemperaturen der untersuchten Substanz und der Heizflüssigkeit?
6. Die Elementaranalyse eines Kohlenwasserstoffs ergab 92,3 M% Kohlenstoff und 7,7 M% Wasserstoff. Der experimentell gefundene Wert für die relative Molekülmasse beträgt 76. Welche Summenformel hat die untersuchte Verbindung?
7. Berechnen Sie aus folgenden Angaben die Summenformel einer Verbindung, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut ist! Einwaage 0,045 g; Ergebnisse der Elementaranalyse: Kohlendioxid 0,066 g, Wasser 0,027 g. Experimentell bestimmte relative Molekülmasse: 28.
8. Wie groß ist die relative Molekülmasse eines Stoffes, dessen Untersuchung nach *Viktor Meyer* bei einer Einwaage von 0,0225 g folgenden Wert liefert: 16,8 ml (Normzustand)?

Makromolekulare Stoffe

Besonderheiten makromolekularer Stoffe 22

Grundbegriffe

Zu den **makromolekularen Stoffen** zählen vor allem natürliche und synthetische organische, aber auch anorganische Stoffe. Beispiele für natürliche organische Stoffe sind Stärke, Zellulose und Eiweiße. Zu den synthetischen organischen Stoffen zählt man beispielsweise Chemiefaserstoffe und Plaste. Nur wenige anorganische Stoffe bestehen aus Makromolekülen. Silizium und Phosphor sind Elemente, die Makromoleküle bilden können. Der weitaus größte Teil der makromolekularen Stoffe enthält Kohlenstoff, gehört also zu den organischen Verbindungen.
Die Grenze zwischen niedrig- und hochmolekularen Stoffen kann nicht scharf gezogen werden. Sie liegt bei einer relativen Molekülmasse von etwa 1000.
Im Gegensatz zu reinen niedrigmolekularen Stoffen bestehen makromolekulare Stoffe aus einem Gemisch unterschiedlich großer Moleküle, die jedoch einheitlich nach dem gleichen Prinzip aufgebaut sind. Beispielsweise besteht Zellulose aus etwa 10 verschiedenen Zellulosehomologen, die man praktisch nicht voneinander unterscheiden kann. Deshalb betrachtet man Zellulose als einen einheitlichen Stoff.

▶ **Makromolekulare Stoffe sind Gemische mehrerer ähnlicher Molekülarten, die als einheitliches Ganzes reagieren. Reine niedrigmolekulare Stoffe bestehen dagegen nur aus einer Molekülart.**

Die Makromoleküle sind entweder aus gleichen oder unterschiedlichen Molekülbausteinen aufgebaut. Zellulose ist zum Beispiel nur aus Glukoseresten zusammengesetzt. Eiweißmoleküle enthalten dagegen bis zu 20 verschiedene Aminosäurereste.



Abb. 37 Die Makromoleküle können entsprechend der Anordnung der Bausteine verschiedene Molekülform besitzen.

Makromoleküle sind unverzweigt, verzweigt oder vernetzt (Abb. 37). Der Grad der Verzweigung oder der Vernetzung beeinflußt die Eigenschaften dieser Stoffe. Vernetzte Makromoleküle sind meist nicht löslich, besitzen aber oft die Fähigkeit zu quellen.

Eigenschaften makromolekularer Stoffe

Die verschiedenen makromolekularen Stoffe zeigen auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Struktur unterschiedliche Eigenschaften. Zucker-, Stärke- und Zelluloselösungen, Öle, Gummilösungen und Lacke sind meist sehr zähflüssig (viskos). Stärke, Zellulose und Eiweißstoffe sind quellfähig. Gummi ist elastisch. Bei Chemiefaserstoffen ist die Löslichkeit, Verspinnbarkeit und Zerreißfestigkeit von besonderer Bedeutung. Einige Plaste sind in der Wärme verformbar. Bei tiefen Temperaturen sind sie spröde und können pulverisiert werden. ① ②
Makromolekulare Stoffe schmelzen in der Regel nicht mehr, weil sie sich beim Erhitzen oft zersetzen.

▶ **Zähflüssigkeit, Quellfähigkeit, Elastizität, temperaturabhängige Verformbarkeit und Zerreißfestigkeit sind wichtige Eigenschaften makromolekularer Stoffe.**

Durch Erforschung der chemischen Zusammensetzung und der Reaktion zur Bildung makromolekularer Stoffe wurde es möglich, neue synthetische Stoffe herzustellen, die meist die natürlichen hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten übertreffen.

Grundreaktionen zur Bildung synthetischer makromolekularer Stoffe

Die Reaktionen zur Bildung von synthetischen Makromolekülen sind vom Reaktionsgleichgewicht und von der Anzahl der Moleküle abhängig, die miteinander reagieren. Man unterscheidet Reaktionen, die zwischen zwei Molekülen verlaufen (Substitution und Addition) und Reaktionen, die zwischen vielen Molekülen verlaufen (Polymerisation und Polykondensation). ③ ④

▶ **Polymerisation und Polykondensation sind wichtige Grundreaktionen zur Bildung synthetischer makromolekularer Stoffe, die zwischen vielen Molekülen verlaufen.**

Polymerisation 23

Polymerisationen sind zum Beispiel die Reaktion von Äthen zu Polyäthylen, die Reaktion von Monochloräthen zu Polyvinylchlorid und die von Butadien-(1.3) zu Polybutadien. ⑤
Polymerisationsfähig sind Stoffe mit Doppelbindungen. Bei der Polymerisation werden die energiereichen Doppelbindungen der Ausgangsstoffe aufgespalten. Es entstehen energieärmere Einfachbindungen in den Makromolekülen. Moleküle mit Doppelbindungen polymerisieren dann besonders gut, wenn die Doppelbindungen am Molekülende liegen. ⑥
Die Polymerisation ist eine **Kettenreaktion**, die unter Wärmeabgabe verläuft. Bei einer Kettenreaktion laufen drei voneinander abgrenzbare Reaktionen ab, die sich überlagern können:
Kettenstartreaktionen, Kettenwachstumsreaktion und **Kettenabbruchreaktion.**

① Welche technischen Produkte zählt man zu den Plasten?

② Wiederholen Sie die Definitionen der Begriffe Gemisch und Verbindung an Beispielen der anorganischen Chemie! Vergleichen Sie deren Aufbau mit dem makromolekularer Stoffe!

③ Wodurch wird ein chemisches Gleichgewicht beeinflußt?

④ Was versteht man unter Substitution und Addition? Geben Sie Beispiele an!

⑤ Stellen Sie für die Polymerisation von Äthen und von Monochloräthen die Reaktionsgleichungen auf!

⑥ Nennen Sie polymerisationsfähige Stoffe! Stellen Sie die Strukturformeln dieser Stoffe auf!

⑦ Welche Unterschiede bestehen zwischen Initiatoren und Katalysatoren?

⑧ Welche Ursachen für Kettenabbruchreaktionen gibt es und welche Reaktionen laufen dabei ab?

⑨ Wie unterscheiden sich Kettenstartreaktion, Kettenwachstumsreaktion und Kettenabbruchreaktion in bezug auf Schnelligkeit des Reaktionsablaufs und Energiezufuhr?

Man unterscheidet verschiedene Polymerisationsarten. Im folgenden wird die **radikalische Polymerisation** näher betrachtet. Bei dieser Polymerisationsart wird die Kettenstartreaktion durch **Radikale** (↗ S. 24) ausgelöst.
Radikale entstehen durch Zusatz von **Initiatoren**. Das sind Stoffe, die die Polymerisation anregen, zum Beispiel Peroxide. Sie werden in sehr geringen Mengen zum Auslösen der Kettenstartreaktion zugesetzt und dabei verbraucht. ⑦
Die Kettenstartreaktion verläuft langsam unter hoher Energiezufuhr:

$$R\cdot + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

Durch Reaktion der Radikale mit der zu polymerisierenden Verbindung vollzieht sich die Kettenwachstumsreaktion:

$$R{-}CH_2{-}CH_2\cdot + n\ CH_2{=}CH_2 \rightarrow R{-}CH_2{-}CH_2{-}(CH_2{-}CH_2)_{n-1}{-}CH_2{-}CH_2\cdot$$

Es entsteht ein Radikal mit einer größeren Kettenlänge, das an einem endständigen Kohlenstoffatom wiederum ein freies Elektron enthält. Dadurch ist die Reaktion mit weiteren Äthenmolekülen möglich. Die Energie wird von Kettenglied zu Kettenglied durch neue, freiwerdende Radikale weitergegeben.

▶ **Die Kettenwachstumsreaktionen verlaufen im Gegensatz zu der Kettenstartreaktion sehr schnell.**

Bei der **Kettenabbruchreaktion** können die Radikale durch Kombination untereinander abgesättigt werden.

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}(CH_2{-}CH_2)_{n-1}{-}CH_2{-}CH_2\cdot + \cdot R \longrightarrow$$
$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}(CH_2{-}CH_2)_{n-1}{-}CH_2{-}CH_2{-}R$$

Weitere Möglichkeiten für Kettenabbruchreaktionen sind Oxydationen, Ringschlüsse oder Reaktionen mit Verunreinigungen. Um ein langes Kettenwachstum zu erreichen, muß man deshalb Ausgangsstoffe mit möglichst hohem Reinheitsgrad verwenden. ⑧ ⑨
Aus einem Vergleich von Kettenstartreaktion, Kettenwachstumsreaktion und Kettenabbruchreaktion ergibt sich, daß die Molekülmasse eines Makromoleküls unmittelbar vom Kettenwachstum abhängt und die Kettenabbruchreaktion bei der Herstellung

makromolekularer Stoffe möglichst zurückgedrängt werden muß. Bei der Polymerisation entstehen Makromoleküle unterschiedlicher Größe, die durch die Anzahl der im Makromolekül enthaltenen Grundmoleküle (Molekülbausteine) bedingt ist. ①

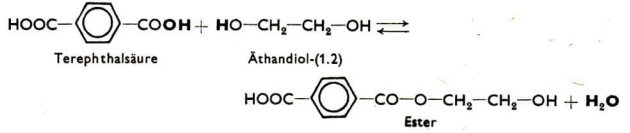
▶ **Die Anzahl der in einem Makromolekül vereinigten Grundmoleküle bezeichnet man als Polymerisationsgrad.**

Der Polymerisationsgrad von Polystyrol beträgt etwa 6000. Polyamide haben dagegen einen Polymerisationsgrad von 150 bis 300.
Die einzelnen Reaktionen bei einer Kettenreaktion und die dabei entstehenden Zwischenprodukte sind voneinander abhängig. Die Zwischenprodukte lassen sich nicht isolieren.

▶ **Die radikalische Polymerisation ist eine Kettenreaktion, bei der zwischen Kettenstartreaktion, Kettenwachstumsreaktion und Kettenabbruchreaktion unterschieden wird. Durch Zusatz von Initiatoren werden Radikale gebildet, die die Kettenstartreaktion auslösen.**

Polykondensation 24

Bei der **Polykondensation** entstehen Makromoleküle unter Abspaltung von niedrigmolekularen Verbindungen aus den in Reaktion getretenen funktionellen Gruppen der Moleküle. Solche niedrigmolekularen Verbindungen sind meist Wasser, aber auch Ammoniak, Chlorwasserstoff, Äthanol und andere. ②
Die Polykondensation beginnt mit einer einfachen **Kondensationsreaktion**.
Eine einfache Kondensation ist die Wasserabspaltung aus Karbonsäuren und Alkanolen, die unter Esterbildung vor sich geht. Auch die Reaktion von Terephthalsäure mit Äthandiol-(1.2) beginnt mit einer einfachen Kondensation: ③ ④



Diese Esterbildung ist eine **Gleichgewichtsreaktion**. Da der gebildete Ester zwei funktionelle Gruppen enthält, kann er mit weiteren Ausgangsstoffen unter Wasserabspaltung reagieren. Dabei entstehen stufenweise nach und nach höhermolekulare Zwischenprodukte, die mit weiteren Ausgangsstoffen zu Makromolekülen reagieren. Es entstehen **Polyester**. ⑤ ⑥ ⑦
Die Zwischenprodukte lassen sich isolieren, weil bei jeder Stufe der Reaktion ein Gleichgewicht besteht. Man bezeichnet deshalb die Polykondensation auch als **Stufenreaktion**.

▶ **Polykondensationen sind Stufen- und Gleichgewichtsreaktionen, deren Gleichgewicht durch Entzug des Wassers beziehungsweise der anderen abgespaltenen niedrigmolekularen Stoffe beeinflußt werden kann.**

① Wodurch ergibt sich, daß zwischen dem Ausgangsstoff Äthen und dem Endprodukt Polyäthylen das gleiche Verhältnis in der Anzahl der Atome bestehenbleibt? (C : H = 1 : 2)

② Nennen Sie einfache organische Verbindungen, in deren Molekülen funktionelle Gruppen vorkommen!

③ Stellen Sie eine Reaktionsgleichung für eine Esterbildung auf!

④ Welche Besonderheiten treten bei der Esterbildung in bezug auf das chemische Gleichgewicht auf? Welche Schlußfolgerungen lassen sich daraus für Polykondensationsreaktionen ableiten?

⑤ Stellen Sie die allgemeine Reaktionsgleichung für diese Polyesterbildung auf!

⑥ Welche hervorragenden Fasereigenschaften besitzt Grisuten?

⑦ Welcher Unterschied besteht zwischen Esterbildung und Polykondensation?

Die Abtrennung der niedrigmolekularen Spaltprodukte wird mit steigender Molekülmasse der Zwischenprodukte immer schwieriger, so daß man im Gegensatz zur Polymerisation nur Makromoleküle mit durchschnittlichen relativen Molekülmassen von 10000 bis 20000 aufbauen kann. Die untere Grenze für ein technisch verwertbares Kondensationsprodukt als Plast oder Chemiefaserstoff liegt bei einer relativen Molekülmasse von mindestens 10000.
Die kleinsten Moleküle reagieren bei einer Polykondensationsreaktion am schnellsten, weil sie prozentual die meisten kondensierbaren Gruppen enthalten. Im Gegensatz zur Polymerisation kommt jede Polykondensation mit wachsender Molekülgröße ziemlich schnell zum Stillstand.

▶ **Zur Polykondensation sind ausschließlich Verbindungen mit zwei und mehr funktionellen Gruppen befähigt, die nach beiden Seiten hin Kondensationsreaktionen eingehen.**

In Tabelle 5 (S. 60) sind wesentliche Merkmale der Polykondensation und Polymerisation zusammengefaßt.

Wiederholung und Übung 25

1. Welche makromolekularen Stoffe sind Ihnen bekannt?
2. Wie unterscheiden sich niedrigmolekulare von makromolekularen Stoffen?
3. Welche Eigenschaften makromolekularer Stoffe sind für Chemiefasern und Plaste von besonderer Bedeutung?
4. Welche Prozesse laufen bei Kettenreaktionen ab? Wie unterscheiden sich diese voneinander?
5. Vergleichen Sie Polymerisations- und Polykondensationsreaktionen hinsichtlich des Reaktionstyps, der Reaktionsgeschwindigkeit und der Zwischenprodukte!
6. Nennen Sie Beispiele für Polykondensationsreaktionen!
7. Welche Unterschiede bestehen zwischen einfachen Kondensations- und Polykondensationsreaktionen?
8. Vergleichen Sie die Struktur von polymerisations- und polykondensationsfähigen Stoffen (Tabelle 5, S. 60)

Tabelle 5 Polykondensation und Polymerisation

Merkmal	Polykondensation	Polymerisation
Ausgangsstoffe	unterschiedlich	gleichartig
Strukturmerkmale der Ausgangsstoffe	funktionelle Gruppen	Doppelbindungen
Reaktionstyp	Stufenreaktion	Kettenreaktion
Reaktions-gleichgewicht	Gleichgewichtsreaktionen unter Abspaltung von niedrigmolekularen Stoffen; Grundmoleküle stehen im Gleichgewicht zu den gebildeten Makromolekülen	Grundmoleküle stehen nicht im Gleichgewicht zu den gebildeten Makromolekülen
Einzelreaktionen	Stufenreaktionen sind nicht voneinander abhängig. Es entstehen nach und nach höhermolekulare Stoffe	Kettenstart-, Kettenwachstums- und Kettenabbruchreaktionen sind voneinander abhängig und überlagern sich
Reaktions-geschwindigkeit	langsame Gleichgewichtsreaktion	Kettenstartreaktion: langsam Kettenwachstumsreaktion: schnell
Reaktionsenergie	wie bei Gleichgewichtsreaktionen	Kettenstartreaktion: hohe Energiezufuhr Kettenwachstumsreaktion: keine oder geringe Energiezufuhr Kettenabbruchreaktion: keine Energiezufuhr Insgesamt: exotherme Reaktion
Zwischenprodukte	isolierbar	nicht isolierbar
Zusammensetzung der Endprodukte	Polykondensate besitzen nicht die gleiche prozentuale Zusammensetzung wie die Ausgangsstoffe	Polymerisate besitzen die gleiche prozentuale Zusammensetzung wie die Ausgangsstoffe
relative Molekülmasse der Endprodukte	bis $2 \cdot 10^4$	bis 10^7
Beispiele für Endprodukte	Polyesterfasern (Grisuten)	synthetischer Kautschuk Polyvinylchlorid (PVC)

Kohlenhydrate

Bedeutung und Einteilung der Kohlenhydrate 26

Kohlenhydrate sind meist natürliche organische Stoffe, die überwiegend makromolekular vorkommen. Sie sind Hauptbestandteil der organischen Nahrung aller Lebewesen. Bei der Assimilation der Pflanzen werden sie mit Hilfe von Chlorophyll aus Kohlendioxid und Wasser gebildet. Kohlenhydrate werden im lebenden Organismus außer zur Energieerzeugung noch als Reservestoffe (Stärke, Glykogen) und Gerüststoffe (Zellulose) benötigt. ① (↗ S. 62)

Das Verhältnis von Kohlenstoff und Wasser beträgt bei den Kohlenhydraten in der Regel $C:H_2O = 1:1$. Die allgemeine Summenformel lautet $C_m(H_2O)_n$. Daraus ist ersichtlich, daß es auch Kohlenhydrate gibt, die eine abweichende Zusammensetzung aufweisen. Die prozentuale Zusammensetzung sagt nichts über die Struktur dieser Verbindungen aus. Es sind auch Verbindungen mit anderen Eigenschaften und gleicher Verhältnisformel wie die der Kohlenhydrate bekannt.

Bei den Kohlenhydraten unterscheidet man Monosaccharide, Oligosaccharide[1] und Polysaccharide (Tab. 6).

Monosaccharide sind die einfachsten Kohlenhydrate. Hierzu zählen Glukose (Traubenzucker) und Fruktose (Fruchtzucker). Sie haben die Summenformel $C_6H_{12}O_6$.

Da Glukose und Fruktose 6 Kohlenstoffatome im Molekül besitzen, bezeichnet man diese Verbindungen auch als **Hexosen**. Enthält ein Monosaccharid 3 oder 5 Kohlenstoffatome im Molekül, dann spricht man von **Triosen** ($C_3H_6O_3$) beziehungsweise **Pentosen** ($C_5H_{10}O_5$).

