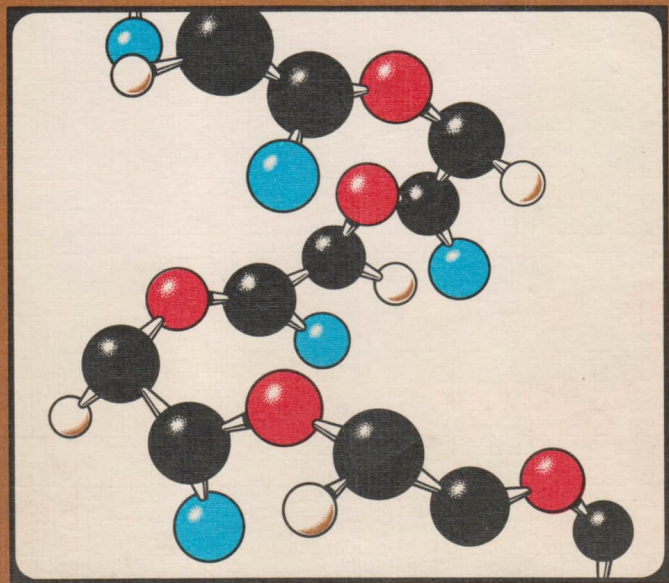


Chemie

11



Chemie

Lehrbuch für Klasse 11



Volk und Wissen
Volkseigener Verlag Berlin
1986

Autoren:

Prof. Dr. sc. Bruno Janke, Doz. Dr. sc. Helmut Barthel und
Dr. Volkmar Dietrich (Kapitel 1)
Prof. Dr. habil. Erhard Uhlemann, Dr. Volkmar Winzer,
Dr. Wolfram Hildebrandt und Dr. Eberhard Ludwig (Kapitel 2 und 3)
Prof. Dr. habil. Gerhard Kempter und Dr. Dietrich Henning
(Kapitel 4)

Leiter des Autorenkollektivs:

Prof. Dr. sc. Bruno Janke, Doz. Dr. sc. Helmut Barthel

Redaktion: Werner Trebing, Edward Gutmacher

Vom Ministerium für Volksbildung der Deutschen Demokratischen
Republik als Schulbuch bestätigt

© Volk und Wissen Volkseigener Verlag, Berlin 1980

4. Auflage

Ausgabe 1980

Lizenz Nr. 203 · 1000/86 (DN 0311 54-4)

LSV 0681

Zeichnungen: Fritz Hampel

Einband: Manfred Behrendt

Typografische Gestaltung: Atelier vvv, Wolfgang Lorenz

Printed in the German Democratic Republic

Gesamtherstellung: Grafischer Großbetrieb Völkerfreundschaft

Dresden (III/9/1)

Schrift: 9/10 Gill Monotype

Redaktionsschluß: 25. Oktober 1985

Bestell-Nr.: 730 758 7

Schulpreis DDR: 2,10

Inhalt

Ermittlung der Zusammensetzung und Struktur von Stoffen

Bestimmung der qualitativen Zusammensetzung von Stoffen

- | | | |
|---|--|----|
| 1 | Nachweis der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff | 8 |
| | Nachweis des Elements Kohlenstoff | 8 |
| | Nachweis des Elements Wasserstoff | 8 |
| 2 | Nachweis der Elemente Chlor, Stickstoff und Schwefel | 9 |
| | Nachweis des Elements Chlor | 9 |
| | Nachweis des Elements Stickstoff | 9 |
| | Nachweis des Elements Schwefel | 10 |
| | Übersicht über den Nachweis von Elementen in anorganischen und organischen Stoffen | 10 |

Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung organischer Stoffe

- | | | |
|---|---|----|
| 3 | Summenformeln und Verhältnisformeln | 12 |
| 4 | Quantitative Elementaranalyse | 15 |
| 5 | Berechnung der Verhältnisformel eines organischen Stoffes | 19 |
| 6 | Ermittlung der molaren Masse eines organischen Stoffes | 20 |
| 7 | Berechnung der Summenformel eines organischen Stoffes | 21 |