Die Endung „-ose" deutet bei einer chemischen Verbindung darauf hin, daß es sich um ein Kohlenhydrat handelt. Die Kennzeichnung der gesamten Struktur durch die Namen ist bei Kohlenhydraten nicht üblich.

Oligosaccharide sind zusammengesetzte Kohlenhydrate, die aus zwei bis zehn Monosaccharidresten bestehen. Oligosaccharide, die zwei Monosaccharidreste enthalten, bezeichnet man als **Disaccharide**.

Zu den Disacchariden gehören Maltose (Malzzucker) und Saccharose (Rohrzucker). Maltose besteht aus zwei Glukoseresten, dagegen enthält Saccharose einen Glukoserest und einen Fruktoserest im Molekül. Die Monosaccharide und die Oligosaccharide bezeichnet man auf Grund ihrer Eigenschaften auch als **Zucker**.

Polysaccharide sind zusammengesetzte Kohlenhydrate, die aus mehr als 10 Monosaccharidresten bestehen. Sie zählen zu den natürlichen makromolekularen Stoffen. Die wichtigsten Polysaccharide sind Stärke und Zellulose, deren Moleküle beide aus Glukoseresten aufgebaut sind. Sie besitzen im Gegensatz zu den Mono- und Oligosacchariden keine zuckerähnlichen Eigenschaften mehr.

[1] oligos (griech.) = wenig

Tabelle 6 Einteilung der Kohlenhydrate

Monosaccharide	Oligosaccharide	Polysaccharide
Triosen Pentosen Hexosen – Glukose – Fruktose	Disaccharide – Maltose – Saccharose	Stärke Zellulose

Glukose 27

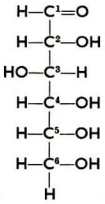
Bedeutung

Glukose (Traubenzucker) kommt in den meisten Früchten vor. In gebundener Form findet man Glukose als Bestandteil der Disaccharide Saccharose und Maltose sowie in den Polysacchariden Stärke und Zellulose. Im Blut des Menschen und der Säugetiere ist für Stoffwechselvorgänge ein gleichbleibender Gehalt von etwa 0,1 % Glukose erforderlich, den man als „Blutzuckerspiegel" bezeichnet. ② ③ ④ ⑤
Glukose wird im großtechnischen Maßstab aus Mais- oder Kartoffelstärke hergestellt. Das Handelprodukt heißt Dextropur.

▶ **Glukose (Traubenzucker) ist das wichtigste Monosaccharid und hat die Summenformel $C_6H_{12}O_6$. Sie kommt in den meisten Früchten und gebunden als Bestandteil von Disacchariden und Polysacchariden vor.**

Struktur

Die Besonderheiten chemischer Reaktionen der Glukose sind auf die Struktur dieser Verbindung zurückzuführen:



Diese Strukturformel der Glukose besitzt am ersten Kohlenstoffatom eine Aldehydgruppe —CHO. Deshalb bezeichnet man diese Strukturformel auch als **Aldehydform der Glukose.** ⑥
Die oben angeführte Strukturformel gibt nicht die räumliche Anordnung der Atome und Atomgruppen wieder, sondern ist eine Projektion der räumlichen Anordnung des

① Was versteht man unter Assimilation?

② Welche stärkehaltigen pflanzlichen Nahrungsmittel sind von besonderer Bedeutung für die menschliche Ernährung? Wie werden diese Nahrungsmittel zubereitet?

③ Wie werden die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen mit Hilfe der Elementaranalyse nachgewiesen?

④ Stellen Sie Summenformel, Strukturformel und chemische Eigenschaften von Glukose, Äthansäure und Methanol in einer Tabelle zusammen!

⑤ Die Blutzuckerkrankheit ist weit verbreitet. Wodurch entsteht diese Krankheit und wie kann man sie bekämpfen?

⑥ Welche chemischen Reaktionen sind für eine Aldehydgruppe charakteristisch?

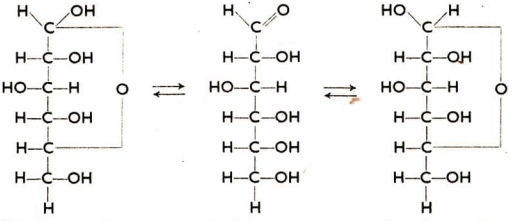
⑦ Vergleichen Sie die angeführten Projektionsformeln der Glukose mit räumlichen Darstellungen! (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, Seite 41)

⑧ Welcher Unterschied besteht zwischen der Struktur der α-Glukose und der der β-Glukose?

Moleküls auf eine Fläche. Deshalb bezeichnet man diese Strukturformel auch als Projektionsformel. ⑦

Die Stellung der Hydroxylgruppen an den Kohlenstoffatomen 2 bis 5 ist von Bedeutung. Wären die Hydroxylgruppen an einzelnen Kohlenstoffatomen seitenvertauscht, so würde es sich um andere chemische Verbindungen handeln.

Die Aldehydform der Glukose kann in eine Ringverbindung umgelagert werden. Hierbei entstehen auf Grund besonderer räumlicher Anordnung zwei unterschiedliche **Zykloformen der Glukose**, die man als **α-Glukose** beziehungsweise **β-Glukose** bezeichnet. Die Zykloform wird dadurch erreicht, daß die Doppelbindung des Sauerstoffs am ersten Kohlenstoffatom aufgelöst wird. Ein Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe am fünften Kohlenstoffatom tritt an das Sauerstoffatom des ersten Kohlenstoffatoms. Dabei bildet sich zwischen dem ersten und fünften Kohlenstoffatom eine Sauerstoffbrücke. ⑧

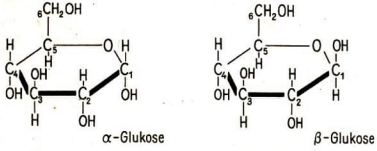


Zykloform der Glukose (α-Glukose) | Aldehydform der Glukose | Zykloform der Glukose (β-Glukose)

Die Umlagerung der drei Glukoseformen ineinander ist eine Gleichgewichtsreaktion.

▶ **Ringförmige Verbindungen können bei den meisten Monosacchariden entstehen.**

Für die Zykloformen der Glukose ist noch eine andere Schreibweise der chemischen Formeln üblich, bei der die räumlichen Verhältnisse besser sichtbar werden. Hierbei werden die Atome im Ring perspektivisch gezeichnet. Damit ein räumlicher Eindruck entsteht, sind die vorderen Bindungen des Ringes verstärkt dargestellt. Die Atome und Atomgruppen am Ring werden durch senkrechte Striche verbunden. Dabei erkennt man, daß in der α-Glukose zwei benachbarte Hydroxylgruppen enthalten sind. Diese beeinflussen die Eigenschaften der α-Glukose.

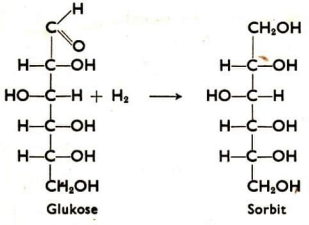


Bei der Glukose unterscheidet man verschiedene Formen: eine Aldehydform und zwei Zykloformen, die man als α-Glukose und β-Glukose bezeichnet.

Eigenschaften

21 Je eine Probe einer Glukose- und einer Saccharoselösung wird mit 1 ml Fehlingscher Lösung versetzt und langsam erwärmt.

Glukose schmeckt wie jedes andere Monosaccharid süß, löst sich leicht in Wasser und zersetzt sich leicht beim Erhitzen. Sie besteht aus farblosen, festen Kristallen. Ihre wäßrige Lösung läßt sich vergären.
Bei der Aldehydform der Glukose ist die Aldehydgruppe besonders reaktionsfähig. Liegt eine der Zykloformen der Glukose vor, dann ist die Hydroxylgruppe des ersten Kohlenstoffatoms besonders reaktionsfähig.
Bei der Reduktion der Glukose entsteht unter Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen ein sechswertiger Alkohol (Sorbit). ① ②



Die Reduktionswirkung der Glukose kann mit Hilfe von Fehlingscher Lösung nachgewiesen werden (Experiment 21). Dabei wird die blaue Kupfer(II)-sulfatlösung in der Hitze in rotes Kupfer(I)-oxid übergeführt.

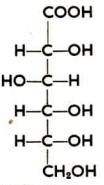
① Welche Reaktionsprodukte entstehen bei der Dehydrierung primärer Alkohole?

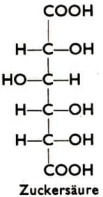
② Welche Reaktionsprodukte entstehen bei der Dehydrierung sekundärer Alkohole?

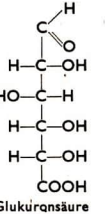
③ Vergleichen Sie die Aldehydform der Glukose mit den drei Karbonsäuren! An welchen Stellen des Moleküls sind Veränderungen festzustellen?

④ Welche Unterschiede bestehen im strukturellen Aufbau von α-Glukose und β-Glukose?

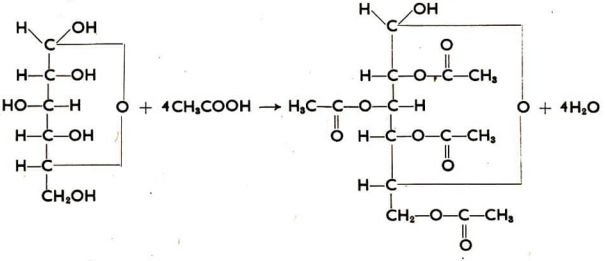
Bei der Oxydation der Glukose entstehen je nach Reaktionsbedingungen drei verschiedene Karbonsäuren: ③


Glukonsäure


Zuckersäure


Glukuronsäure

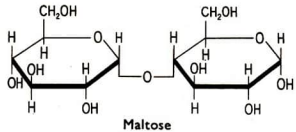
Glukose kann durch Reaktion der Hydroxylgruppen auch Ester bilden. Solche Ester entstehen sowohl mit anorganischen als auch mit organischen Säuren. Bei der Veresterung der Glukose treten alle vorhandenen Hydroxylgruppen in Reaktion. Der Äthansäureester der Glukose entsteht wie folgt:



Maltose als Disaccharid

28

Ein Disaccharid besteht aus zwei Monosaccharidresten. Beispielsweise besteht die Maltose (Malzzucker) aus zwei Glukoseresten. Die Glukosereste sind hierbei so verbunden, daß vom ersten Kohlenstoffatom des einen Glukoserests zum vierten Kohlenstoffatom des zweiten Glukoserests eine Sauerstoffbrücke entsteht. ④



Maltose

Maltose kommt in der keimenden Gerste und im Malz vor. Deshalb bezeichnet man dieses Disaccharid auch als Malzzucker.
Disaccharide können auch aus unterschiedlichen Monosaccharidresten bestehen. Zum Beispiel enthält Saccharose einen Glukoserest und einen Fruktoserest. Die Verknüpfung der Monosaccharide kann auch an verschiedenen Stellen des Moleküls erfolgen, so daß eine Vielzahl unterschiedlicher Disaccharide entstehen kann.
Der Aufbau der Disaccharide aus Monosacchariden geschieht auf biochemischem Wege und synthetisch über mehrere Zwischenprodukte. Die folgende Reaktionsgleichung ist die Zusammenfassung mehrerer Einzelreaktionen:

$$2\ C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$

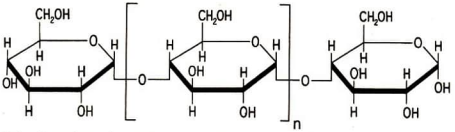
Aus zwei Monosacchariden entstehen ein Disaccharidmolekül und ein Wassermolekül. Da diese Reaktion über mehrere unterschiedliche Zwischenprodukte verläuft, handelt es sich nicht um eine Kondensationsreaktion. ①
Maltose kann mit Hilfe von Enzymen wieder zu Glukose abgebaut werden. Allgemein kann man Disaccharide auch durch Säuren in Monosaccharide aufspalten.

▶ **Maltose besteht aus zwei α-Glukoseresten, die über eine Sauerstoffbrücke in 1.4-Bindung verknüpft sind.**

Stärke 29

Struktur

Die Stärke als makromolekularer Stoff ist chemisch nicht einheitlich. Man unterscheidet die Hülle des Stärkekornes, die chemisch aus **Amylopektin** besteht. Das Innere des Kornes enthält **Amylose**.
Die Amylose hat den gleichen Aufbau wie die Maltose:



▶ **Die Amylose besteht aus α-Glukoseresten, die in 1.4-Stellung durch Sauerstoffbrücken verknüpft sind.**

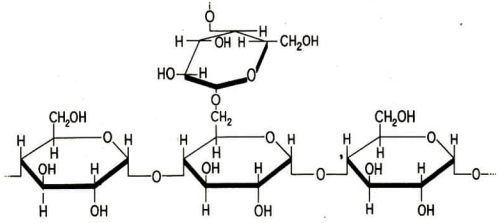
Die α-Glukosereste sind kettenförmig aneinandergereiht, im wesentlichen unverzweigt und schraubenförmig verdreht (Abb. 38). Die Amylose setzt sich aus 300 bis

① Nennen Sie Beispiele für Kondensationsreaktionen!

② Vergleichen Sie die Struktur von Maltose, Amylose und Amylopektin!

③ Worauf ist das Reduktionsvermögen bei Monosacchariden zurückzuführen?

1000 α-Glukoseresten zusammen und hat eine relative Molekülmasse bis zu $1{,}6 \cdot 10^5$. Das Amylopektin ist aus verzweigten, relativ kurzen Ketten zusammengesetzt, die kammartig oder schraubenförmig angeordnet sind (Abb. 39). Durch Verzweigung entsteht folgende Struktur des Amylopektinmoleküls:



Man erkennt, daß die Verzweigung am sechsten Kohlenstoffatom durch eine Sauerstoffbrücke gebildet wird (1.6-Bindung). Amylopektin setzt sich aus über 1000 α-Glukoseresten zusammen und hat eine relative Molekülmasse bis zu $4 \cdot 10^5$. ② ③

▶ **Das Amylopektin besteht aus Haupt- und Seitenketten, die aus α-Glukoseresten aufgebaut sind. In der Hauptkette sind die Glukosereste durch 1.4-Bindung verknüpft. Die Seitenketten sind an die Hauptkette durch 1.6-Bindung gebunden.**

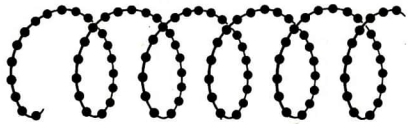


Abb. 38
Die Molekülreste der α-Glukose sind im Amylosemolekül zu einer Schraube verdreht.

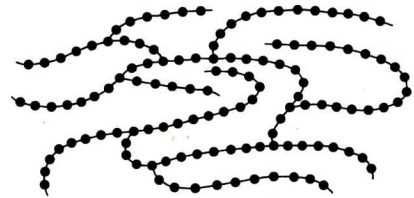


Abb. 39
Die Verknüpfung der Molekülreste der α-Glukose führt in Molekülen des Amylopektins zu verzweigten Ketten.

Eigenschaften

22 ▼ Im Wasserbad werden durch langsames Erwärmen die Löslichkeit, Quellfähigkeit und die Verkleisterungstemperatur von Weizenstärke und Kartoffelstärke festgestellt.

23 ▼ Kartoffeln, Brot, Mehl, Tapetenkleister und Margarine werden mit verdünnter Jod-Kaliumjodidlösung geprüft. Nach Eintritt der Farbreaktion ist zu erwärmen und nochmals abzukühlen.

Wesentliche Eigenschaften der Zucker wie Kristallisierbarkeit, Reduktionsvermögen und süßer Geschmack sind bei Stärke nicht mehr vorhanden. ① ② ③
Stärke löst sich nicht in kaltem Wasser, mit heißem Wasser bildet sich Stärkekleister. Das Quellvermögen ist wie bei anderen makromolekularen Verbindungen stark ausgeprägt (Experiment 22). ④ ⑤

▶ **Quellfähigkeit und Verkleisterung sind die wichtigsten Eigenschaften der Stärke.**

Vergleicht man Amylose und Amylopektin hinsichtlich der Wasserlöslichkeit, der Zähflüssigkeit, der Quellfähigkeit und Verkleisterung, so ergeben sich hierbei strukturbedingte Unterschiede.
Amylose ist wasserlöslich und wenig quellfähig. Die wäßrige Lösung ist gering zähflüssig. Amylose verkleistert aber nicht. Amylopektin dagegen ist schwer wasserlöslich, stark quellfähig und verkleistert. Die Lösung ist zähflüssig.
Wasserlöslichkeit und Zähflüssigkeit werden vorwiegend durch die unterschiedliche Molekülgröße von Amylose und Amylopektin bedingt. Quellfähigkeit und Verkleisterung sind vorwiegend auf verzweigte Ketten der Makromoleküle zurückzuführen.
Durch Wassereintritt wird die schraubenförmige Amylosekette gestreckt. ⑥ ⑦
Die Farbstoffaufnahme der Stärkekörner wird bei der Jodstärkereaktion ausgenutzt. Die Farbe entsteht durch Einlagerung und ist temperaturabhängig. Durch Erwärmung verschwindet die Farbe und bei Abkühlung tritt sie wieder auf (Experiment 23).

▶ **Stärke besteht aus Amylose und Amylopektin. Amylose setzt sich aus unverzweigten Ketten von α-Glukoseresten zusammen und ist löslich. Amylopektin besteht aus stark verzweigten, kurzen Ketten von α-Glukose und verkleistert.**

Stärkeabbau

24 ▼ Stärkelösung wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird neutralisiert und mit Jod-Kaliumjodidlösung und Fehlingscher Lösung geprüft.

25 ▼ Gerstenmalz wird in der Reibschale zerquetscht und mit Wasser zu einem Brei angerührt. Weiterhin wird Stärkelösung mit Mundspeichel versetzt. Beide Proben erwärmt man auf dem Wasserbad bis auf 40 °C. Der Stärkeabbau wird mit Jod-Kaliumjodidlösung festgestellt.

Stärkeabbauprodukte sind für die menschliche Ernährung von großer Bedeutung. Die Spaltung von Stärke in Maltose oder Glukose verläuft jedoch oft nicht bis zum Endprodukt, meist treten Gemische der Abbauprodukte auf, die nur schwer voneinander getrennt werden können. Im großtechnischen Maßstab wird Stärke unter der Einwirkung von Säuren als Katalysator abgebaut (Experiment 24). Hierbei können Maltose, Glukose oder Stärkesirup entstehen.
Der Abbau der Stärke durch Enzyme ist für die Herstellung von Maltose und Glukose zu Ernährungszwecken sowie für die Alkoholherstellung (Bier, Spiritus) von besonderer

① In welchem Umfang ändert sich die Kristallisierbarkeit beim Übergang von Monosacchariden zu Polysacchariden?

② Warum haben Polysaccharide keine zuckerähnlichen Eigenschaften mehr?

③ Nennen Sie stärkehaltige Pflanzen, die für die menschliche Ernährung bedeutungsvoll sind!

④ Unter welchen Bedingungen wird Stärke im Stoffwechselprozeß der Pflanzen gespeichert?

⑤ Zeigen Sie an Beispielen, daß die Zähflüssigkeit eine wichtige Eigenschaft von Lösungen makromolekularer Verbindungen ist!

⑥ Welcher Zusammenhang besteht zwischen Quellung und Vernetzung von Makromolekülen?

⑦ Vergleichen Sie die Eigenschaften der Amylose mit denen der Maltose und Glukose!

⑧ Wie wirken die Katalysatoren?
Welche Bedeutung haben Enzyme für Lebensvorgänge?

⑨ Wie und wo wird Stärke beim Verdauungsvorgang im menschlichen Körper abgebaut?

Bedeutung (Experiment 25). Vielen Verfahren zur Herstellung alkoholischer Getränke liegt die Umwandlung von Stärke in vergärbare Zucker zugrunde. Als Ausgangsstoff kann Getreide- oder Kartoffelstärke verwendet werden. ⑧ ⑨
Stärkeabbauende Enzyme sind im Gerstenmalz enthalten. Am Abbau sind verschiedene Enzyme beteiligt, die man unter der Bezeichnung **Amylase** zusammenfaßt. Bei der Enzymeinwirkung auf verkleisterte, aufgequollene Stärke entsteht Malzzucker. Diesen Prozeß bezeichnet man als Verzuckerung. Die Folge davon ist eine Verflüssigung beziehungsweise Herabsetzung der Zähflüssigkeit der Lösung.
Amylose kann durch zwei verschiedene Enzyme abgebaut werden, die man als α-Amylase und β-Amylase bezeichnet. Wenn β-Amylase auf Amylose einwirkt, spaltet sie von der nichtreduzierenden Seite der Kette beginnend jeweils die vorletzte Sauerstoffbrücke auf, so daß Maltose entsteht (Abb. 40).

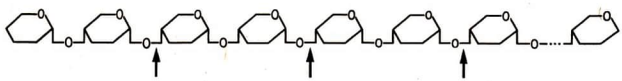


Abb. 40 Bei der Einwirkung von β-Amylase auf Amylose werden nacheinander Maltosemoleküle aus dem Makromolekül abgespalten.

Bei diesem Abbau ändern sich die Eigenschaften derart, daß die Zähflüssigkeit langsam abnimmt und die reduzierende Wirkung der Aldehydgruppe langsam zunimmt.
Bei der Einwirkung von α-Amylase auf Amylose werden immer die mittelständigen Sauerstoffbrücken zuerst zerstört. Es entstehen Maltose und Glukose (Abb. 41).

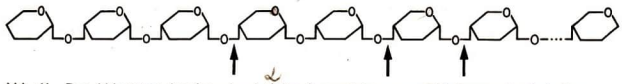


Abb. 41 Der Abbau von Amylose durch α-Amylase erfolgt an verschiedenen mittelständigen Glukoseresten des Makromoleküls.

Dieser Abbauvorgang hat zur Folge, daß die Zähflüssigkeit der Amyloselösung plötzlich abnimmt und die reduzierende Wirkung der Endgruppe sofort vorhanden ist. ①
Auch der Abbau von Amylopektin erfolgt durch α- und β-Amylase, wobei andere Abbauprodukte entstehen.

▶ **Die Stärke wird durch Säuren oder durch Enzyme (Amylase) zu Maltose und Glukose abgebaut. Die Enzyme verzuckern die Stärke und setzen die Zähflüssigkeit der Lösung herab.**

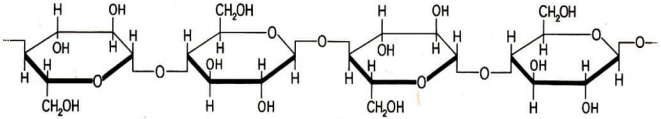
Zellulose 30

Bedeutung

Zellulose ist das Polysaccharid, das mengenmäßig am meisten vorkommt. Pflanzenfasern (Baumwolle, Flachs, Hanf) bestehen aus nahezu reiner Zellulose. Holz enthält etwa 50 M% Zellulose. Schilf und Stroh bestehen zu etwa 30 M% aus Zellulose.
Die Zellulose wird hauptsächlich in der Textil- und Papierindustrie, bei der Herstellung von Plasten, Sprengstoffen und Lacken sowie der Holzverzuckerung verwendet. ② ③

Struktur und Eigenschaften

Zellulose hat die angenäherte Summenformel $(C_6H_{10}O_5)_n$. Sie ist ein Stoff, dessen Makromoleküle sich im Gegensatz zu Stärke aus β-Glukoseresten aufbauen. Die Verbindung der β-Glukosereste erfolgt ebenfalls durch Sauerstoffbrücken in 1.4-Bindung. Die Ketten der Makromoleküle von Zellulose sind unverzweigt. ④



Zellulose besteht aus stäbchenförmigen Mikrokristallen, die längs zur Faserachse angeordnet sind. Die Faserlänge ist im Lichtmikroskop sichtbar. Abbildung 42 zeigt einen Elementarkörper der Zellulose. Zellulose besteht aus etwa 10 verschiedenen Zellulosearten, die praktisch nicht voneinander getrennt werden können. Deshalb ergeben sich bei Molekülmassebestimmungen stets Durchschnittswerte. ⑤
Die relative Molekülmasse von Zellulose schwankt in Grenzen von $2 \cdot 10^5$ bis $2 \cdot 10^6$. Über 10000 β-Glukosereste können zu einem Makromolekül verbunden sein.

▶ **Zellulose besteht aus einem Gemisch verschieden großer Makromoleküle, in denen β-Glukosereste durch Sauerstoffbrücken in 1.4-Bindung verknüpft sind.**

Die Festigkeit und Elastizität der Zellulosefasern hat ihre Ursachen in der Molekülform der Makromoleküle, die in langen Fäden parallel zueinander liegen. Beim Quellvorgang wird Wasser quer zur Faserachse aufgenommen.

① Erläutern Sie den Umschlag von Quantität in Qualität am Beispiel des Enzymabbaus der Amylose durch α- und β-Amylase!

② Erläutern Sie an Hand des statistischen Jahrbuchs der DDR, welche Bedeutung Zellulose als industrieller Rohstoff hat!

③ Aus welchen Rohstoffen können Textilfasern und Plaste noch hergestellt werden?

④ Welche Strukturunterschiede bestehen zwischen den chemischen Formeln von Maltose, Amylose und Zellulose?

⑤ Welche Besonderheiten gibt es in bezug auf Einheitlichkeit und Reinheit makromolekularer Stoffe?

⑥ Welche Beziehung gibt es zwischen Molekülgröße und Wasserlöslichkeit bei Amylose und Zellulose?

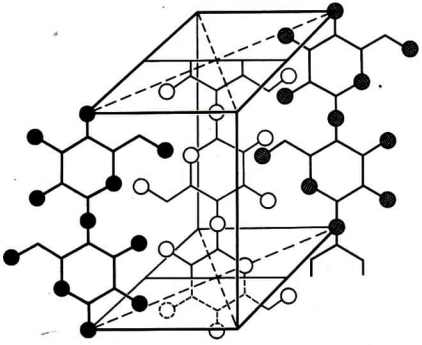


Abb. 42 Zellulose enthält kristallförmige Bereiche.

Die Löslichkeit der Zellulose ist für die technische Anwendung besonders wichtig. In gebräuchlichen Lösungsmitteln (Wasser, Äthanol u. a.) ist Zellulose unlöslich. Die geringe Löslichkeit der Zellulose ist wesentlich durch die Molekülgröße bedingt. ⑥
Durch eine chemische Umsetzung mit Schweizers Reagens wird Zellulose in eine lösliche Verbindung übergeführt. Schweizers Reagens besteht aus Kupfer(II)-hydroxid in konzentrierter Ammoniaklösung und wird bei der Zellstoffherstellung benötigt. Auch in konzentrierter Phosphorsäure und konzentrierter Schwefelsäure ist Zellulose löslich. Hierbei tritt jedoch sofort Zersetzung ein, weshalb diese Säuren für technische Zwecke ungeeignet sind.
Die Kristallstruktur geht bei der Auflösung der Zellulose verloren. Zellulose scheidet sich amorph ab. Die Folge davon ist, daß natürliche Zellulosefasern (Leinen u. a.) reißfester sind als solche, die zu halbsynthetischen Fasern verarbeitet werden. In Tabelle 7 sind die wesentlichen Merkmale von Amylose, Amylopektin und Zellulose zusammengefaßt.

Tabelle 7 Struktur und Eigenschaften von Amylose, Amylopektin und Zellulose

Merkmal	Amylose	Amylopektin	Zellulose
Molekülbau-steine	α-Glukosereste	α-Glukosereste	β-Glukosereste
Bindungen	1.4-Bindungen	1.4- und 1.6-Bindungen	1.4-Bindungen
Kette	unverzweigt	verzweigt	unverzweigt
relative Molekülmasse	bis $1{,}6 \cdot 10^5$	bis $4 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$ bis $2 \cdot 10^6$
Molekülform	schraubenförmig	kammförmig und schraubenförmig	fadenförmig
Anzahl der Glukosereste	300 bis 1000	über 1000	über 10000
Wasser-löslichkeit	löslich	schwer löslich	sehr schwer löslich
Kristallisier-barkeit	nicht vorhanden	nicht vorhanden	vorhanden
Quellfähigkeit	vorhanden	stark	stark, quer zur Faserachse
Zähflüssigkeit der Lösung	gering	vorhanden	stark, nach Umsetzung mit Schweizers Reagens
Verkleisterung	nicht vorhanden	verkleistert	nicht vorhanden
Säureabbau	durch verdünnte Säuren	durch verdünnte Säuren	durch konzentrierte Säuren
enzymatischer Abbau	durch Amylasen	durch Amylasen	durch Zellulasen

Chemische Reaktionen

Die chemische Reaktionsfähigkeit der Zellulose ergibt sich durch die drei Hydroxylgruppen jedes β-Glukoserestes und durch die Spaltung der Ketten des Makromoleküls.

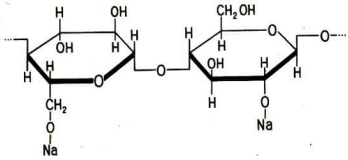
Als Alkoholatbildung wird die Reaktion der Zellulosefasern in Natriumhydroxidlösung bezeichnet, die unter Quellung und Wärmeentwicklung vor sich geht und zur Bildung von Natriumzellulose führt ①:

① Vergleichen Sie die Alkoholatbildung bei Zellulose mit der Phenolatbildung! Welche Unterschiede gibt es?

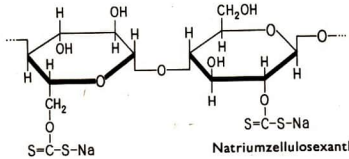
② Ermitteln Sie aus dem statistischen Jahrbuch der DDR, welche Bedeutung und welchen Produktionsumfang das Viskoseverfahren hat!

③ Stellen Sie die Formel für Zellulosedinitrat und -trinitrat auf!

④ Wodurch unterscheiden sich halbsynthetische Faserstoffe von vollsynthetischen?

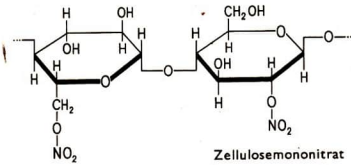


Wirkt auf dieses Alkoholat Schwefelkohlenstoff CS_2 ein, dann entsteht ein **Xanthogenat.**



Natriumzellulosexanthogenat

Das Xanthogenat bildet die Grundlage für wichtige Chemiefasern (Viskoseseide). ② Die drei Hydroxylgruppen je β-Glukoserest der Zellulose können mit bestimmten Säuren oder Säurederivaten Ester bilden, ohne daß ein starker Zelluloseabbau erfolgt. Bei der Reaktion von Zellulose mit Salpetersäure können verschiedene Ester gebildet werden, je nachdem wie viele Hydroxylgruppen an der Reaktion beteiligt sind. Dabei können Mononitrate, Dinitrate und Trinitrate als Gemisch entstehen. ③



Zellulosemononitrat

Das Gemisch aus Mono- und Dinitrat bezeichnet man als **Kollodiumwolle.** Es ist in Alkohol löslich. Man stellt Nitrozellulosefilme, Nitrolacke oder Zelluloid daraus her.

Das Zellulosetrinitrat bezeichnet man als **Schießbaumwolle**, die zu Sprenggelatine weiterverarbeitet wird.
Der wichtigste Äthansäureester ist das Zellulosetriazetat, das aus Zellulose und Äthansäureanhydrid hergestellt wird.
Es wird zu halbsynthetischen Faserstoffen (Azetatseide), zu Filmen, Folien, Lacken und Plasten weiterverarbeitet. Azetatfilme werden als Sicherheitsfilme verwendet. Im Gegensatz zu Nitrozellulosefilmen sind sie nicht feuergefährlich. ④ (↗ S. 73)

Wiederholung und Übung 31

1. Welche Einteilungsmöglichkeiten gibt es für Kohlenhydrate?
2. Welche gemeinsamen Eigenschaften zeigen niedrigmolekulare Kohlenhydrate?
3. Beschreiben Sie die strukturellen Unterschiede zwischen Aldehydform und Zyklo-form der Glukose!
4. Warum sind α-Glukose und β-Glukose unterschiedliche Verbindungen?
5. Welche funktionellen Gruppen treten bei der Glukose in Reaktion?
6. Welche Di- und Polysaccharide bauen sich aus Glukoseresten auf?
7. Welche strukturellen Unterschiede zwischen Maltose, Amylose, Amylopektin und Zellulose gibt es?
8. Stellen Sie Reaktionsgleichungen für die Reaktion von Zellulose mit Salpetersäure auf!

Eiweiße

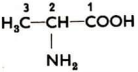
Aminosäuren 32

Bedeutung

Neben Kohlenhydraten und Fetten sind vor allem Eiweiße lebensnotwendig. Eiweiße werden als Nährstoffe und Gerüststoffe benötigt. Sie sind unmittelbar an Lebensvorgängen beteiligt. Eiweiße sind wesentliche Bestandteile der Enzyme und Hormone. Durch den Abbau der Eiweiße mit Hilfe von Säuren entstehen **Aminosäuren**. Die Aminosäuren werden deshalb als Bausteine der Eiweiße bezeichnet.

Struktur und Benennung

Aminosäuren enthalten außer der Karboxylgruppe eine weitere funktionelle Gruppe, die **Aminogruppe $-NH_2$**. Deshalb bezeichnet man sie auch als **Aminokarbonsäuren**. Je nach der Stellung der Aminogruppe im Karbonsäuremolekül unterscheidet man verschiedene Aminosäuren. Die natürlichen Eiweiße enthalten Aminosäuren mit einer Aminogruppe an dem Kohlenstoffatom, das der Karboxylgruppe benachbart ist. Die Bezeichnung der Kohlenstoffatome der Karbonsäuren beginnt beim Kohlenstoffatom der Karboxylgruppe mit der Ziffer 1.



2-Aminopropansäure (Alanin)

Deshalb nennt man die obengenannten Aminosäuren **2-Aminosäuren** (α-Aminosäuren). Verbindungen, die eine Aminogruppe enthalten, kann man als Derivate des Ammoniaks auffassen. Es gibt auch Aminosäuren, die zwei Aminogruppen oder zwei Karboxylgruppen im Molekül enthalten (Tab. 4, S. 76).

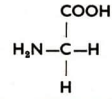
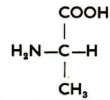
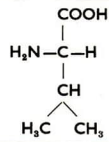
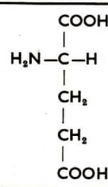
▶ **Die 2-Aminosäuren enthalten als funktionelle Gruppen die Karboxylgruppe und die Aminogruppe.**

Eigenschaften

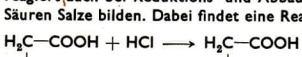
Die chemischen Eigenschaften der 2-Aminosäuren sind vor allem durch die funktionellen Gruppen bedingt. Der Wasserstoff der Karboxylgruppe der 2-Aminosäuren ist gegen Metalle austauschbar. Es bilden sich Salze.



Tabelle 4 Struktur und Namen einiger Aminosäuren ① ② ③

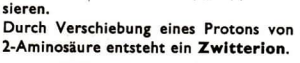
Strukturformel	systematischer Name	gewöhnliche Bezeichnung
	**Aminoäthansäure**	Glykokoll, Glyzin, Aminoessigsäure
	**2-Aminopropan-säure**	Alanin α-Aminopropion-säure
	**2-Amino-3-methyl-butansäure**	Valin α-Aminoisovalerian-säure
	**2-Aminopentan-disäure**	Glutaminsäure α-Aminoglutarsäure

Darüber hinaus kann die Karboxylgruppe der 2-Aminosäuren verestert werden. Sie reagiert auch bei Reduktions- und Abbauvorgängen. 2-Aminosäuren können auch mit Säuren Salze bilden. Dabei findet eine Reaktion mit der Aminogruppe statt. ④



Die Amino- und Karboxylgruppe der 2-Aminosäuren können einander neutralisieren.

Durch Verschiebung eines Protons von der Karboxylgruppe zur Aminogruppe der 2-Aminosäure entsteht ein **Zwitterion**.



① Stellen Sie Strukturformeln für eine Diaminokarbonsäure und eine Aminodikarbonsäure auf!

② Welche Besonderheit bezüglich der Struktur weist Valin auf?

③ Vergleichen Sie die Beispiele hinsichtlich der Art und Anzahl der funktionellen Gruppen!

④ Welche Salzbildungsreaktionen erfolgen mit niederen Alkansäuren?

⑤ Welche amphoteren Reaktionen zeigen Aluminiumverbindungen?

⑥ Worauf sind die amphoteren Eigenschaften des Aluminiums im Gegensatz zu Aminosäuren zurückzuführen?

⑦ Erläutern Sie den Unterschied zwischen einem Dipolmolekül und einem Zwitterion!

⑧ Stellen Sie die Dissoziationsgleichung für Äthansäure auf!

▶ **Zwitterionen sind Ionen, die zwei entgegengesetzte Ladungen besitzen. Da die Aminosäuren sowohl mit Säuren als auch mit Basen reagieren können, gehören sie zu den amphoteren Stoffen.** ⑤ ⑥

In basischer Lösung spaltet sich von der Karboxylgruppe der 2-Aminosäure ein Wasserstoff-Ion ab. Es bildet sich ein Anion. In saurer Lösung lagert sich an das Stickstoffatom der Aminogruppe ein Wasserstoff-Ion an. Es entsteht ein Kation. In neutraler Lösung erfolgen beide Reaktionen, so daß es zur Bildung eines Zwitterions kommt. ⑦ ⑧

In basischer Lösung		in neutraler Lösung		in saurer Lösung
H_2C-COO^-	$\rightleftharpoons$	H_2C-COO^-	$\rightleftharpoons$	$H_2C-COOH$
NH_2		NH_3^+		NH_3^+
Anion		**Zwitterion**		**Kation**

Die einander entgegengesetzt verlaufenden Dissoziationen bei den einzelnen 2-Aminosäuren sind im allgemeinen verschieden groß. Da sie vom *p*H-Wert abhängen, lassen sie sich durch Zugabe von Säuren- oder Basenlösungen verändern. Für jede 2-Aminosäure gibt es einen bestimmten *p*H-Wert, bei dem gleichviel Anionen und Kationen gebildet werden. Man bezeichnet diesen besonderen *p*H-Wert als **isoelektrischen Punkt**. Bei diesem *p*H-Wert liegt die größte Anzahl an Zwitterionen vor. Dagegen erreicht die Anzahl der Anionen und Kationen ein Minimum.
Die Löslichkeit der 2-Aminosäuren ist beim isoelektrischen Punkt am geringsten.