Bestimmung einiger Strukturmerkmale von Stoffen

- | | | |
|----|---|----|
| 8 | Bestimmung der Strukturmerkmale in einigen organischen Stoffen durch chemische Reaktionen | 24 |
| | Bestimmung der Hydroxylgruppen in Alkanolen | 24 |
| | Bestimmung der Aldehydgruppen in Alkanalen | 24 |
| | Bestimmung der Karboxylgruppen in Alkansäuren | 25 |
| | Bestimmung von Mehrfachbindungen in ungesättigten organischen Stoffen | 25 |
| | Übersicht über die Bestimmung von Strukturmerkmalen in organischen Stoffen | 26 |
| 9 | Ermittlung der Struktur von Stoffen aus physikalischen Eigenschaften | 27 |
| 10 | Wiederholung und Übung | 28 |

Atombau — Nebengruppenelemente**Atombau von Haupt- und Nebengruppenelementen**

11	Energieniveauschemas für die Atomhülle	30
	Gliederung der Energieniveaus in Unterniveaus	30
	s-, p-, d- und f-Elektronen	31
12	Elektronenkonfiguration in Atomen der Elemente mit den Ordnungszahlen 1 bis 54	31
13	Zusammenhang zwischen Atombau und Anordnung der Elemente im Periodensystem	33

Beziehungen zwischen Atombau und Eigenschaften bei Haupt- und Nebengruppenelementen

14	Oxydationszahlen bei Haupt- und Nebengruppenelementen	35
	Oxydationszahlen bei Hauptgruppenelementen	35
	Oxydationszahlen bei Nebengruppenelementen	37
15	Korrespondierende Redoxpaare bei Redoxreaktionen	38
	Oxydationsmittel und Reduktionsmittel	38
	Korrespondierende Redoxpaare	39
	Elektronenübergang bei Redoxreaktionen	42
	Aufstellen von Reaktionsgleichungen für Redoxreaktionen	42
	Interpretieren von Redoxreaktionen	43
16	pH-Wert-abhängige Redoxreaktionen	44
	Redoxreaktionen mit Kaliumpermanganat	44
	Redoxreaktionen mit Kaliumdichromat	45
	Redoxreaktionen mit Methansäure	46
17	Wiederholung und Übung	46

Chemische Bindung — Komplexverbindungen**Chemische Bindung, Struktur und Eigenschaften der Stoffe**

18	Salzartige Stoffe	48
19	Metallische Stoffe	50
20	Molekülsubstanzen	52
21	Polymere Stoffe	54
22	Einteilung der Stoffe nach der Struktur	55

Komplexverbindungen — Bindung in Komplexen

23	Bestandteile von Komplexverbindungen	57
24	Benennung von Komplexverbindungen	59
25	Chemische Bindung in Komplexen	60
	Beschreibung der chemischen Bindung in Komplexen durch elektrostatische Wechselwirkungen	61
	Beschreibung der chemischen Bindung in Komplexen als Atombindung	62
26	Eigenschaften von Komplexverbindungen	63
27	Bedeutung von Komplexverbindungen	65
28	Wiederholung und Übung	68

Makromolekulare Stoffe

Makromoleküle und makromolekulare Stoffe

29	Aufbau makromolekularer Stoffe	70
30	Besonderheiten makromolekularer Stoffe	72
31	Anorganische und organische makromolekulare Stoffe	74

Synthese, Struktur, Eigenschaften und Verwendung synthetischer makromolekularer Stoffe