▶ **Den *p*H-Wert, bei dem die größte Anzahl Zwitterionen vorliegt, bezeichnet man als isoelektrischen Punkt.**

Auf Grund der funktionellen Gruppen können auch zwei 2-Aminosäuremoleküle miteinander reagieren. Im Ergebnis der Reaktion entsteht unter Wasserabspaltung ein **Dipeptid**.

$$H_2N-CH_2-CO\mathbf{OH} + \mathbf{H}NH-CH_2-COOH \longrightarrow H_2N-CH_2-CO-NH-CH_2-COOH + \mathbf{H_2O}$$

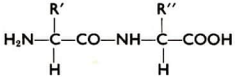
Dipeptid

Die im Dipeptid enthaltene Bindung —CO—NH— wird als **Peptidbindung** bezeichnet.

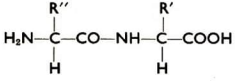
Polypeptide

Struktur

2-Aminosäuren verknüpfen sich dadurch, daß eine Karboxylgruppe eines 2-Aminosäuremoleküls mit einer Aminogruppe eines anderen 2-Aminosäuremoleküls in Verbindung tritt. Dabei entsteht ein Dipeptid. Sind am Aufbau eines Dipeptids zwei gleiche 2-Aminosäuren beteiligt, so kann sich nur ein Dipeptid bilden. Zwei verschiedenartige 2-Aminosäuren mit den Kohlenwasserstoffresten R′ und R″ bilden verschiedene Dipeptide: ① ② ③

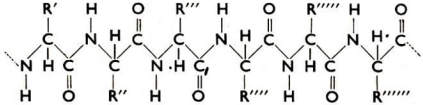


Dipeptid I



Dipeptid II.

Das Dipeptid kann auf Grund der endständigen funktionellen Gruppen mit weiteren 2-Aminosäuren reagieren. Hierbei entstehen unter Wasseraustritt größere Peptidmoleküle, in denen die 2-Aminosäurereste zu einer Kette verknüpft sind.
Sind mehr als zehn 2-Aminosäurereste im Molekül enthalten, bezeichnet man diese Peptide als **Polypeptide.**
Die 2-Aminosäurereste der Polypeptide sind wie die der Dipeptide durch Peptidbindung verknüpft. Die folgende Strukturformel zeigt einen Ausschnitt aus einer Polypeptidkette.



Die Polypeptidkette hat immer das gleiche Aufbauprinzip. Die Reste in den Seitenketten sind unterschiedlich.
Da verschiedenartige 2-Aminosäurereste in einem Polypeptid in unterschiedlicher Reihenfolge verknüpft sein können, ergibt sich eine Vielzahl möglicher Polypeptide mit unterschiedlichem Aufbau.
Nimmt man die 20 häufigsten 2-Aminosäuren als Kombinationsmöglichkeiten für Polypeptide an, so ergeben sich für ein Dipeptid 20^2 Kombinationen, für ein Dekapeptid 20^{10} und für ein Polypeptid mit 100 2-Aminosäureresten 20^{100} Kombinationsmöglichkeiten. Die relative Molekülmasse der Polypeptide liegt im Bereich bis zu 10000.

In Polypeptiden sind bis zu 100 2-Aminosäurereste enthalten, die durch Peptidbindung verknüpft sind. Durch verschiedene 2-Aminosäurereste, die in unterschiedlicher Reihenfolge in der Polypeptidkette angeordnet sind, entsteht eine Vielzahl von Polypeptiden.

① Welche funktionellen Gruppen sind bei der Verknüpfung von Polysacchariden im Gegensatz zu Polypeptiden von Bedeutung?

② Welche Unterschiede der Struktur bestehen zwischen Dipeptid I und Dipeptid II?

③ Vergleichen Sie die Art der Molekülbausteine bei Polysacchariden und Polypeptiden!

④ Informieren Sie sich über das Leben und Werk *Emil Fischers*!

⑤ Vergleichen Sie den Kohlenhydratabbau und den Eiweißabbau im Verdauungssystem des Menschen!

⑥ In welchen Organen werden Pepsin und Trypsin gebildet und welche Aufgaben erfüllen sie im Verdauungsprozeß?

⑦ In welchem Organ entsteht Pankreassaft? Welche Bedeutung hat dieser für den Verdauungsprozeß?

⑧ Welche Bedeutung haben Eiweiße für die gesunde Ernährung?

⑨ Wodurch erfolgt der Abbau der Eiweiße im Magen, im Zwölffingerdarm und im Dünndarm?

Polypeptidsynthesen

In den letzten 20 Jahren sind auch Methoden zur chemischen Synthese von Polypeptiden entwickelt worden, die davon ausgehen, zwischen den funktionellen Gruppen (Amino- und Karboxylgruppen) verschiedener Stoffe Peptidbindungen herzustellen. Durch Kondensation aus freien Aminosäuren kann man keine Peptide synthetisch herstellen, weil das Gleichgewicht der Reaktion weit auf der Seite der freien Aminosäuren liegt und sich das Gleichgewicht nur langsam einstellt.
Für eine brauchbare Synthese muß die Karboxylgruppe aktiviert werden. Die Aminogruppe, die nicht reagieren soll, muß mit einer Schutzgruppe verbunden werden, die nach beendeter Synthese wieder abgespalten wird. Dadurch entstehen einheitliche Endprodukte.
Die bisher synthetisch hergestellten Polypeptide enthalten bereits über 100 Aminosäurereste. Sie bestehen aus einer Art oder wenigen verschiedenen Arten von Aminosäuren mit zufälliger Anordnung in der Polypeptidkette.
Die ersten Polypeptidsynthesen gelangen bereits im Jahre 1903 dem deutschen Chemiker *Emil Fischer*. Die Polypeptidsynthesen sind für die Erforschung der Lebensvorgänge und die Synthese von Eiweißen von Bedeutung. ④

Polypeptidabbau

Der biologische Abbau der Polypeptide erfolgt durch mehrere Enzymarten, die man unter der Bezeichnung Peptidasen zusammenfaßt. Die Peptidbindungen werden durch Wasseraufnahme gelöst:

$$R{-}CO{-}NH{-}R' + H_2O \longrightarrow R{-}COOH + H_2N{-}R'$$

Am vollständigen Abbau der Polypeptide sind mehrere Enzymarten beteiligt. ⑤ ⑥ ⑦
Der chemische Abbau der Polypeptide erfolgt wie bei den Kohlenhydraten durch Einwirkung von Säuren. Die Peptidbindungen sind gegen Säuren jedoch beständiger als die Bindungen der Polysaccharide. ⑧ ⑨

Einteilung der Eiweiße

Bei den Eiweißen unterscheidet man zwischen **einfachen Eiweißen (Proteinen)** und den **zusammengesetzten Eiweißen (Proteiden)**. Während die Proteinmoleküle nur aus 2-Aminosäureresten aufgebaut sind, enthalten die Proteidmoleküle neben den 2-Aminosäureresten noch einen peptidfremden Anteil. Zwischen großen Polypeptiden und kleinen Proteinen besteht keine scharfe Abgrenzung. Die Grenze liegt etwa bei einer relativen Molekülmasse von 10000.

▶ **Die natürlichen Polypeptide gehören zu den Abbauprodukten der Proteine.**

Nach der Gestalt der Proteinmoleküle unterteilt man **fibrilläre Proteine (Skleroproteine)** und **globuläre Proteine (Sphäroproteine)**. In fibrillären Proteinen sind die Polypeptidketten fadenförmig gestreckt, schraubenförmig oder gefaltet angeordnet. Die Stoffe sind meist in Wasser unlöslich. Fibrilläre Proteine enthalten einen hohen Anteil einfacher Aminosäurereste, wie zum Beispiel Glyzin. Seidenfäden, Oberhaut, Haare, Vogelfedern, Hufe, Nägel, Hörner, Schuppen, Wolle, Knochen, Knorpel und Sehnen bestehen aus fibrillären Proteinen. Im menschlichen und tierischen Organismus haben sie als Gerüststoffe eine ähnliche Funktion wie die Zellulose in den Pflanzen. ① ②
In den globulären Proteinen sind die Polypeptidketten annähernd zur Kugel geknäult angeordnet. Diese Proteine sind meist wasserlöslich und kristallin. Die Moleküle bestehen nur zu einem geringen Teil aus einfachen 2-Aminosäureresten.
Globuläre Proteine sind wichtige Bestandteile des Protoplasmas der Zellen. Daher haben sie nicht nur als Nährstoffe, sondern auch als Reservestoffe für den Baustoffwechsel Bedeutung. Sie kommen im Blut und in den Muskeln sowie als Bestandteile von Enzymen und Hormonen vor. ③ ④ ⑤

▶ **Die Eiweiße werden in Proteine und Proteide unterteilt. Bei den Proteinen unterscheidet man zwischen fibrillären und globulären Proteinen.**

Proteinstruktur

Bei den Proteinen unterscheidet man drei verschiedene Strukturen, die man als **Primär-, Sekundär-** und **Tertiärstruktur** bezeichnet.

▶ **Als Primärstruktur bezeichnet man die Reihenfolge (Sequenz) der 2-Aminosäurereste in der Polypeptidkette.**

Die Erforschung der Primärstruktur erfolgt mit chemischen Methoden durch Untersuchung der Abbaureaktion der Polypeptide.
Abbildung 43 zeigt die Primärstruktur des Insulins. Die Abkürzungen dieser Folge von 2-Aminosäureresten sind Kurzbezeichnungen der Trivialnamen. Man erkennt die unterschiedlichen 2-Aminosäurereste und deren Verknüpfung.
Die Atome und Atomgruppen einer Polypeptidkette des Makromoleküls sind nicht flächenhaft, sondern in bestimmter Weise räumlich angeordnet.
Am häufigsten ist die Polypeptidkette in einem Proteinmolekül in Form einer Schraube

① Beschreiben Sie den Aufbau, die charakteristischen Eigenschaften und die chemischen Bestandteile der Gerüststoffe (Knochen, Knorpel und Bindegewebe)!

② Vergleichen Sie Eigenschaften und chemische Zusammensetzung von pflanzlichen und tierischen Gerüststoffen!

③ Wie hoch ist der Anteil der Eiweiße an der Blutflüssigkeit?

④ Welche Bestandteile hat das Zellplasma?

⑤ Welche Unterschiede bestehen zwischen Bau- und Betriebsstoffwechsel des Menschen?

⑥ Informieren Sie sich über das Leben und Werk von *Linus Pauling*!

⑦ Vergleichen Sie Molekülformen von Polysacchariden, Polypeptiden und Proteinen!

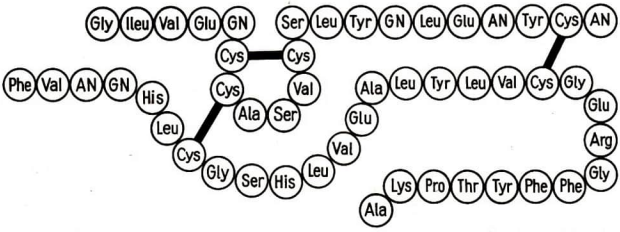


Abb. 43 In den Polypeptidketten des Bauchspeichelhormons Insulin ist die Reihenfolge der Aminosäurereste bekannt. Für die Molekülreste der Aminosäuren sind Abkürzungen verwendet worden (Gly = Glyzin, Ala = Alanin, Val = Valin). Zwischen mehreren Polypeptidketten können durch Schwefelbrücken zusätzliche Atombindungen wirken.

angeordnet (Abb. 44, S. 82). Die räumliche Anordnung kommt unter anderem dadurch zustande, daß zusätzliche Anziehungskräfte zwischen dem Sauerstoffatom der CO-Gruppe und dem Wasserstoffatom der NH-Gruppe bestehen. Man bezeichnet diese Anziehungskräfte als **Wasserstoffbrückenbindung**.
Der amerikanische Friedensnobelpreisträger und Nobelpreisträger für Chemie *Linus Pauling* stellte erstmalig 1951 ein Modell einer Polypeptidschraube auf. ⑥
Bei einer Anzahl von Proteinen ist die Polypeptidkette gefaltet (Abb. 45, S. 83).

▶ **Die Sekundärstruktur ist die räumliche Struktur innerhalb einer Polypeptidkette. Sie kann gestreckt, schraubenförmig oder geknäult sein.**

Proteine setzen sich nicht nur aus einer, sondern mehreren Polypeptidketten zusammen. In einem solchen Molekül sind neben schraubenförmigen auch gestreckte Abschnitte enthalten, so daß ein kugeliges Gebilde entstehen kann. Diese räumliche Anordnung konnte bis in alle Einzelheiten beim Myoglobin aufgeklärt werden (Abb. 46, S. 84.) ⑦

▶ **Als Tertiärstruktur bezeichnet man die räumliche Anordnung aller Polypeptidketten innerhalb eines Proteinmoleküls.**

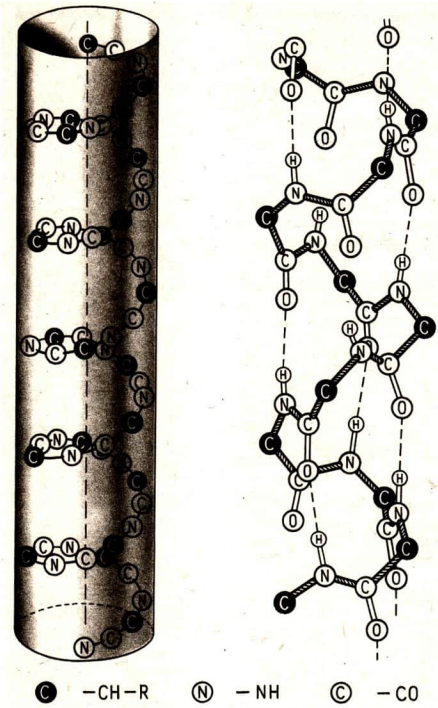


Abb. 44 Die Polypeptidketten eines Proteinmoleküls bilden häufig eine Schraube (α-Helix). Die linke Darstellung enthält das Grundskelett der α-Helix, die rechte Darstellung darüber hinaus die Wasserstoffbrücken zwischen den funktionellen Gruppen.

Die Sekundär- und Tertiärstruktur kann nur mit Hilfe physikalischer Methoden, zum Beispiel durch Röntgenstrukturanalyse, ermittelt werden. ①
Die schraubenförmige oder geknäulte Anordnung der Polypeptidketten und die Zusammenlagerung mit anderen Ketten ändert das biologische und chemische Verhalten dadurch, daß bestimmte funktionelle Gruppen, die normalerweise reaktionsfähig wären, durch eine Überdeckung verborgen bleiben und nicht an Reaktionen teilnehmen können.

① Welche Bedeutung hat die Röntgenstrukturanalyse?

② Vergleichen Sie die relative Molekülmasse von Polysacchariden, Polypeptiden und Proteinen!

③ Unter welchen Bedingungen ist eine Salzlösung gesättigt?

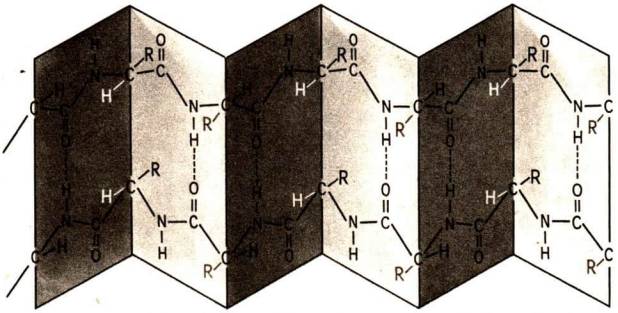


Abb. 45 Nebeneinanderliegende Polypeptidketten eines Proteinmoleküls können zickzackförmig angeordnet sein und haben eine Faltblattstruktur des Proteinmoleküls zur Folge.

Eigenschaften und Nachweis

26 ▼ Ein Hühnereiklar wird in destilliertem Wasser aufgelöst und filtriert. Das Filtrat wird mit Indikatorpapier geprüft. Eine Probe dieser Flüssigkeit erwärmt man im Wasserbad. Die Gerinnungstemperatur wird festgestellt.

27 ▼ Einer mit Natriumhydroxidlösung versetzten Eiweißlösung wird tropfenweise 2%ige Kupfersulfatlösung zugesetzt.

28 ▼ Eine Probe der hergestellten Eiweißlösung wird mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt. Nachdem die Farbreaktion eingetreten ist, wird Ammoniakwasser zugegeben.

Die relative Molekülmasse der Proteine kann nur für lösliche Proteine sicher bestimmt werden. Sie schwankt in großen Grenzen zwischen $1 \cdot 10^4$ und $6 \cdot 10^6$. ②

Die Löslichkeit der Proteine ist sehr unterschiedlich. Fibrilläre Proteine sind meist wasserunlöslich. Globuläre Proteine lösen sich dagegen in Wasser und in verdünnten Salzlösungen. Die Löslichkeit der globulären Proteine ändert sich mit der Konzentration der Salzlösung. In konzentrierten und gesättigten Salzlösungen werden diese Proteine gefällt. ③

Globuläre Proteine gerinnen bei Hitzeeinwirkung (Experiment 26). Sie gerinnen auch bei der Einwirkung von anorganischen Säuren, energiereichen Strahlen oder Schwermetallsalzen. Die ursprünglichen Eigenschaften der Proteine werden dabei verändert. Diese Veränderung der Eigenschaften, die nicht rückgängig gemacht werden kann, bezeichnet man als **Denaturierung**.

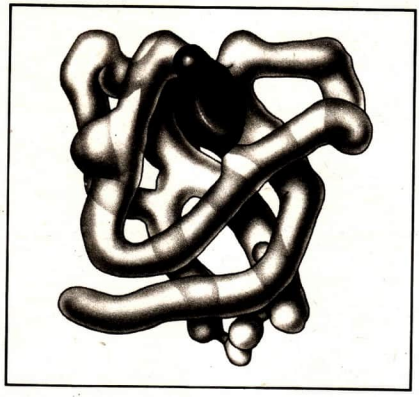


Abb. 46 Die Polypeptidketten des Myoglobinmoleküls enthalten Molekülreste von 153 verschiedenen Aminosäuren sowie einen peptidfremden Molekülteil (dunkel gekennzeichnet). Die räumliche Anordnung der Polypeptidketten im Molekül wird durch verschiedene Anziehungskräfte und chemische Bindungen hervorgerufen.

Bei Denaturierungsvorgängen ändern sich die Bindungen im Proteinmolekül und damit die räumliche Struktur. Die Polypeptidkette wird entfaltet. Es entstehen zunächst lockere Knäuel, und dann bilden sich Fäden (Abb. 47). ①
Die globulären Proteine besitzen die gleichen amphoteren Eigenschaften wie die 2-Aminosäuren. Obwohl die meisten Amino- und Karboxylgruppen durch Peptidbindung nicht mehr in der Lage sind, Zwitterionen zu bilden, sind in den Makromolekülen noch genügend solcher Gruppen in den Seitenketten enthalten. Diese funktionellen Gruppen bilden wiederum Zwitterionen, die sich am isoelektrischen Punkt neutral verhalten. ②

▶ **Wasserlöslichkeit, Denaturierung und amphoteres Verhalten sind charakteristische Eigenschaften der globulären Proteine.**

Globuläre Proteine lassen sich durch die **Biuret-Reaktion** nachweisen (Experiment 27). Bei Anwesenheit von Peptidbindungen entsteht eine rotviolette Färbung. Darüber hinaus ergeben Proteine mit konzentrierter Salpetersäure eine charakteristische Gelb-

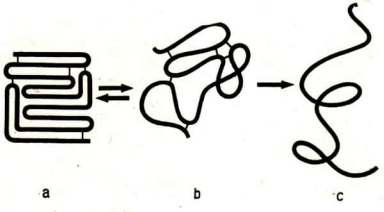


Abb. 47 Bei der Denaturierung von Proteinen wird die räumliche Anordnung der Polypeptidketten im Proteinmolekül allmählich verändert.

① Worauf beruht das Absterben sämtlicher Lebewesen bei höheren Temperaturen?

② Erläutern Sie das amphotere Verhalten der 2-Aminosäuren!

③ Wie wird Stickstoff in organischen Verbindungen mit Hilfe der Elementaranalyse nachgewiesen?

④ An welchen Stellen der Zelle sind Nukleinsäuren lokalisiert?

⑤ Welche chemische Zusammensetzung haben Nukleinsäuren?

⑥ Welche Bedeutung hat DNS für die Übermittlung von Erbinformationen?

⑦ In welchen Hormondrüsen werden Hormone zur Steuerung von Stoffwechselvorgängen, Wachstumshormone und Geschlechtshormone erzeugt? Welche spezifischen Wirkungen rufen diese im menschlichen Organismus hervor?

färbung, die bei Zugabe von Ammoniakwasser orange gefärbt wird (Experiment 28). Diese Reaktion der Proteine bezeichnet man als **Xanthoproteinreaktion**[1]. ③

▶ **Proteine können durch die Biuret- oder Xanthoproteinreaktion nachgewiesen werden.**

Proteide 35

Zusammengesetzte Eiweiße bezeichnet man als Proteide. Sie enthalten neben einem Protein noch einen peptidfremden Anteil im Makromolekül. ④ ⑤ ⑥ ⑦

Tabelle 9 Proteide

Name des Proteids	peptidfremder Anteil des Makromoleküls	Beispiele und Vorkommen
Phosphoproteide	Phosphorsäure	Kasein der Milch Phosvitin des Eidotters
Chromoproteide	Farbstoffe	Hämoglobin Chlorophyll Myoglobin
Nukleoproteide	Nukleinsäuren	Bausteine der Zellkerne und des Zellplasmas
Glykoproteide	Kohlenhydrate	Schleimstoffe, Bausteine des Stütz- und Bindegewebes
Lipoproteide	Lipoide (Fettbegleitstoffe)	im Blutplasma, als Zellbestandteile, im Eidotter

[1] xanthos (griech.) = gelb

Die Proteide lassen sich nach der peptidfremden Komponente im Makromolekül einteilen (Tab. 9, S. 85).
Viele Enzyme und Hormone gehören zu den Proteiden.

▶ **Eiweiße, die neben einem Proteinanteil noch einen biochemisch aktiven, peptidfremden Teil aufweisen, werden als Proteide bezeichnet.**

Wiederholung und Übung 36

1. Welche funktionellen Gruppen der Aminosäuren sind am Aufbau der Polypeptide beteiligt?
2. Begründen Sie einige charakteristische Eigenschaften der Aminosäuren!
3. Vergleichen Sie die Art der Molekülreste der Makromoleküle und die Bindungen bei Polysacchariden und Polypeptiden!
4. Wodurch ist die unvorstellbar große Anzahl von Polypeptiden begründet?
5. Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem Kohlenhydratabbau und dem Eiweißaufbau im lebenden Organismus?
6. In welcher Weise bewirken Enzyme den Abbau der Polypeptide?
7. Welche Unterschiede bestehen zwischen dem Säureabbau der Polypeptide und dem der Polysaccharide?
8. Wodurch ist der amphotere Charakter der Proteine begründet?
9. Warum haben Proteine so unterschiedliche Eigenschaften?
10. Wodurch werden Denaturierungserscheinungen bei Eiweißstoffen hervorgerufen?
11. Nennen Sie Nachweisreaktionen für Proteine!
12. Unterscheiden Sie Proteine und Proteide!

Plaste, Elaste und Chemiefaserstoffe

Merkmale und Einteilung synthetischer makromolekularer Stoffe

37

Natürliche makromolekulare Stoffe wie Zellulose und Eiweiße können durch chemische Reaktionen in technisch bedeutsame Zwischenprodukte umgewandelt werden. Die Verarbeitung der natürlichen makromolekularen Stoffe ist dabei mit chemischen Veränderungen in der Molekülstruktur und in der Molekülgröße verbunden. Die Mehrzahl der technisch verwendeten makromolekularen Stoffe wird aus Ausgangsstoffen geringer Molekülgröße hergestellt. Solche niedrigmolekularen Ausgangsstoffe zur Herstellung makromolekularer Verbindungen sind zum Beispiel Äthen, Monochloräthen, Butadien-(1.3), Phenol und Methanal. Die aus niedrigmolekularen Ausgangsstoffen entstehenden makromolekularen Verbindungen sind **synthetische makromolekulare Stoffe**. Zu ihnen gehören Plaste, Elaste und Chemiefaserstoffe.

Unter Anwendung der Kenntnisse über natürliche makromolekulare Stoffe ist es gelungen, eine Vielzahl von synthetischen makromolekularen Verbindungen durch Polymerisation und Polykondensation herzustellen. Die synthetischen makromolekularen Verbindungen übertreffen in ihren Eigenschaften häufig die Naturstoffe mit ähnlicher Struktur und lassen sich den verschiedensten Verwendungszwecken anpassen. Die Weltproduktion an synthetischen makromolekularen Stoffen steigt ständig an. Dabei bildet auch in der Deutschen Demokratischen Republik die Petrolchemie die Grundlage für die erforderliche Produktionssteigerung.

Die Unterscheidung der synthetischen makromolekularen Werkstoffe in Plaste, Elaste und Chemiefaserstoffe erfolgt nach physikalischen Gesichtspunkten. Stoffe aus diesen Gruppen sind vielfach Klebstoffe oder Anstrichmittel. Einteilungen der makromolekularen Stoffe nach Reaktionstypen bei der Herstellung oder nach der chemischen Struktur der Makromoleküle sind ebenfalls möglich.

Plaste sind makromolekulare Werkstoffe, die bei Temperaturerhöhung wiederholt plastisch umgeformt werden können oder einmaliges plastisches Verhalten bei der Formgebung zeigen. Das Verhalten der Plaste beim Erwärmen ermöglicht die technische Verarbeitung ohne langwierige Verfahren der Oberflächenbearbeitung. Durch Zusatz von Weichmachern, Lösungsmitteln oder Füllstoffen können die Eigenschaften der Plaste weitgehend abgewandelt werden. Plaste gehören zu den Massenprodukten. Viele Plaste sind nur auf einer bestimmten Verarbeitungsstufe plastisch formbar und werden nach der Weiterbehandlung bleibend hart, formstabil und unschmelzbar. Solche Plaste werden Duroplaste genannt. Thermoplaste erweichen beim Erwärmen und werden beim Abkühlen wieder fest.

Makromolekulare Werkstoffe, die ein gummielastisches Verhalten zeigen, werden als **Elaste** bezeichnet. Elaste nehmen zwischen flüssigen und festen Körpern eine Zwischenstellung ein. Bei der Krafteinwirkung werden wie bei Flüssigkeiten Formveränderungen hervorgerufen. Diese Formveränderungen sind jedoch auf die Dauer der Krafteinwir-

kung beschränkt und deshalb reversibel. Werden Elaste nicht beansprucht, so behalten sie wie Festkörper die vorliegende Form bei. ① ② ③ ④

Chemiefaserstoffe werden auf chemischem Wege aus natürlichen oder synthetischen makromolekularen Ausgangsstoffen erzeugt und unterscheiden sich von Plasten und Elasten durch ihre geometrische Gestalt und ihre mechanischen Eigenschaften. Die Chemiefaserstoffe bestehen aus langgestreckten, parallel gelagerten Makromolekülen von geringem Querschnitt. Die im Verhältnis zur Länge sehr kleine Querschnittsfläche dieser hochmolekularen Substanzen ermöglicht eine Weiterverarbeitung zu Geweben und anderen textilen Flächengebilden. Endlose, längenunbegrenzte Chemiefaserstoffe (Chemiefäden oder Chemieseiden) ergeben bei der Weiterverarbeitung seidenartige textile Flächengebilde. Aus längenbegrenzten Chemiefaserstoffen (Chemiefasern oder Stapelfasern) entstehen woll- beziehungsweise baumwollähnliche Erzeugnisse. ⑤ ⑥

Phenoplaste 38

Herstellung und Eigenschaften der Ausgangsstoffe

Durch Polykondensationsreaktion von Methanal mit Phenol entstehen Phenoplaste. Sie gehören zu den Duroplasten, die nach der Erhärtung und Formgebung einen irreversiblen Endzustand erreichen und dann keine plastischen Eigenschaften mehr besitzen.

Methanal als Ausgangsstoff zur Herstellung von Phenoplasten entsteht durch Dehydrierung von Methanoldämpfen. Phenol wird in größeren Mengen aus Braunkohlenschwelteer isoliert. Das Verfahren ist aber sehr kostspielig und wird immer stärker durch das Kumolverfahren verdrängt, bei dem die Petrolchemikalien Benzol und Propen zur Herstellung von Phenol genutzt werden (Tab. 10). Kumol tritt als Zwischenprodukt auf. ⑦ ⑧ ⑨

Tabelle 10 Herstellung von Phenol und Methanal

	Phenol		**Methanal**
Rohstoffe	Kohle	Erdöl	Kohle
Verfahrensstufen	Schwelung der Kohle	Abtrennung von Benzol durch Destillation	Herstellung von Synthesegas
	Isolierung des Phenols aus dem Schwelteer	Reaktion von Benzol mit Propen	Hochdruckreaktion von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff
			Dehydrierung von Methanol
Hauptprodukt	Phenol	Phenol	Methanal

Die Kondensationsfähigkeit zwischen Methanal und Phenol ist in der Struktur der beiden Ausgangsstoffe begründet. Im Methanalmolekül ist die Aldehydgruppe enthalten. Methanal ist dadurch besonders reaktionsfähig.

① Welche Strukturmerkmale natürlicher makromolekularer Stoffe können auf synthetische makromolekulare Stoffe übertragen werden?

② Begründen Sie an Beispielen, wie durch den Einsatz von synthetischen makromolekularen Stoffen der technische Fortschritt in der Deutschen Demokratischen Republik beschleunigt wird!

③ Vergleichen Sie anorganische und organische Werkstoffe hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihres technischen Anwendungsbereiches!

④ Wodurch unterscheiden sich feste und flüssige Körper voneinander?

⑤ Nennen Sie Chemiefaserstoffe, die aus natürlichen makromolekularen Ausgangsstoffen hergestellt werden!

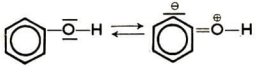
⑥ Woran erkennen Sie, ob ein textiles Flächengebilde aus längenunbegrenzten Fäden oder längenbegrenzten Stapelfasern besteht?

⑦ Stellen Sie die Gleichung für die Dehydrierung von Methanol auf!

⑧ Begründen Sie die besonderen Reaktionsbedingungen bei der technischen Methanolsynthese aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff!

⑨ Was sind Petrolchemikalien?

In den Molekülen des Phenols treten die unbeanspruchten Elektronenpaare des Sauerstoffatoms in Wechselwirkung mit dem Elektronensextett des Benzolringes. Das in den Benzolring hineingedrückte Elektronenpaar führt zu negativen Ladungen im Benzolring in 1.2- oder 1.4-Stellung zur Hydroxylgruppe. Die Wasserstoffatome des Phenolmoleküls in 1.2- oder 1.4-Stellung zur Hydroxylgruppe werden dadurch besonders reaktionsfähig:



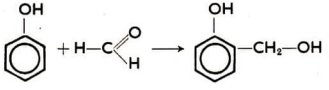
Beim 1.3-Dihydroxybenzol (Resorzin) sind zwei Hydroxylgruppen direkt an den Benzolring gebunden. Die aktivierende Wirkung der Hydroxylgruppen auf die Wasserstoffatome des Benzolringes wird dadurch noch größer.

Polykondensationsreaktion

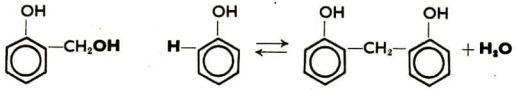
29 **Vorsicht!** Eine Methanallösung wird mit 1.3-Dihydroxybenzol gesättigt. In die gesättigte Lösung werden einige Tropfen konzentrierte Chlorwasserstoffsäure gegeben.

30 **Vorsicht!** Eine mit 1.3-Dihydroxybenzol gesättigte Methanallösung wird mit einigen Tropfen Natriumhydroxidlösung geschüttelt und im Wasserbad erwärmt.

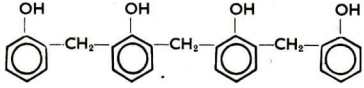
Die Bildung des Makromoleküls beginnt mit einer Additionsreaktion an den aktivierten Wasserstoffatomen des Benzolringes.



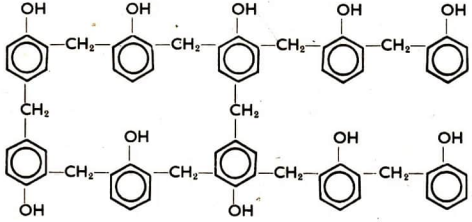
Das entstandene Produkt der Additionsreaktion zwischen Phenol und Methanal geht durch Kondensationsreaktion mit weiterem Phenol in höhermolekulare Verbindungen über. ① ② ③



Bei geringem Polymerisationsgrad tritt nur eine kettenförmige Verknüpfung auf.



Bei mittleren Polymerisationsgraden liegen vorwiegend flächenhaft vernetzte Makromoleküle vor.



Mit dem Fortschreiten der Polykondensation kann an allen reaktionsfähigen Stellen des Moleküls weitere flächenhafte oder räumliche Vernetzung eintreten. ④

Die Polykondensation von Phenol mit Methanal ist eine Gleichgewichtsreaktion und deshalb vom Massenverhältnis der Ausgangsstoffe, von der Art des Katalysators, von der Reaktionstemperatur und Reaktionszeit abhängig.

So entstehen bei Verwendung von Säuren als Katalysator Makromoleküle, die sich wie Thermoplaste verhalten (Experiment 29). Die Polykondensation in basischer Lösung verläuft in einzelnen Stufen. Obwohl das Reaktionsprodukt zu keinem Zeitpunkt aus einheitlichen Makromolekülen aufgebaut ist, lassen sich nach dem Grad der Polykondensation drei Stufen unterscheiden (Experiment 30). Im **Resol** liegen kettenförmige Makromoleküle mit freien reaktionsfähigen Stellen vor. Die Folge dieser Struktur ist eine leichte Löslichkeit und thermoplastisches Verhalten. Weitere Polykondensation der Makromoleküle an den reaktionsfähigen Stellen führt bei 150 °C zum **Resitol** mit beginnender räumlicher Vernetzung der Makromoleküle. Resitole sind nicht mehr löslich und nur noch in der Hitze unter Druck plastisch formbar. Bei den **Resiten** ist die Polykondensation (150 ··· 180 °C) bis zur vollständigen räumlichen Vernetzung der Makromoleküle fortgeschritten. Resite sind unlöslich, nicht schmelzbar und nicht mehr formbar; sie sind ausgehärtet.

① Weshalb bewirken funktionelle Gruppen eine erhöhte Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen?

② Nennen Sie einige typische Beispiele für Additionsreaktionen!

③ Welche Verbindung entsteht durch Addition des Methanalmoleküls an das Wasserstoffatom in 1.4-Stellung zur Hydroxylgruppe des Phenolmoleküls?

④ Betrachten Sie die Verknüpfung im Phenoplastmolekül in allen drei Dimensionen! Ermitteln Sie die Stellen im Makromolekül, an denen weitere Kondensationsreaktionen möglich sind! (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 46)

⑤ Begründen Sie, warum Preßmassen und Schichtpreßstoffe teilweise andere physikalische Eigenschaften als Gießharze haben!

⑥ Nennen Sie Anwendungsbeispiele für Phenoplaste in Schule, Haushalt und Betrieb!

Verarbeitung zu Fertigerzeugnissen

Resole werden auf Grund ihrer harzartigen Beschaffenheit auch als Phenolharze bezeichnet. Die Phenolharze wandeln sich beim Härten durch Verknüpfungen an den reaktionsfähigen Stellen der Makromoleküle in Duroplaste um. Durch Füllstoffe können die Eigenschaften der Phenoplaste wesentlich verbessert werden (Tab. 11). ⑤ ⑥
Preßmassen und Gießharze werden in der Deutschen Demokratischen Republik im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht", im VEB Plasta Kunstharz- und Preßmassefabrik Espenhain und im VEB Plasta Kunstharz- und Preßmassefabrik Erkner hergestellt. Darüber hinaus werden die Mischungen in zahlreichen plastverarbeitenden Betrieben der DDR verpreßt (Abb. 48).
Phenoplaste waren die ersten vollsynthetisch hergestellten makromolekularen Werkstoffe und lange Zeit unter dem Namen Bakelite bekannt.

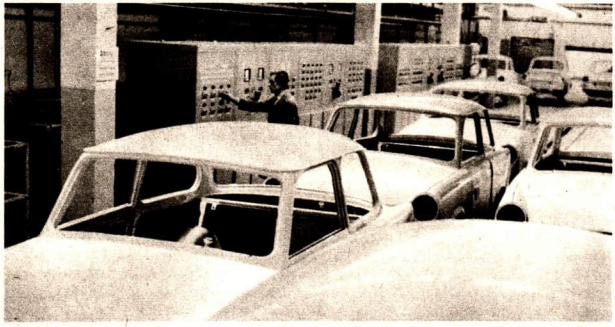


Abb. 48 Für die Außenverkleidung der Karosserie des PKW „Trabant" wird ein Phenoplastpreßstoff verwendet.