32	Polymerisation und Polykondensation	77
33	Struktur, Eigenschaften und Verwendung von Duroplasten	78
34	Struktur, Eigenschaften und Verwendung von Thermoplasten	79
	Plastischer Zustand von Thermoplasten 79 Polyäthylen als Thermoplast 80 Polyvinylchlorid als Thermoplast 81 Unterscheidung von Polyäthylen, Polystyren und Polyvinylchlorid 84	
35	Struktur, Eigenschaften und Verwendung von Elasten	84
36	Vergleich von Polymerisation und Polykondensation	86
37	Synthese von Polyurethanen	88
38	Struktur und Eigenschaften von Polyurethanen ...	90
39	Eigenschaften und Verwendung von Polyurethanen Polyurethan-Schaumstoffe 93 Polyurethan-Gießharze 94 Polyurethan-Leder 94 Polyurethan-Klebstoffe 95 Polyurethan-Lacke 95	93
40	Synthetische makromolekulare Stoffe	95

Struktur, Eigenschaften und Verwendung natürlicher makromolekularer Stoffe

41	Struktur und Eigenschaften von 2-Aminosäuren ...	96
42	Struktur von Proteinen	99
43	Eigenschaften der Proteine	102
44	Bedeutung von Eiweißsynthesen	104
45	Natürliche und synthetische makromolekulare Stoffe	106
46	Wiederholung und Übung	107

Lösungen zu den Aufgaben	108
--------------------------------	-----

Register	109
----------------	-----

Erläuterungen

- 1 **Lehrbuchabschnitte.** Das Buch ist in 46 Abschnitte gegliedert, von denen jeder inhaltlich einen abgeschlossenen Gedankengang darstellt. Diese Abschnitte sind fortlaufend nummeriert.

Tabellen, Übersichten und Abbildungen im Text sind fortlaufend nummeriert.

- ▼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 nummeriert und befinden sich stets in den schmalen Spalten der Seiten.

- ① **Aufgaben** befinden sich stets in den schmalen Spalten der Seiten. Im Text wird auf sie verwiesen. Die Aufgaben sind für jede Doppelseite gesondert nummeriert.

► **Zusammenfassungen und Merkstoff**

■ **Beispiele zur Erläuterung des Textes**

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

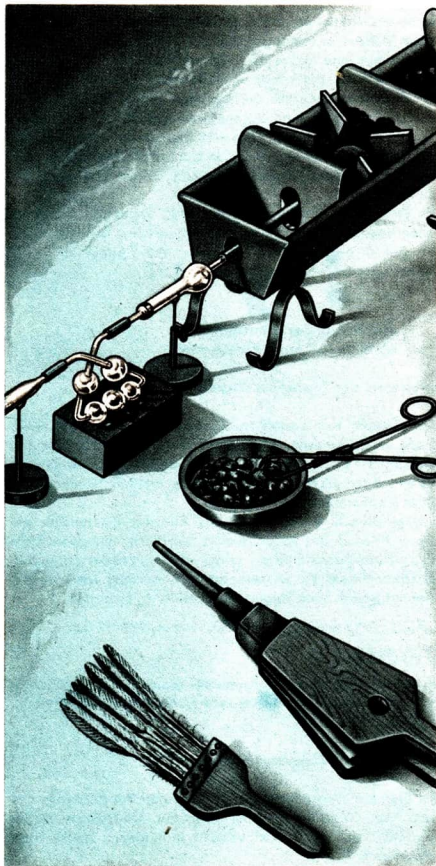
LB **Lehrbuch**

ChiÜb **Chemie in Übersichten**

Ch-SE **Schülerexperimente für die Klassen 11 und 12**

TW 11/12 **Tafelwerk Mathematik–Physik–Chemie
Klassen 11/12**

Ermittlung der Zusammensetzung und Struktur von Stoffen



Seit sich Menschen mit Stoffen beschäftigen, erfolgt deren Untersuchung nach verschiedenen Gesichtspunkten. Solche Gesichtspunkte sind:

- Bestimmung der qualitativen Zusammensetzung,
- Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung,
- Bestimmung von Strukturmerkmalen.

Diese Untersuchungen sind durch verschiedene Analyseverfahren möglich. Die Bedeutung der Analyse von Stoffen hat in der vergangenen Zeit ständig zugenommen. Einerseits werden ständig neue Stoffe entdeckt, zum anderen ist regelmäßig in allen Industriezweigen eine Prüfung notwendig, ob die dort verwendeten Stoffe den Anforderungen genügen. Zur Analyse sind also Verfahren erforderlich, die mit geringem Aufwand in kurzer Zeit genaue Ergebnisse ermöglichen. Vielen dieser Analyseverfahren liegen Prinzipien zugrunde, die teilweise schon vor über 150 Jahren bekannt waren. Es gibt aber auch Verfahren, bei denen mit modernen Geräten in kürzester Zeit die Untersuchung kleinster Stoffmengen möglich ist. Bei derartigen Verfahren werden physikalische Eigenschaften der Stoffe zur Strukturaufklärung ausgenutzt.

Bestimmung der qualitativen Zusammensetzung von Stoffen

Durch die Bestimmung der qualitativen Zusammensetzung von Stoffen werden die Elemente ermittelt, aus denen ein Stoff besteht. Der qualitative Nachweis von Elementen erfolgt im wesentlichen durch

Nachweisreaktionen für vorhandene Ionen (bei anorganischen Stoffen) beziehungsweise für gebildete Ionen (bei anorganischen und organischen Stoffen) und Reaktionen der betreffenden Stoffe unter Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte, die nachgewiesen werden können (bei anorganischen und organischen Stoffen).

Zum qualitativen Nachweis von Elementen anorganischer und organischer Stoffe sind also trotz unterschiedlicher Bindungsverhältnisse prinzipiell gleiche Untersuchungsverfahren geeignet.

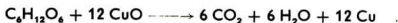
Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor und Schwefel kommen in organischen Stoffen häufig vor. Für ihren Nachweis – ausgenommen Sauerstoff – bestehen verschiedene Möglichkeiten. ① ②

1 Nachweis der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff

Nachweis des Elements Kohlenstoff

Das Element Kohlenstoff in Karbonaten wird als Kohlendioxid nachgewiesen. Durch Reaktion der Karbonate mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure entsteht Kohlendioxid, das mit Bariumhydroxidlösung einen weißen Niederschlag bildet (Experiment 1).

In organischen Stoffen wird das Element Kohlenstoff mit Kupfer(II)-oxid zu Kohlendioxid oxydiert, das wiederum mit Bariumhydroxidlösung einen weißen Niederschlag bildet (Experiment 2). So reagiert zum Beispiel Glukose mit Kupfer(II)-oxid nach folgender Reaktionsgleichung:



③ ④ ⑤ ⑥ ⑦

► Das Element Kohlenstoff kann in organischen Stoffen als Kohlendioxid nachgewiesen werden.

Nachweis des Elements Wasserstoff

Das Element Wasserstoff tritt in wäßrigen Säurelösungen in Form von Wasserstoff-Ionen auf. Ein Überschuß dieser Ionen läßt sich mit verschiedenen Indikatoren nachweisen (Experiment 3).

▼ 1 Natriumkarbonat wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt, das entstehende Gas in Bariumhydroxidlösung (Barytwasser) eingeleitet.

▼ 2 Glukose wird mit Kupfer(II)-oxid überschichtet und erhitzt. Der Nachweis des entstehenden Gases erfolgt mit Bariumhydroxidlösung (Barytwasser).

▼ 3 Schwefelsäure-, Chlorwasserstoffsäure- und Äthansäurelösungen werden mit verschiedenen Indikatorlösungen geprüft.

▼ 4 Über eine Methanofflamme wird ein kalter, trockener Becher mit der Öffnung nach unten gehalten. Anschließend wird in den Becher entwässertes Kupfer(II)-sulfat gegeben.

▼ 5 Eine Chloridlösung wird mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und anschließend mit Silbernitratlösung versetzt. Tetrachlormethan ist ebenfalls mit Silbernitratlösung zu prüfen.

▼ 6 Ein glühender Kupferdraht wird in Tetrachlormethan getaucht und anschließend in eine entleuchtete Brennerflamme gehalten.