Tabelle 11 Zusammensetzung, Herstellung, Eigenschaften und Anwendung von Phenoplasten

	Gießharze	Preßmassen	Schichtpreßstoffe
Zusammensetzung	reines Phenoplasterzeugnis	Phenoplasterzeugnis mit kleinteiligen Füllstoffen (Gesteinsmehl, Asbest, Graphit, Holzmehl, Zellstoff, Textilschnitzeln)	Phenoplasterzeugnis mit flächenhaften Füllstoffen (Gewebe, Papier, Furnieren)
Herstellung	in Formen gegossen und durch langsames Erwärmen gehärtet	in Pressen unter Zugabe von Füllstoffen (bis zu 50 M%) gehärtet	mit Harz getränkte flächenhafte Gebilde übereinandergeschichtet und gepreßt
Eigenschaften	glasklare Masse von hoher Festigkeit	schlag- und druckelastisch	äußerst biegefest mechanisch bearbeitbar
	unempfindlich gegen organische Lösungsmittel beständig gegen schwache Säuren und Basen feuchtigkeitsbeständig; nicht entflammbar; guter Isolator		
Anwendung	Gebrauchs- und Schmuckwaren Profilteile, wie Stangen, Rohre	Fahrzeugausstattung Gehäuse von Maschinen und Apparaten Kleinteile wie Beschläge, Griffe, Knöpfe	Isolationsstoffe Wandverkleidung Karosserien Zahnräder Kugellager

Polyvinylchlorid 39

Herstellung des Ausgangsstoffes

Polyvinylchlorid PVC ist ein Polymerisationsprodukt von Monochloräthen (Vinylchlorid). Die Herstellung von Monochloräthen erfolgt gegenwärtig aus Rohstoffen, die in der Deutschen Demokratischen Republik in ausreichender Menge vorhanden sind. Dabei wird sehr viel Elektroenergie verbraucht. Aus der Abbildung 49 sind die einzelnen Stufen ersichtlich, die zur Erzeugung von Monochloräthen durchlaufen werden. Bei der Herstellung von Monochloräthen nach petrolchemischen Verfahren kann der notwendige Energie- und Kostenaufwand bedeutend gesenkt werden. Deshalb soll die in

① Vergleichen Sie die auftretenden Verfahrensstufen bei der Herstellung von Monochloräthen aus Kohle und Erdöl!

② Geben Sie für die einzelnen Stufen der Erzeugung von Monochloräthen die Reaktionsgleichungen an!

③ Welche Bindungsverhältnisse liegen im Monochloräthen vor?

④ Suchen Sie weitere Beispiele für Kettenreaktionen und beschreiben Sie die Vorgänge!

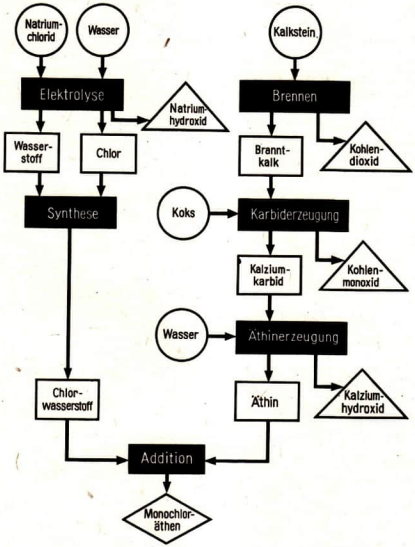


Abb. 49
Monochloräthen wird aus den Rohstoffen Kohle, Kalkstein und Wasser über mehrere Verfahrensstufen hergestellt.

den nächsten Jahren geplante überdurchschnittliche Steigerung der PVC-Produktion auf der Grundlage von Petrolchemikalien erfolgen. An Äthen wird Chlor angelagert. Aus dem entstandenen Dichloräthan kann mit Hilfe von Katalysatoren Chlorwasserstoff abgespalten werden. ① ②

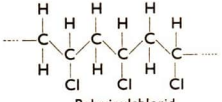
Polymerisationsreaktion

Die Polymerisation des Monochloräthens verläuft als typische Kettenreaktion in drei Reaktionsphasen. ③ ④

Phasen der Polymerisation des Monochloräthens ① ②

Reaktionsphase	Kennzeichen
Startreaktion	Aufspaltung der π-Bindung im Molekül und Ausbildung reaktionsfähiger Radikale durch Energiezufuhr (Licht, Wärme) oder spezielle Polymerisationsanreger
Wachstums-reaktion	Reaktion der Radikale mit weiteren Grundmolekülen zu reaktionsfähigen Zwischenprodukten; Kettenwachstum
Abbruchreaktion	Aufhebung des Radikalzustandes durch Ringschluß der Radikalenden, durch Zusammenschluß zweier wachsender Ketten oder durch Einwirken von Fremdmolekülen; Beendigung des Kettenwachstums

▶ **Monochloräthen polymerisiert bei Anwesenheit von Katalysatoren unter Druck in exothermer Reaktion.**



Polyvinylchlorid

Bei der **Blockpolymerisation** wird reines Monochloräthen unter Zusatz von Katalysatoren polymerisiert. Da das Polymerisat als Block den Reaktionsraum ausfüllt, ist die Wärmeableitung sehr schwierig.

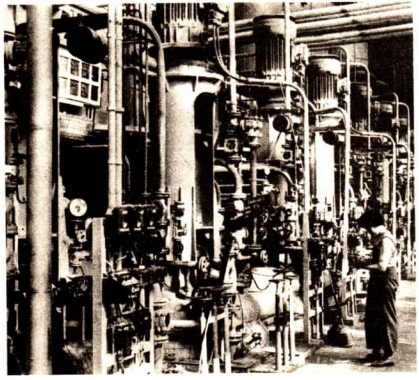


Abb. 50
Die Reaktoren zur Polymerisation des Monochloräthens sind zu einer Batterie zusammengefaßt.

① Was sind Radikale und wie werden sie gebildet?

② Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die einzelnen Phasen der Polymerisation des Monochloräthens!

③ Warum muß der Polymerisationsapparat erwärmt werden, obwohl die Polymerisation des Monochloräthens exotherm verläuft?

④ Nennen Sie Beispiele für Emulsionen aus dem täglichen Leben!

Der größte Teil des Polyvinylchlorids wird in der DDR durch **Emulsionspolymerisation** erzeugt. Beim Emulsionsverfahren vollzieht sich die Polymerisation in einer Emulsion von Wasser und Monochloräthen unter Druck in Autoklaven (Druckkesseln). Dem Wasser sind Emulgatoren und wasserlösliche Katalysatoren zugesetzt. Um die Startreaktion in Gang zu bringen, wird der Autoklav auf ungefähr 50 °C erwärmt. Danach verläuft die Reaktion unter Wärmeentwicklung weiter, so daß ständig gekühlt werden muß. Die gebildete PVC-Emulsion wird in heißer Luft mit Hilfe von Düsen zerstäubt. Dabei verdunstet das Wasser, es entsteht PVC-Pulver (Abb. 50). ③ ④

▶ **Polyvinylchlorid PVC ist ein Gemisch von makromolekularen Stoffen verschiedener Molekülgröße. Der Polymerisationsgrad schwankt zwischen 1000 und 2500.**

Eigenschaften und Weiterverarbeitung des Polymerisats

31 ▼ Ein Stück Hart-PVC wird im Reagenzglas erhitzt. Über die Öffnung wird angefeuchtetes Unitestpapier gehalten.

32 ▼ **Vorsicht!** Ein Stück Weich-PVC wird im Reagenzglas mit Methanol übergossen, erwärmt und anschließend getrocknet.

33 ▼ Ein Stück Hart-PVC wird in die Nähe der Flamme gehalten und gebogen.

34 ▼ Hart-PVC wird eine Woche lang in verschlossenen Reagenzgläsern der Einwirkung von Azeton oder Benzol, konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, 50%iger Kaliumhydroxidlösung oder Äthanol ausgesetzt.

Die thermoplastischen Eigenschaften des PVC sind auf die Struktur der Makromoleküle zurückzuführen. Die fadenförmigen Makromoleküle werden durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten. Chemische Bindungen wie im Raumnetzmolekül der Pheno-

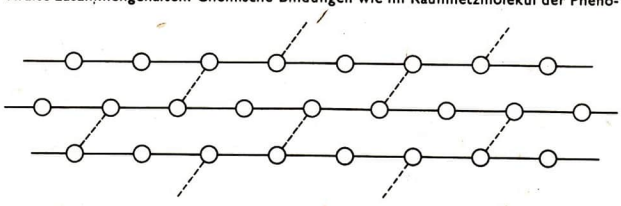


Abb. 51 Zwischen den Makromolekülen des Polyvinylchlorids wirken zwischenmolekulare Kräfte.

plaste fehlen (Abb. 51). Die zwischenmolekularen Kräfte beruhen auf einer Wechselwirkung zwischen den Atomkernen des einen Makromoleküls mit den Elektronen anderer Makromoleküle. Sie wachsen mit steigender Elektronenanzahl der Makromoleküle; also mit Zunahme der Molekülmasse.
Eine gestreckte Form parallel gelagerter Fadenmoleküle ist nur ein Sonderfall, die Makromoleküle nehmen vielmehr die verschiedenste Gestalt an und sind miteinander verknäuelt und verschlauft. Beim Erwärmen tritt eine gewisse Entwirrung des Knäuels ein. Deshalb haben Thermoplaste keine feste Schmelztemperatur, sondern gehen allmählich in einen Erweichungsbereich über. ① ②
Die Eigenschaften der PVC-Fertigerzeugnisse werden von der Molekülgröße, dem Molekülaufbau und der Art der eingeschlossenen Fremdstoffe beeinflußt. Polyvinylchlorid ergibt ohne Weichmacher harte Produkte und wird als **Hart-PVC** bezeichnet. Hart-PVC ist farblos bis rotbraun, geruchlos, geschmackfrei und ungiftig. Es ist flammwidrig und unterhält keine Verbrennung. Bei 80 °C beginnt die Erweichung, bei 150 °C wird unter Druck eine plastische Umformung möglich (Experiment 33), bei 200 °C beginnt die Zersetzung unter Abgabe von Chlorwasserstoff (Experiment 31). Hart-PVC ist hervorragend chemikalienbeständig (Experiment 34). Die Verarbeitung von PVC mit wechselnden Mengen Weichmachern führt zu **Weich-PVC** (Experiment 32). Weichmacher sind vielfach Ester aromatischer Säuren und geben den Fertigprodukten gummielastische Eigenschaften (Tab. 12). ③
PVC hat den höchsten Anteil an der Plastproduktion in der Deutschen Demokratischen Republik. In der Weltproduktion nimmt es die zweite Stelle ein. PVC dient zur Herstellung von Regenfallrohren, Fußbodenbelägen, Kabelummantelungen, Armaturen, Polsterbezügen, Regenschutzbekleidung und Haushaltwaren (Abb. 52).



Abb. 52 Gewächshäuser aus PVC-Folie erleichtern die kontinuierliche Versorgung der Bevölkerung mit Frühgemüse.

① Welche Stoffe haben eine feste Schmelztemperatur? Welche physikalischen Vorgänge laufen beim Schmelzen ab?

② Warum läßt sich PVC nicht in den gasförmigen Zustand überführen?

③ Worin liegen die Ursachen für die Flammwidrigkeit des PVC?

④ Informieren Sie sich über die geschichtlichen und gesellschaftlichen Zusammenhänge der Naturkautschukgewinnung!

Tabelle 12 Möglichkeiten zur Variation der Eigenschaften von PVC

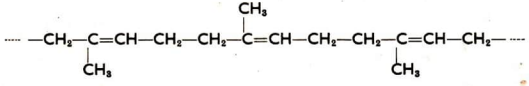
Beeinflussungsmöglichkeit	variierte Eigenschaften
Zugabe von Weichmachern	gummiartige Beschaffenheit der PVC-Massen
Polymerisationsgrad	bei Molekülmassen bis 30000 gut lösliche Substanzen (Lackrohstoffe) bei Molekülmassen über 100000 feste, schwerlösliche Substanzen
Mischpolymerisation	höhere Zähigkeit der Mischpolymerisate
Farbstoffe	Färbe des Fertigerzeugnisses
Stabilisatoren	Schutz vor Versprödung und Zersetzung durch Licht- und Wärmeeinwirkung

In der Deutschen Demokratischen Republik werden PVC-Zwischenprodukte wie Pulver, Pasten und Klebelösungen im VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld und im VEB Chemische Werke Buna in Schkopau hergestellt.

Elaste 40

Zusammensetzung von Naturkautschuk und Synthesekautschuk

Kautschuk ist ein makromolekularer Stoff, der zu den **Elasten** gerechnet wird. Er kann als Naturprodukt oder auf synthetischem Wege gewonnen werden. Der aus Kautschukbäumen isolierte Naturkautschuk ist ein Polymerisat von 2-Methylbutadien-(1.3) (Isopren). Im Naturkautschuk sind die Molekülreste kettenförmig verknüpft, die Doppelbindungen befinden sich in der Hauptkette. ④



Mit zunehmender Entwicklung der Fahrzeugindustrie sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von synthetischem Kautschuk entstanden. Diese Verfahren haben die Herstellung makromolekularer Stoffe mit ähnlicher Molekülstruktur wie Naturkautschuk zum Ziel. Für 2-Methylbutadien-(1.3) ist bisher keine brauchbare Synthese gefunden worden, deshalb werden zur Herstellung von Synthesekautschuk Butadien-(1.3) und verschiedene Derivate des Butadiens als Ausgangsstoffe genutzt.

Ausgangsstoffe zur Herstellung von Synthesekautschuk	Bezeichnung
Butadien-(1.3)	**Polybutadien**
2.3-Dimethylbutadien-(1.3)	**Methylkautschuk**
2-Chlorbutadien-(1.3)	**Chlorkautschuk**

In der Deutschen Demokratischen Republik wird synthetischer Kautschuk verarbeitet, der im VEB Chemische Werke Buna hauptsächlich durch Polymerisation von Butadien-(1.3) entsteht.

Der geschichtliche Weg der Herstellung von Butadien-(1.3)

Schon während des ersten Weltkrieges war der Import von Naturkautschuk nach Deutschland unterbrochen. Deshalb wurden die Forschungsarbeiten zur Herstellung von Synthesekautschuk aus einheimischen Rohstoffen in der Folgezeit besonders intensiv betrieben. Im Jahre 1937 stellten die Buna-Werke in Schkopau erstmalig Synthesekautschuk großtechnisch her. Der Bau des Werkes stand in engem Zusammenhang mit der Vorbereitung des 2. Weltkrieges. Das faschistische Deutschland versuchte, sich von Naturkautschukimporten unabhängig zu machen; denn 80% des erzeugten Synthesekautschuks wurden von der kriegswichtigen Kraftfahrzeug- und Flugzeugindustrie verbraucht.

Im Gründungsprotokoll des Schkopauer Betriebes ist der bezeichnende Satz zu lesen: „Diese Erzeugungsstätte soll der deutschen Wirtschaft die Möglichkeit geben, diesen unentbehrlichen Rohstoff unabhängig vom Ausland zu schaffen und dadurch einen Baustein zu liefern für die Wehrhaftmachung unseres deutschen Volkes."

Damit waren vom IG-Farben-Konzern wesentliche Voraussetzungen für die faschistische Kriegführung geschaffen worden. In rascher Folge entstanden bis 1945 Buna-Werke in Leverkusen, Hüls, Ludwigshafen und Auschwitz-Monowitz. Beim Bau des Buna-Werkes in Auschwitz-Monowitz arbeitete der IG-Farben-Konzern direkt mit der faschistischen SS zusammen.

In allen Buna-Werken wurde Butadien-(1.3) als Ausgangsstoff zur Herstellung von Synthesekautschuk aus Kalkstein, Kohle und Wasser erzeugt. Aus Branntkalk, Koks und Wasser entstand Äthin, das über mehrere Stufen in Butadien-(1.3) umgewandelt wurde.

Im VEB Chemische Werke Buna in Schkopau wird auch gegenwärtig das Butadien-(1.3) nach Verfahren der Kohlenchemie hergestellt. Butadien-(1.3) kann auch aus Butan erzeugt werden, das im Erdgas enthalten ist oder bei der Erdölverarbeitung anfällt. In den kommenden Jahren ist auch in der Deutschen Demokratischen Republik die Umstellung der Kautschukproduktion von den kostspieligen Verfahren der Kohlenchemie auf moderne petrolchemische Verfahren vorgesehen und die Entwicklung des VEB Chemische Werke Buna zu einem petrolchemischen Zentrum geplant. ① ② ③ ④

① Auf welche Art und Weise kann man vom Äthin zum Butadien gelangen?

② Stellen Sie Gleichungen für die katalytische Dehydrierung von Butan beziehungsweise Buten-(1) zu Butadien-(1.3) auf!

③ Stellen Sie an Hand von Gleichungen dar, wie beim katalytischen Kracken Butan beziehungsweise Buten-(1) entstehen kann!

④ Welcher Bindungszustand liegt im Butadienmolekül vor?

⑤ Wie muß die Strukturformel für synthetischen Kautschuk mit verzweigten Ketten aussehen?

⑥ Geben Sie Formelausschnitte von Naturkautschuk, Zahlen-Buna und Buchstaben-Buna an und nennen Sie die Unterscheidungsmerkmale!

⑦ Geben Sie die ungefähre Struktur von Buna N bei einem Akrylnitrilgehalt von ungefähr 25 M% in einem Formelausschnitt an!

Polymerisation von Butadien-(1.3)

Zur Polymerisation des Butadien-(1.3) werden Katalysatoren benötigt. Natrium diente als Katalysator. Die Polymerisation des Butadien-(1.3) mit Natrium führt vorwiegend zu synthetischem Kautschuk mit verzweigten Ketten. Die Kurzbezeichnung **Buna** weist noch auf die Anfänge der Kautschuksynthese aus **Bu**tadien mit Hilfe von **Na**trium hin.
Die Polymerisation mit Peroxidkatalysatoren führt gegenwärtig zu Produkten, bei denen die Doppelbindungen vorwiegend in der Hauptkette angeordnet sind. Diese Produkte haben günstigere Eigenschaften als makromolekulare Stoffe mit ungesättigten Seitenketten im Molekül. ⑤ ⑥

$$n\ CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow [-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2-]_n$$

▶ **Bei der Polymerisation von Butadien-(1.3) wird die Lage der Doppelbindungen im Polymerisat vom Katalysator beeinflußt.**

Der bei der Polymerisation mit Peroxiden entstehende Synthesekautschuk fällt in Form von **Latex** (Buna-Milch) an. Latex ist eine Emulsion und enthält die Polybutadiene in Wasser fein verteilt. Mit Säuren wird der Kautschuk aus dem Latex ausgefällt.
Reine Butadien-Polymerisate werden als Zahlenbuna bezeichnet. Die Zahlenangabe bezieht sich auf die relative Molekülmasse des Polymerisates. So besteht Buna 85 aus Makromolekülen mit einer durchschnittlichen relativen Molekülmasse von 85000.

Herstellung von Mischpolymerisaten

Die Eigenschaften des Kautschuks können abgewandelt werden, wenn die Polymerisation unter Zusatz anderer polymerisationsfähiger Ausgangsstoffe erfolgt. Die entstehenden Mischpolymerisate weisen bessere technische Eigenschaften als reine Polybutadiene auf und lassen sich an den Verwendungszweck anpassen. Sie haben in der Welt große Bedeutung erlangt. Durch Mischpolymerisation entstehen Kautschuksorten, die äußerst vielfältig einsetzbar sind.
Der durch Mischpolymerisation hergestellte Kautschuk wird Buchstabenbuna genannt, zum Beispiel Buna S (Butadien mit **S**tyrol), Buna N (Butadien mit Akrylnitril). Das Verhältnis von Butadien zu Styrol beziehungsweise zu Akrylnitril ist variabel. ⑦

Das Polymerisat aus Butadien und Styrol hat etwa folgende Struktur:



Weiterverarbeitung des Polymerisates

Zur Herstellung eines technisch brauchbaren **Gummis** werden dem Rohkautschuk durch Kneten Zusatzstoffe (Ruß, Schwefel, Alterungsschutzmittel) beigemischt. Die Zusatzstoffe verbessern die mechanischen Eigenschaften des Kautschuks, insbesondere die Gummielastizität. Durch die Zusatzstoffe wird der Rohkautschuk vulkanisiert (Abb. 53).



Abb. 53
Durch Vulkanisation erhält Rohkautschuk wertvolle Eigenschaften.

Der wichtigste Zusatzstoff ist Schwefel. Er reagiert bei 100 ··· 180 °C mit den fadenförmigen Makromolekülen. Die chemische Reaktion des Schwefels mit dem Polymerisat in der Hitze wird als **Heißvulkanisation** bezeichnet. Für die Herstellung von **Weichgummi** werden bis 5 M % und von **Hartgummi** 20 ··· 50 M % Schwefel zugesetzt. ① ②

Der elastische Zustand des vulkanisierten Kautschuks kommt durch Bildung von Schwefelbrücken zwischen den einzelnen Makromolekülen zustande. Dadurch entstehen chemische Bindungen zwischen den Makromolekülen, die zur Ausbildung eines weitmaschigen Netzes von Makromolekülen führen. Bei Belastung orientieren sich die Makromoleküle mehr oder weniger parallel zueinander. Unter Aufspaltung der Doppelbindungen werden die Schwefelatome von zwei verschiedenen Makromolekülen gebunden:

① Wie erfolgt die technische Weiterverarbeitung des Latex zu Gummi?

② Geben Sie die ungefähre Struktur des Weichgummis an!

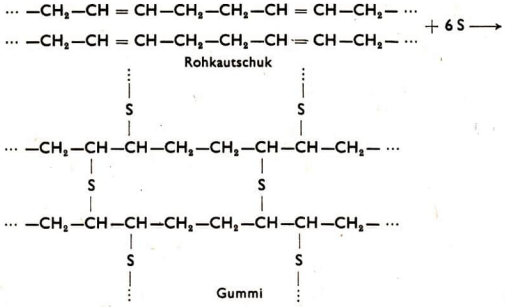
③ Welche chemischen und physikalischen Ursachen hat das elastische Verhalten des Gummis?

④ Begründen Sie die günstige Rohstoff- und Verkehrslage des VEB Chemische Werke Buna!

⑤ Suchen Sie weitere Erzeugnisse, die im VEB Chemische Werke Buna hergestellt werden!

⑥ Welche halbsynthetischen Chemiefaserstoffe sind Ihnen bekannt?

⑦ Warum ist die Schmelzbarkeit oder Löslichkeit makromolekularer Substanzen eine Voraussetzung zur Chemiefaserstoffproduktion?



Kautschuk erhält durch Vulkanisation mit Schwefel günstige Eigenschaften. Die relativ plastische Kautschukmischung wird in den elastischen Zustand übergeführt. ③
Der VEB Chemische Werke Buna in Schkopau erzeugt heute als zweitgrößter Chemiebetrieb unserer Republik neben Synthesekautschuk zahlreiche Plaste, Textilhilfsmittel und Lösungsmittel auf der Basis von Kohle und Kalkstein. Sein Name ist in der ganzen Welt ein Begriff. ④ ⑤

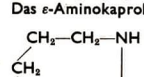
Chemiefaserstoffe 41

Makromolekulare Stoffe, die zu Chemiefasern oder Chemiefäden verarbeitet werden, müssen bestimmte Forderungen erfüllen. Sie sollen trotz der Molekülgröße leicht schmelzbar oder gut löslich sein. Die Makromoleküle dürfen keine Vernetzungen aufweisen und müssen funktionelle Gruppen sowie kettenförmige Struktur haben. Nicht alle natürlichen oder synthetischen hochmolekularen Stoffe eignen sich deshalb zur Erzeugung von Chemiefaserstoffen. Hervorragend geeignet sind Polyamide. Polyamidfaserstoffe (Dederon) sind von großer Bedeutung für die Textilindustrie unserer Republik. ⑥ ⑦

Herstellung von Polyamiden aus ε-Aminokaprolaktam

Der Polyamidfaserstoff Dederon wird ausschließlich aus ε-Aminokaprolaktam hergestellt. ① ② ③

Das ε-Aminokaprolaktam hat ringförmige Struktur:

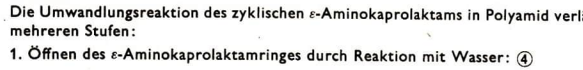


Die großtechnische Herstellung des ε-Aminokaprolaktams erfolgt im Werkteil II des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht". Die Weiterverarbeitung zu Chemiefaserstoffen wird in Chemiefaserbetrieben vorgenommen.

Die Herstellung von Polyamid aus ε-Aminokaprolaktam ist eine besondere Art der Synthese makromolekularer Verbindungen. Die Moleküle einer zyklischen Verbindung werden in ein lineares Makromolekül umgewandelt, indem die innermolekularen Bindungen der zyklischen Moleküle in energieärmere lineare Bindungen übergeführt werden.

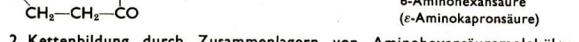
Die Umwandlungsreaktion des zyklischen ε-Aminokaprolaktams in Polyamid verläuft in mehreren Stufen:

1. Öffnen des ε-Aminokaprolaktamringes durch Reaktion mit Wasser: ④

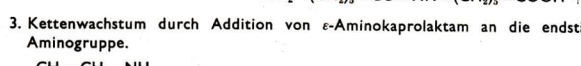


6-Aminohexansäure
(ε-Aminokapronsäure)

2. Kettenbildung durch Zusammenlagern von Aminohexansäuremolekülen unter Wasserabspaltung (Kondensation):



3. Kettenwachstum durch Addition von ε-Aminokaprolaktam an die endständige Aminogruppe.



Polykaprolaktam

Das Polykaprolaktam ist durch die Peptidbindung —CO—NH— (↗ S. 77) gekennzeichnet. Es hat damit zwei funktionelle Gruppen, ist linear aufgebaut, nicht vernetzt und besteht aus 100 ··· 150 Einzelmolekülen. Polykaprolaktam erfüllt somit wesentliche Voraussetzungen zur Chemiefaserstofferzeugung. Die Umwandlung des ε-Aminokaprolaktams in Polykaprolaktam ist eine Gleichgewichtsreaktion, die stark von der Temperatur beeinflußt wird. Bei 280 °C beträgt zum Beispiel der nicht umgesetzte Teil an ε-Aminokaprolaktam 12 ··· 14 M%. ⑤

Die Erzeugung des Polykaprolaktams erfolgt kontinuierlich nach dem sogenannten

① Welche makromolekularen Substanzen sind auf Grund ihrer Struktur ungeeignet zur Chemiefaserstoffproduktion?

② Begründen Sie an Beispielen, welche natürlichen und synthetischen hochmolekularen Stoffe strukturelle Voraussetzungen zur Chemiefaserstofferzeugung haben!

③ Wodurch unterscheidet sich das ε-Aminokaprolaktam von anderen Ihnen bekannten Ringverbindungen?

④ Nennen Sie weitere Beispiele für Reaktionen mit Wasser im Bereich der anorganischen und der organischen Chemie!

⑤ Was ist eine Gleichgewichtsreaktion und welche typischen Gleichgewichtsreaktionen kennen Sie?

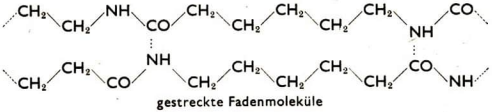
⑥ Wie läßt sich die Ausbildung von Nebenvalenzen zwischen CO- und NH-Gruppen erklären?

VK-Verfahren (vereinfacht kontinuierliches Verfahren) bei 200 ··· 280 °C. Das entstandene hochmolekulare Polyamid kann zu kleinen Schnitzeln zerhackt und zu Formteilen und Werkstücken weiterverarbeitet werden. Die Hauptmenge des Polyamids ist Ausgangsstoff für die Herstellung von Chemiefaserstoffen.

Weiterverarbeitung des Polykaprolaktams

35 ▼ Ein Stück Dederongewebe wird im Reagenzglas mit einem Glasstab zusammengedrückt und vorsichtig erwärmt. Anschließend ist der Glasstab rasch aus der Schmelze herauszuziehen.

Polykaprolaktam bildet bei 280 °C eine zähflüssige Masse, aus der sich Fäden ziehen lassen (Experiment 35). In der Technik wird nach dem **Schmelzspinnverfahren** geschmolzenes Kaprolaktam durch Spinndüsen gedrückt, wobei Polyamidfäden entstehen. Die Polyamidfäden sind in der Textilindustrie noch nicht einsetzbar, weil sie eine zu geringe Festigkeit und eine zu große Dehnung aufweisen. Sie müssen deshalb noch auf die vier- bis fünffache Länge verstreckt werden. Beim Verstrecken tritt eine Strukturveränderung der zickzackförmigen Makromoleküle ein. Sie werden parallel zur Faserachse orientiert. Die NH- und CO-Gruppen verschiedener Makromoleküle gelangen in Nachbarstellung. Die Moleküle richten sich. Es kommt zur Ausbildung weiterer Nebenvalenzbindungen zwischen NH- und CO-Gruppen. Die Nebenvalenzen sind in der Formel durch Punkte dargestellt. ⑥



gestreckte Fadenmoleküle

Vollsynthetische und halbsynthetische Chemiefaserstoffe

Neben Chemiefaserstoffen auf der Basis von Polyamid werden in der Deutschen Demokratischen Republik noch vollsynthetische Faserstoffe auf der Basis von Polyestern (Grisuten), Polyakrylnitril (Wolpryla) und von nachchloriertem Polyvinylchlorid (Piviacid) erzeugt.

Die vollsynthetischen Chemiefaserstoffe haben Eigenschaften, die von halbsynthetischen Faserstoffen auf Zellulosebasis und Naturfaserstoffen nicht erreicht werden. Sie sind zerreiß- und scheuerfest, wasserunempfindlich, elastisch sowie mottenecht. Ihre Fäulnis- und Chemikalienbeständigkeit und Knitterarmut sind weitere Vorteile. Bei einigen vollsynthetischen Chemiefaserstoffen wirkt sich lediglich die geringe Wärmefestigkeit auf Grund der niedrigen Schmelztemperatur nachteilig aus. Das Bügeln von Dederon muß deshalb unterhalb der Erweichungstemperatur von 170 °C erfolgen.

Tabelle 13 Überblick über Naturfaserstoffe und Chemiefaserstoffe

Faserstoffe	Unterteilung	Zusammensetzung	■
Naturfaserstoffe	pflanzliche Faserstoffe	Zellulosefaserstoffe	Baumwolle Flachs Kokosfaser
	tierische Faserstoffe	Eiweißfaserstoffe	Wolle Seide
	mineralische Faserstoffe	Silikatfaserstoffe	Asbest
Chemiefaserstoffe	halbsynthetische Faserstoffe	Zelluloseregeneratfaserstoffe	Viskosekunstseide
		Zelluloseesterfaserstoffe	Azetatkunstseide
	vollsynthetische Faserstoffe	Polyvinylchloridfaserstoffe	PC-Faser Piviacid
		Polyakrylnitrilfaserstoffe	Wolpryla
		Polyesterfaserstoffe	Grisuten
		Polyamidfaserstoffe	Dederon
	Glasfaserstoffe	Silikatfaserstoff	Glaswolle

Die Ausgangsstoffe für vollsynthetische Chemiefaserstoffe werden durch Polymerisation oder Polykondensation aus einfach gebauten Substanzen hergestellt. Dagegen ist zur Erzeugung halbsynthetischer Chemiefaserstoffe ein physikalischer Aufschluß mit anschließender chemischer Umwandlung der natürlichen makromolekularen Substanz erforderlich.

Die Verwendungsmöglichkeiten der vollsynthetischen Chemiefaserstoffe sind auf Grund ihrer hervorragenden Eigenschaften äußerst vielgestaltig. Ober- und Unterbekleidung, Strümpfe, Möbelbezugsstoffe, Seile, Förderbänder und viele andere technische Gewebe werden aus ihnen hergestellt. ① ②

① Geben Sie an, wofür die einzelnen vollsynthetischen Faserstoffe vorrangig eingesetzt werden!

② Erklären Sie die chemische Struktur von halbsynthetischen Faserstoffen auf Zellulosebasis!

③ Zeigen Sie an Beispielen, welcher Zusammenhang zwischen der Plastproduktion und der Chemisierung unserer Volkswirtschaft besteht!

④ Warum gelingt es, durch den Einsatz von Plasten die Arbeitsproduktivität zu steigern?

⑤ Weshalb hat der Einsatz von Plasten revolutionierende Auswirkungen?

⑥ Welche Kraftfahrzeugteile werden bei Fahrzeugen der Deutschen Demokratischen Republik aus Plasten gefertigt?

⑦ Nennen Sie weitere Anwendungsgebiete für Plaste im Bereich der Elektrotechnik!

Entwicklung der Plast- und Chemiefaserstoffproduktion in der Deutschen Demokratischen Republik 42

Eine Hauptrichtung des technischen Fortschritts in der Deutschen Demokratischen Republik ist die **Chemisierung der Volkswirtschaft**, die durch den rationellen Einsatz von Chemieprodukten oder chemischen Verfahrensweisen in anderen Industriezweigen gekennzeichnet ist. Es gibt kaum noch einen Bereich des täglichen Lebens, in den die Chemie noch nicht eingedrungen ist. Nur durch die Versorgung mit neuen, von der Chemie bereitgestellten Rohstoffen kann die Verarbeitungs- und Konsumgüterindustrie ihre Aufgaben lösen.

Die Chemisierung der Volkswirtschaft unserer Republik hängt maßgeblich von der raschen Entwicklung der Plast- und Chemiefaserstoffproduktion ab. Plaste und Chemiefaserstoffe gehören zu Chemieprodukten, die herkömmliche Materialien und Werkstoffe (Stein, Holz, Porzellan, Metalle) mehr und mehr ersetzen oder ergänzen. Durch Plastwerkstoffe wird die Werkstoffbasis wesentlich verbreitert. Der Einsatz von Plasten ist für die Deutsche Demokratische Republik wegen ihrer verhältnismäßig geringen metallurgischen Basis von großer Bedeutung. ③ ④

Der Bedarf an Plasten wächst in den hochindustrialisierten Ländern ständig. Vor allem in der Elektrotechnik, im Maschinenbau und im Bauwesen werden Plasterzeugnisse immer stärker eingesetzt. Der Plasteinsatz hat in diesen Bereichen tiefgreifende Auswirkungen. Der Maschinen-, Schiff- und Flugzeugbau bedient sich immer mehr chemischer Erzeugnisse. Die Konstruktions- und Baumaterialien bestehen längst nicht mehr nur aus Eisen, Kupfer, Aluminium und deren Legierungen. Die Inneneinrichtungen der Fahrgastschiffe werden vorwiegend aus korrosionsbeständigen, leichten Plastwerkstoffen gefertigt. Die über 100000 Einzelteile, aus denen ein modernes Verkehrsflugzeug besteht, sind zum überwiegenden Teil Plasterzeugnisse. Herkömmliche Verfahren der Metallverbindung, wie Schweißen, Nieten und Löten, werden durch einfaches Kleben mit Klebstoffen auf Plastbasis ersetzt. Die Bauindustrie verarbeitet immer mehr chemische Fertigprodukte. Dachabdeckungen, Regenfallrohre, Wasserleitungen, sanitäre Einrichtungen und Fußbodenbelag werden aus Plasten hergestellt. In der Elektrotechnik werden Kabel nicht mehr mit Blei umhüllt, sondern mit Plasten umspritzt. ⑤ ⑥ ⑦

Der Einsatz von Plasten nimmt in allen Ländern Massencharakter an. Schätzungen ergeben, daß sich die Weltproduktion an Plasten etwa alle fünf Jahre verdoppelt. Deshalb ist die Plastindustrie zu einem wichtigen Zweig der Werkstoffproduktion geworden und trägt zur schnelleren Entwicklung der Produktivkräfte bei. Die in der Deutschen Demokratischen Republik vorgesehene Steigerung der Plastproduktion wird vorwiegend durch Verarbeitung von Petrolchemikalien erreicht. Der Anteil der Plastproduktion auf petrolchemischer Basis wird stark anwachsen. Durch die freundschaftliche Zusammenarbeit mit der Sowjetunion erhalten wir über die Erdölleitung „Freundschaft" das zum Wachstum der Plastproduktion benötigte Erdöl. Zur Erdölverarbeitung kommt noch der Erdgaseinsatz hinzu. Die Zusammenarbeit mit der Sowjetunion bietet die Garantie für das vorgesehene stetige Wachstum der Plastproduktion. ① ② ③

Von den in der DDR hergestellten Plasten werden Polyvinylchlorid, Polyäthylen und Polyvinylazetat eine besondere Produktionssteigerung erfahren, weil sie aus Verbindungen erzeugt werden, die aus Erdöl hergestellt werden können.

Die chemische Industrie der Deutschen Demokratischen Republik hat unter den sozialistischen Ländern eine führende Rolle. Neben der Sowjetunion ist die DDR der wichtigste Hersteller und Lieferant für Plastrohstoffe und Plasterzeugnisse. ④ ⑤

Die sozialistischen Staaten unternehmen große Anstrengungen, um ihren Anteil der Plastproduktion an der Weltplasterzeugung ständig weiter zu erhöhen. Der Auf- und Ausbau der Plastindustrie hat erstrangige Bedeutung für die erfolgreiche Durchführung der technischen Revolution in den sozialistischen Ländern.

Da sich viele Plaste, insbesondere Thermoplaste, gleichzeitig zu Chemiefaserstoffen verarbeiten lassen, verändert sich mit dem Anwachsen der Plasterzeugung auch immer stärker die Rohstoffgrundlage für die Textilindustrie. Der steigende Bedarf an Faserstoffen in der Deutschen Demokratischen Republik kann nur durch die Erzeugung von Chemiefaserstoffen gedeckt werden, weil das eigene Aufkommen an natürlichen Textilfaserstoffen viel zu gering ist und der Woll- und Baumwollimport zu kostspielig sind. Außerdem sind die Ernteerträge bei Naturfasern Schwankungen unterworfen.



Abb. 54 Kaprolaktam wird im Chemiefaserkombinat Wilhelm-Pieck-Stadt Guben zu hochwertiger Dederonseide verarbeitet.

① Informieren Sie sich im Statistischen Jahrbuch der Deutschen Demokratischen Republik über die Steigerung der Plasterzeugung in den letzten Jahren!

② Zeichnen Sie an Hand der ermittelten Zahlen die Wachstumskurve auf Millimeterpapier und deuten Sie das weitere Wachstum der Kurve für den Perspektivzeitraum an!

③ In welcher Weise verändert die Plastproduktion das Werkstoffangebot in der DDR?

④ Fertigen Sie eine Skizze vom Verlauf der Erdölleitung „Freundschaft" an!

⑤ Welche Zwischenstufen können bei der Erzeugung von Plasten und Chemiefaserstoffen auf der Basis von Erdöl eingespart werden?