▼ 7 Vorsicht! Ammoniumchlorid wird mit konzentrierter Natriumhydroxidlösung versetzt. Das entweichende Gas ist durch Geruch, mit feuchtem Unitestpapier und mit Chlorwasserstoffgas zu prüfen.

▼ 8 Vorsicht! Harnstoff wird mit konzentrierter Natriumhydroxidlösung im Reagenzglas erhitzt. Die Eigenschaften des entweichenden Gases sind zu untersuchen (/ Experiment 7).

In organischen Stoffen wird das Element Wasserstoff zum Nachweis zu Wasser oxydiert, das sich an kälteren Stellen der Geräte niederschlägt (Experimente 2 und 4).

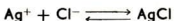
Die gebildeten Flüssigkeitströpfchen sind als Wasser nachgewiesen, wenn sich entwässertes Kupfer(II)-sulfat blau färbt (Experiment 4).

► **Das Element Wasserstoff kann in organischen Stoffen als Wasser nachgewiesen werden. Wasser färbt entwässertes Kupfer(II)-sulfat blau.**

2 Nachweis der Elemente Chlor, Stickstoff und Schwefel

Nachweis des Elements Chlor

Liegt das Element Chlor in Form von Chlorid-Ionen vor oder ist es möglich, das Element Chlor in Chlorid-Ionen zu überführen, kann es mit Silbernitratlösung nachgewiesen werden. Chlorid-Ionen bilden mit Silber-Ionen einen schwerlöslichen Niederschlag von Silberchlorid (Experiment 5).



Ist es schwer möglich, das Element Chlor in Chlorid-Ionen zu überführen, müssen andere Nachweismöglichkeiten angewendet werden. Eine Möglichkeit zum Nachweis des Elements Chlor in organischen Stoffen ist die Beilsteinprobe (Experiment 6). In der Brennerflamme zerfällt bei der Beilsteinprobe der organische Stoff, wobei sich durch Reaktion mit dem Kupfer des Drahtes etwas Kupfer(II)-chlorid bildet. Kupfer(II)-chlorid verdampft in der Brennerflamme und färbt diese grün. ⑧

► **Das Element Chlor kann in organischen Stoffen als Kupfer(II)-chlorid durch die Beilsteinprobe nachgewiesen werden.**

Nachweis des Elements Stickstoff

Ammoniumsalze reagieren mit einigen Hydroxiden, wie Natriumhydroxid, unter Bildung von Ammoniak (Experiment 7).



Das entstehende Ammoniak kann durch Geruchsprobe, durch basische Reaktion mit Wasser oder durch Rauchbildung mit Chlorwasserstoff nachgewiesen werden (Experiment 7). ⑨

Aus einigen organischen Stoffen entsteht beim starken Erhitzen mit Alkalimetallhydroxiden Ammoniak (Experiment 8). Das entstehende Ammoniak kann durch Geruchsprobe,

① Begründen Sie die Notwendigkeit der Untersuchung von chemischen Stoffen in verschiedenen Bereichen von Wirtschaft und Forschung!

② Begründen Sie, daß zum Nachweis von Elementen in organischen und anorganischen Stoffen prinzipiell gleiche Untersuchungsverfahren möglich sind!

③ Stärke und Kupfer(II)-oxid sollen unter starkem Erhitzen zur Reaktion gebracht werden. Entwickeln Sie eine Geräteanordnung zum gleichzeitigen Nachweis der Oxydationsprodukte des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs!

④ Chlorwasserstoffsäure wird auf Kalziumkarbonat getropft, das entstehende Gas in Bariumhydroxidlösung eingeleitet. Stellen Sie die Reaktionsgleichungen in Ionenschreibweise auf!

⑤ Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die vollständige Oxydation von Heptadekan mit Kupfer(II)-oxid auf!

⑥ Welches Volumen von Kohlendioxid (im Normzustand) entsteht, wenn 1 g Methanol mit Kupfer(II)-oxid vollständig reagiert?