⑥ Versuchen Sie zu begründen, warum in der Deutschen Demokratischen Republik eine Verbesserung des Faserstoffaufkommens vorwiegend auf der Basis von vollsynthetischen Chemiefaserstoffen erfolgen wird!

Der Einsatz von Chemiefaserstoffen zur menschlichen Bekleidung zeigt, wie sich der Mensch unabhängig von den Zufälligkeiten der Natur macht und immer mehr lernt, die Natur zu beherrschen.

Unsere Chemiefaserstoffindustrie leistet heute einen bedeutenden Beitrag zur Verbesserung des Lebensstandards der Bevölkerung. Sie schafft die Grundlage, daß dem Verbraucher ein breiteres und verbessertes Sortiment an Textilien zur Verfügung gestellt werden kann.

Zur ausreichenden Versorgung unserer Menschen mit wertvollen vollsynthetischen Faserstoffen wurde neben der Erweiterung anderer Produktionsstätten in Wilhelm-Pieck-Stadt Guben ein riesiges Chemiefaserkombinat errichtet (Abb. 54).

Durch die Arbeit der Werktätigen in der Chemiefaserstoffindustrie wird das Angebot an Textilien Jahr für Jahr reichhaltiger und qualitativ besser. In der Produktion von halbsynthetischen und vollsynthetischen Chemiefaserstoffen je Kopf der Bevölkerung steht die DDR an führender Stelle in der Welt. ⑥

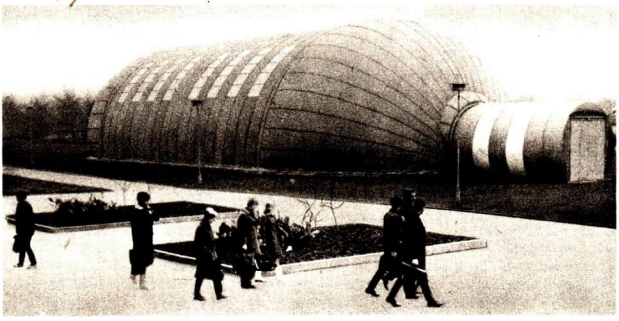


Abb. 55 Eine Grundfläche von 800 m² und eine Höhe von 10 m ermöglichen die Nutzung dieser Traglufthalle als Sport- und Ausstellungshalle.

Der Anteil der vollsynthetischen Chemiefaserstoffe an der Faserstoffverarbeitung durch die Textilindustrie ist immer mehr im Ansteigen begriffen. Das gestattet, der Bevölkerung immer mehr Textilien von hoher Repräsentationsgüte und geringem Pflegebedarf zur Verfügung zu stellen. Gleichzeitig steigt auch der Einsatz vollsynthetischer Chemiefaserstoffe zur Herstellung technischer Textilien (Abb. 55, S. 107). Die vollsynthetischen Chemiefaserstoffe haben sich ein technisches Einsatzgebiet erobert, das von Seilen, Tauen, Netzen, Förderbändern, Treibriemen, Filterstoffen über Planen und Verpackungsmaterialien bis hin zu Erntebindegarn und Reifenkord reicht.
Die Zuwachsrate bei der Produktion von Naturfaserstoffen und Zellulosefaserstoffen (halbsynthetischen Faserstoffen) ist nur sehr gering.
Durch den Ausbau der Rohstoffbasis Erdöl und Erdgas wird gesichert, daß der Zuwachs an Faserstoffen bis zum Jahre 1980 zu 90% durch Synthesefaserstoffe erfolgen kann.

Wiederholung und Übung 43

1. Erklären Sie die Begriffe Plaste, Elaste und Chemiefaserstoffe!
2. Wie verläuft die Bildung von Phenol-Methanol-Kondensationsprodukten?
3. Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Struktur der Phenoplaste und ihren Eigenschaften?
4. In welcher Weise verändern Füllstoffe die Eigenschaften von Phenoplasterzeugnissen?
5. Wie kann nachgewiesen werden, daß es sich bei einem Plasterzeugnis um PVC handelt?
6. Begründen Sie, warum die Polymerisation des Monochloräthens eine Zeitreaktion ist!
7. Begründen Sie, warum Polyvinylchlorid thermoplastische Eigenschaften aufweist!
8. Durch welche chemischen, physikalischen und technologischen Maßnahmen können die Eigenschaften von PVC dem Verwendungszweck angepaßt werden?
9. Nennen Sie Möglichkeiten, die zur Erzeugung von Gummi mit speziellen technischen Eigenschaften führen!
10. Welche Funktion hat Schwefel bei der Vulkanisation?
11. Beschreiben Sie die Grundreaktion bei der Umwandlung des ε-Aminokaprolaktams in Polyamid!
12. Worauf beruht das veränderte Verhalten der Dederonfäden nach dem Verstrecken?
13. Welche Forderungen müssen makromolekulare Stoffe erfüllen, die zur Chemiefaserstofferzeugung herangezogen werden?
14. Begründen Sie die Chemisierung der Volkswirtschaft der Deutschen Demokratischen Republik am Beispiel der Plast- und Chemiefaserstoffproduktion!
15. Erklären Sie am Beispiel der Plaste und Chemiefasern, daß das Verhalten der makromolekularen Stoffe eine Erscheinungsform der Struktur ist!
16. Vergleichen Sie die synthetischen und natürlichen makromolekularen Stoffe im Hinblick auf den Zusammenhang von Struktur und Verhalten!
17. Begründen Sie, daß die Eigenschaften makromolekularer Stoffe auch von der Molekülgröße und Molekülform abhängig sind!
18. Vergleichen Sie die physikalischen Eigenschaften von Plasten, Elasten und Chemiefaserstoffen!

A

Absorptionspektroskopie 52
Alanin 76
Alkane 22
Alkanmoleküle 19
–, Valenzwinkel 23
Aminoäthansäure 76
2-Amino-3-methylbutansäure 76
2-Aminopentandisäure 76
2-Aminopropansäure 76
Aminosäuren 75
–, Benennung 75
–, Eigenschaften 75
–, Struktur 75
Amylase 69
Amylopektin 66
Amylose 66
Äthen, Additionsreaktion mit Brom 30
Äthenmolekül 28···30
–, Bindungszustand 28
–, polarer Zustand 30
–, radikalischer Zustand 30
Äthinmolekül, Bindungszustand 32
Atombindung 17···36
–, π-Bindung 28
–, σ-Bindung 18, 26
–, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung 22
–, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung 30
–, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung 32
–, Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung 22
–, Kohlenstoff-Halogen-Bindung 26
Atome 7, 8
–, angeregter Zustand 8
–, Bestandteile 7
–, Grundzustand 8
Atomhülle 7
Atomkern 7
Atommasse 7, 44
–, absolute 7, 44
–, relative 7, 44
Atommodell 7···16
–, quantenmechanisches 7···16
–, Kern-Hülle-Modell 15
Außenelektronen 7

B

*Beilstein*probe 38
Benzol, Substitutionsreaktion mit Brom 35
Benzolmolekül 33···35
–, aromatischer Bindungszustand 33
–, π-Elektronensextett 34
–, polare Grenzstruktur 35
Bindungsenergie 17, 20, 27
Biuretreaktion 84
Bohr, Niels 15
de Broglie, Louis 16
Butadien-(1.3) 30
–, Additionsreaktion mit Brom 31
Butadienmolekül 30
–, angeregte Struktur 31
–, Bindungszustand 30
–, Herstellung 98
–, Polymerisation 99

C

Chemiefaserstoffe 88, 101···104
–, Chemiefäden 88, 101
–, Chemiefasern 88, 101
–, Entwicklung der Produktion von 105···108

Chemiefaserstoffe, halbsynthetische 103
–, vollsynthetische 103
Chemisierung der Volkswirtschaft 105
Chlor 38
–, Nachweis 38
Chloratom 18
–, Elektronenkonfiguration 18
–, Valenzorbital 24
Chlormolekül 18
–, Bindungszustand 18
Chlorwasserstoffmolekül 24
–, Bindungszustand 24
–, Dipol 24

D

Dederon 102
Dipeptid 77
Dipol 24
Disaccharide 61, 65

E

Eiweiße 75···86
Elaste 87, 97···101
Elektronen 7···17
–, Aufenthaltswahrscheinlichkeit 8···10
–-konfiguration 13
–, *s*-Elektronen 11
–, *p*-Elektronen 11
–, *d*-Elektronen 11
–, *f*-Elektronen 11
–, Spin 12, 14, 17
–, Wahrscheinlichkeitsdichte 10
–, radiale Wahrscheinlichkeitsdichte 10
Elementaranalyse 37···43
–, qualitative 37···39
–, quantitative 40···43
Energieniveau 7, 11
–, Haupt- 11
–, Unter- 11
Energieniveauschema 8

F

Faserstoffe 103
–, Chemiefaserstoffe 103
–, Naturfaserstoffe 104
Fischer, Emil 79

G

Gießharze 92
Glukose 62···65
–, Aldehydform 62
–, Zykloform 63
–, α-Glukose 63
–, β-Glukose 63
Glutaminsäure 76
Glykokoll 76
Glyzin 76
Gummi 100
–, Hartgummi 100
–, Weichgummi 100

H

Halogenalkanmoleküle, Bindungszustand 26
Heisenberg, Werner 16
Hybridisierung 27, 32

I

IG-Farben-Konzern 98
Initiatoren 57

J

Jordan, Pascal 16

K

Kautschuk 97
–, Naturkautschuk 97
–, Synthesekautschuk 97
Kettenreaktion 56
–, Kettenstartreaktion 56
–, Kettenwachstumsreaktion 56
–, Kettenabbruchreaktion 56
Kohlenhydrate 61···74
–, Einteilung 61
Kohlenstoff 37
–, Nachweis 37
–, quantitative Bestimmung 41
Kohlenstoffatom 19
–, angeregter Zustand 20
–, Grundzustand 19
–, hybridisierter Zustand 27, 32

Kohlenstoffatom, tetraedrischer Zustand 21
–, trigonaler Zustand 28
–, digonaler Zustand 32
Kondensationsreaktion 58
–, von Terephthalsäure mit Äthandiol-(1.2) 58
Konstitutionsaufklärung 48···54
–, chemische Methoden 48
–, physikalische Methoden 51
–, Absorptionsspektroskopie 52

L

Latex 99
Liebig, Justus von 41

M

makromolekulare Stoffe 55, 87
–, natürliche 87
–, synthetische 87
Maltose 65
Massenzahl 7
Meyer, Viktor 44
Methanmolekül 20, 21
–, Bindungszustand 21
Mol 40
molare Masse 40
molares Volumen 40
Molekülmasse 44
–, Ermittlung der relativen 44
Monosaccharide 61
Monochloräthen 92

N

Neutronen 7
Nomogramm 42, 45
Nukleonen 7

O

Oligosaccharide 61
Orbitale 10···13
–, Atomorbitale 17
–, Molekülorbitale 17
–, Valenzorbitale 22
–, Hybridorbitale 21
Orbitale, Besetzung der 13
–, Reihenfolge im Energieniveauschema 13
–, *s*-Orbitale 12
–, *p*-Orbitale 12
–, *d*-Orbitale 12
–, *f*-Orbitale 12

P

Pauling, Linus 81
Phenoplaste 88
Plaste 87
–, Duroplaste 87, 91
–, Thermoplaste 87
–, Entwicklung der Produktion 105···108
Polyamidfaserstoffe 101
Polyäthylen 56
Polyester 58
Polykaprolaktam 102, 103
–, Herstellung aus ε-Aminokaprolaktam 102
–, Weiterverarbeitung 103
Polykondensation 58
–, von Phenol mit Methanal 90
Polymerisation 56
–, Block- 94
–, Emulsions- 95
–, Misch- 99
–, radikalische 57
–, von Äthen 56
–, von Butadien-(1.3) 97
–, von Monochloräthen 93
Polymerisationsgrad 58
Polypeptide 78
–, Abbau 79
–, Struktur 78
–, Synthesen 79
Polysaccharide 61
Polyvinylchlorid 92···96
Proteine 80
–, Eigenschaften 83
–, Nachweis 83
–, Struktur 80
–, Primärstruktur 80
–, Sekundärstruktur 80
–, Tertiärstruktur 80
Preßmassen 92
Proteide 85

Protonen 7
PVC 92, 96
–, Hart-PVC 96
–, Weich-PVC 96

R

Radikale 24, 57
Reaktionswärme 17
Rutherford, Ernest 15

S

Sauerstoffatom 25
–, Grundzustand 25
–, Valenzorbital 25
Schichtpreßstoffe 92
Schrödinger, Erwin 16
Schwefel 39
–, Nachweis 39
Stärke 66···70
–, Abbau 68
–, Amylopektin 66
–, Amylose 66
Stickstoff 38
–, Nachweis 38
Strukturformel, Ermittlung der 48
Stoffmenge 40
Summenformel, Ermittlung der 37···47

T

Tetraeder 21
Traubenzucker s. Glukose

V

Valenzelektronen 7
Valenzwinkel 23, 26, 28
Valin 76
Verhältnisformel 45
VEB Chemische Werke Buna Schkopau 97, 98, 101
VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld 97
VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" 91, 102
VEB Plasta Kunstharz- und Preßmassefabrik Erkner 91
VEB Plasta Kunstharz- und Preßmassefabrik Espenhain 91
Vinylchlorid 92
Vulkanisation 100

W

Wassermolekül 25
–, Bindungszustand 25
–, Valenzwinkel 25
Wasserstoff
–, Nachweis 37
–, quantitative Bestimmung 41
Wasserstoffatom 8, 10
–, angeregter Zustand 10
–, Grundzustand 10
Wasserstoffmolekül 17
–, Bindungszustand 17

X

Xanthoproteinreaktion 84

Z

Zellulose 70···74
–, Struktur 70
–, Eigenschaften 70
–, chemische Reaktionen 72
–, Zelluloseester 72
Zucker 61
Zwitterion 76

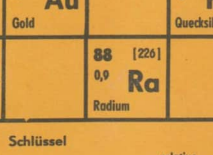
Abbildungsnachweis

Volker Ettelt, Berlin (Innentitelbild), VEB Carl Zeiss Jena (35, 36), Zentralbild, Berlin (48, 50, 52, 53, 54, 55)

Periodensystem der

Periode	I. Hauptgruppe	I. Nebengruppe	II. Hauptgruppe	II. Nebengruppe	III. Hauptgruppe	III. Nebengruppe	IV. Hauptgruppe	IV. Nebengruppe	Haupt
1	1 1,008 2,1 **H** Wasserstoff								
2	3 6,94 1,0 **Li** Lithium		4 9,01 1,5 **Be** Beryllium		5 10,81 2,0 **B** Bor		6 12,01 2,5 **C** Kohlenstoff		7 3,0 Stickst
3	11 22,989 0,9 **Na** Natrium		12 24,31 1,2 **Mg** Magnesium		13 26,98 1,5 **Al** Aluminium		14 28,09 1,8 **Si** Silizium		15 2,1 Phosph
4	19 39,10 0,8 **K** Kalium		20 40,08 1,0 **Ca** Kalzium			21 44,96 1,3 **Sc** Skandium		22 47,90 1,5 **Ti** Titan	
		29 63,54 1,9 **Cu** Kupfer		30 65,37 1,6 **Zn** Zink	31 69,72 1,6 **Ga** Gallium		32 72,59 1,8 **Ge** Germanium		33 2,0 Arsen
5	37 85,47 0,8 **Rb** Rubidium		38 87,62 1,0 **Sr** Strontium			39 88,91 1,3 **Y** Yttrium		40 91,22 1,4 **Zr** Zirkonium	
		47 107,87 1,9 **Ag** Silber		48 112,40 1,7 **Cd** Kadmium	49 114,82 1,7 **In** Indium		50 118,69 1,8 **Sn** Zinn		51 1,9 Antimo
6	55 132,91 0,7 **Cs** Zäsium		56 137,34 0,9 **Ba** Barium			57* 138,91 1,1 **La** Lanthan		72 178,49 1,3 **Hf** Hafnium	
		79 196,97 2,4 **Au** Gold		80 200,59 1,9 **Hg** Quecksilber	81 204,37 1,8 **Tl** Thallium		82 207,19 1,8 **Pb** Blei		83 1,9 Wismut
7	87 [223] 0,7 **Fr** Franzium		88 [226] 0,9 **Ra** Radium			89** [227] 1,1 **Ac** Aktinium		104 [260] **(Ku)** Kurtschatovium	

Schlüssel



* Lanthanide

6	58 140,12 1,1 **Ce** Zer	59 140,91 1,1 **Pr** Praseodym	60 144,24 1,2 **Nd** Neodym	61 [147] **Pm** Promethium	62 1,2 S Samariu

** Aktinide

7	90 232,04 1,3 **Th** Thorium	91 [231] 1,5 **Pa** Protaktinium	92 238,03 1,7 **U** Uran	93 [237] 1,3 **Np** Neptunium	94 1,3 Plutoniu

Elemente

V. Hauptgruppe	V. Nebengruppe	VI. Hauptgruppe	VI. Nebengruppe	VII. Hauptgruppe	VII. Nebengruppe	VIII. Hauptgruppe	VIII. Nebengruppe		
						2 4,003 He Helium			
007 N		8 15,999 3,5 O Sauerstoff		9 18,998 4,0 F Fluor		10 20,18 Ne Neon			
,97 P		16 32,06 2,5 S Schwefel		17 35,45 3,0 Cl Chlor		18 39,95 Ar Argon			
		23 50,94 1,0 V Vanadin		24 51,996 1,0 Cr Chrom		25 54,94 1,5 Mn Mangan		26 55,85 1,8 Fe Eisen	27 58,93 1,8 Co Kobalt	28 58,71 1,8 Ni Nickel
,92 As		34 78,96 2,4 Se Selen		35 79,91 2,8 Br Brom		36 83,80 Kr Krypton			
		41 92,91 1,6 Nb Niob		42 95,94 1,8 Mo Molybdän		43 [99] 1,9 Tc Technetium		44 101,07 2,2 Ru Ruthenium	45 102,91 2,2 Rh Rhodium	46 106,4 2,2 Pd Palladium
,75 b		52 127,60 2,1 Te Tellur		53 126,90 2,5 J Jod		54 131,30 Xe Xenon				
		73 180,95 1,5 Ta Tantal		74 183,85 1,7 W Wolfram		75 186,2 1,9 Re Rhenium		76 190,2 2,2 Os Osmium	77 192,2 2,2 Ir Iridium	78 195,09 2,2 Pt Platin
,98 Bi		84 209 2,0 Po Polonium		85 [210] 2,2 At Astat		86 [222] Rn Radon				

,35 n	63 151,96 Eu Europium	64 157,25 1,1 Gd Gadolinium	65 158,92 1,2 Tb Terbium	66 162,50 Dy Dysprosium	67 164,93 1,2 Ho Holmium	68 167,26 1,2 Er Erbium	69 168,93 1,2 Tm Thulium	70 173,04 1,1 Yb Ytterbium	71 174,97 1,2 Lu Lutetium
	[243] Am erizium	96 [247] Cm Kurium	97 [247] Bk Berkelium	98 [251] Cf Kalifornium	99 [254] Es Einsteinium	100 [253] Fm Fermium	101 [256] Md Mendelevium	102 [254] (No) Nobelium	103 [257] Lr Lawrenzium

031151-1 · 2,10