⑦ Welche Masse von Kupfer(II)-oxid wird zur vollständigen Oxydation von 1,8 g Glukose benötigt?

⑧ Erklären Sie die unterschiedlichen Eigenschaften von Chlorwasserstoffsäure und Tetrachlormethan gegenüber Silbernitratlösung!

⑨ Ammoniak färbt nach Reaktion mit Wasser Unitestpapier blau und bildet mit Chlorwasserstoff weißen Rauch. Stellen Sie für die Reaktion mit Wasser und die Rauchbildung die Reaktionsgleichungen auf!

▼ 9 Zu einer Natriumsulfidlösung wird etwas Blei(II)-azetatlösung gegeben.

▼ 10 Hornspäne werden erhitzt. Über die entstehenden Dämpfe ist angefeuchtetes Blei(II)-azetatpapier zu halten.

▼ 11 Eine Sulfatlösung wird nach Ansäuern mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit Bariumchloridlösung versetzt.

▼ 12 Vorsicht! Ein Gemisch aus Keratin (Haare, Horn, Vogelfedern) und Kaliumnitrat ist bis zur Bildung einer Schmelze zu erhitzen. Die Schmelze wird nach dem Abkühlen in destilliertem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat nach Ansäuern mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit Bariumchloridlösung versetzt.

durch basische Reaktion mit Wasser oder durch Rauchbildung mit Chlorwasserstoff nachgewiesen werden.

► **Das Element Stickstoff kann in einigen anorganischen und organischen Stoffen als Ammoniak nachgewiesen werden.**

Nachweis des Elements Schwefel

Das Element Schwefel wird in löslichen Sulfiden als Sulfid-Ionen nachgewiesen. Sulfid-Ionen bilden mit einigen Metall-Ionen, wie Blei(II)-Ionen, schwerlösliche Niederschläge (Experiment 9).



Sind Sulfide nicht löslich, kann durch Reaktion mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff entwickelt werden.

Vorsicht! Schwefelwasserstoff ist stark giftig!

Schwefelwasserstoff kann durch Geruch oder Fällungsreaktion mit Metall-Ionen nachgewiesen werden.

Schwefelwasserstoff entsteht auch beim Erhitzen einiger organischer Stoffe (Experiment 10). Der Nachweis ist wiederum durch Geruchsprobe oder Fällungsreaktion mit Metall-Ionen möglich.

Ist das Element Schwefel in einem Stoff in Form von Sulfat-Ionen enthalten, erfolgt der Nachweis durch Fällung mit Barium-Ionen als schwerlösliches Bariumsulfat (Experiment 11).



In einigen organischen Stoffen kann das Element Schwefel durch starkes Erhitzen mit Kaliumnitrat zu Sulfat-Ionen oxidiert werden. Der Nachweis der entstehenden Sulfat-Ionen erfolgt durch Fällung mit Barium-Ionen als Bariumsulfat (Experiment 12). ① ② ③ ④ ⑤

► **Das Element Schwefel kann in einigen organischen und anorganischen Stoffen als Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. In einigen organischen Stoffen läßt sich das Element Schwefel als Bariumsulfat nachweisen.**

Übersicht über den Nachweis von Elementen in anorganischen und organischen Stoffen

Die Möglichkeiten der Ermittlung von Elementen in einigen anorganischen und organischen Stoffen sind nachstehend zusammengestellt (Tab. 1).

① Weshalb muß beim Nachweis von Sulfat-Ionen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesäuert werden?

② Zu einer unbekanntem Lösung werden Barium-Ionen zugegeben. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag. Wie könnten Sie unterscheiden, ob in der Lösung Karbonat-Ionen oder Sulfat-Ionen vorliegen? Begründen Sie Ihre Entscheidung!

③ Welche Formel hat ein Salz mit folgenden Eigenschaften? Es ist in Wasser löslich. Die wäßrige Lösung wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und bildet nach Zugabe von Bariumchloridlösung einen weißen Niederschlag. Bei Zugabe von konzentrierter Natriumhydroxidlösung zum festen Salz entweicht ein Gas, das feuchtes Unitestpapier blau färbt.

④ Eine farblose Flüssigkeit färbt blaues Lackmuspapier rot. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure entsteht mit Silbernitratlösung ein weißer Niederschlag. Welche Ionen wurden nachgewiesen? Stellen Sie die entsprechenden Reaktionsgleichungen in Ionenschreibweise auf!

⑤ Ein brauchbares Verfahren zum Nachweis von Elementen ist das Anwenden von Fällungsreaktionen. Begründen Sie die Zulässigkeit dieser Behauptung!

Tabelle 1 Möglichkeiten des Nachweises von Elementen

Element	Nachzuweisende Form des Elements	Hinweise zur Durchführung	Beobachtungsergebnis
Kohlenstoff	Kohlendioxid	Substanz und Chlorwasserstoffsäure, entweichendes Gas in Bariumhydroxidlösung (Barytwasser) einleiten	Weißer Niederschlag
	Kohlendioxid	Substanz mit Kupfer(II)-oxid überschichten, erhitzen, entweichendes Gas in Bariumhydroxidlösung (Barytwasser) einleiten	Weißer Niederschlag
Wasserstoff	Wasserstoff-Ionen	Substanzlösung mit Indikatorlösung versetzen	Farbänderung
	Wasser	Substanz mit Kupfer(II)-oxid überschichten, erhitzen. Zu Flüssigkeitstropfen entwässertes Kupfer(II)-sulfat	Blaufärbung
Chlor	Chlorid-Ionen	Substanzlösung mit verdünnter Salpetersäure ansäuern, Zugabe von Silbernitratlösung	Weißer, käsiger Niederschlag
	Kupfer(II)-chlorid	Glühenden Kupferdraht und Substanz in entleuchtete Brennerflamme halten	Grüne Flamme
Stickstoff	Ammoniak	Substanz und konzentrierte Natriumhydroxidlösung erhitzen. Gas auf feuchtes Unifestpapier leiten oder mit Chlorwasserstoff reagieren lassen	Typischer Geruch, Blaufärbung, weißer Rauch
Schwefel	Sulfid-Ionen	Substanzlösung und Blei(II)-azetatlösung	Schwarzer Niederschlag
	Schwefelwasserstoff	Substanz erhitzen, Gas auf feuchtes Bleiazetatpapier leiten	Schwarze Färbung
	Sulfat-Ionen	Substanzlösung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ansäuern, Zugabe von Bariumchloridlösung	Weißer Niederschlag
	Sulfat-Ionen	Substanz und Kaliumnitrat erhitzen, Schmelze in destilliertem Wasser lösen. Lösung filtrieren, ansäuern mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Zugabe von Bariumchloridlösung	Weißer Niederschlag

Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung organischer Stoffe

Es gibt sehr viele organische Stoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften. Die vielen organischen Stoffe enthalten aber nur wenige Elemente, vor allem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die Eigenschaften organischer Stoffe werden demnach nicht in erster Linie durch die Art der beteiligten Elemente, sondern durch die unterschiedliche quantitative Zusammensetzung und die unterschiedliche Anordnung der Teilchen in dem Stoff bestimmt. Deshalb ist aus dem Nachweis

der enthaltenen Elemente in einem Stoff keine Aussage möglich, welcher Stoff vorliegt. Das ist erst möglich, wenn auch die quantitative Zusammensetzung und die Struktur des Stoffes bekannt sind. Die quantitative Zusammensetzung eines Stoffes wird in Verhältnisformeln und Summenformeln ausgedrückt.

3 Summenformeln und Verhältnisformeln

Bei organischen Stoffen werden im wesentlichen nur Verbindungen betrachtet, bei denen zwischen den einzelnen beteiligten Atomen Atombindung besteht und die somit aus Molekülen aufgebaut sind. Die quantitative Zusammensetzung dieser Stoffe geht aus **Summenformeln** hervor.

■ Die Formel C_2H_2 ist die Summenformel für Äthin.

Durch die Summenformel eines Stoffes wird die Art der enthaltenen Elemente einer Verbindung angegeben. Aus der Summenformel geht auch die Anzahl der Atome der Elemente hervor, die in einem Molekül der Verbindung enthalten sind. Die Summenformel hat darüber hinaus die Bedeutung von 1 mol des entsprechenden Stoffes und drückt die Stoffmengen der einzelnen in einem Mol des Stoffes enthaltenen Elemente aus. Aus der Summenformel eines organischen Stoffes kann dessen molare Masse errechnet werden. ① ② ③

► **Summenformeln werden für Stoffe angegeben, die aus Molekülen bestehen. Aus den Summenformeln sind qualitative und quantitative Aussagen möglich. Durch die Summenformeln wird die Art der vorhandenen Elemente angegeben. Aus der Summenformel ist aber auch die Anzahl der Atome der betreffenden Elemente ersichtlich, die in einem Molekül der Verbindung enthalten sind.**

Aus der Summenformel ist ebenfalls ersichtlich, welche Stoffmengen der entsprechenden Elemente in 1 mol der Verbindung enthalten sind.

Die Summenformel eines Stoffes ist nur über mehrere Zwischenschritte zu ermitteln. Werden Elemente in einer Verbindung quantitativ bestimmt, so ergibt sich zunächst nur das Zahlenverhältnis der Atome der Elemente, die ein Molekül der Verbindung bilden, beziehungsweise das Zahlenverhältnis der Stoffmengen der einzelnen enthaltenen Elemente. Dieses Verhältnis, ausgedrückt als kleinstmögliches ganzzahliges Zahlenverhältnis, kann ebenfalls in einer Formel ausgedrückt werden. Solche Formeln heißen **Verhältnisformeln**.

■ Die Verhältnisformel für Äthin ist CH .

① Berechnen Sie die Stoffmengen, die folgenden Massen der genannten Stoffe entsprechen:

112 g Kaliumhydroxid

30 g Äthansäure

31,2 g Benzen

0,2 g Natriumhydroxid!

② Berechnen Sie die molare Masse von Benzen, Methanal und Glukose!

③ Berechnen Sie die Massen, die folgenden Stoffmengen entsprechen;

1 mol Oktadekansäure

5 mol Phenol!

- Aus der Verhältnisformel eines Stoffes sind qualitative und quantitative Aussagen möglich. Durch die Verhältnisformel wird die Art der vorhandenen Elemente angegeben. Aus der Verhältnisformel ist ferner das Zahlenverhältnis der Atome, Ionen oder Atomgruppen in einem Stoff sowie das Zahlenverhältnis der Stoffmengen der Elemente in dem betreffenden Stoff ersichtlich.

④ Schreiben Sie Summen- und Verhältnisformeln für Äthansäure und Methanal auf! Berechnen Sie die relativen Formelmassen und weisen Sie nach, daß die Summenformel aus der Verhältnisformel berechnet werden kann!

Die Summenformeln und die Verhältnisformeln eines Stoffes unterscheiden sich oft voneinander. Das wird bei einem Vergleich der relativen Formelmassen deutlich.

- Äthin hat die Summenformel C_2H_2 und danach eine relative Formelmasse von 26. Die Verhältnisformel für Äthin ist CH und die zugehörige relative Formelmasse 13.
- Die relative Formelmasse ergibt sich aus der Summe der relativen Atommassen entsprechend der Summenformel oder Verhältnisformel.

Der Quotient aus der relativen Formelmasse entsprechend der Summenformel und der relativen Formelmasse entsprechend der Verhältnisformel wird zur Ermittlung der Summenformel eines Stoffes genutzt. Dieser Faktor x ist entweder 1 oder ein positives ganzzahliges Vielfaches davon (Tab. 2).

$$x = \frac{\text{relative Formelmasse entsprechend der Summenformel}}{\text{relative Formelmasse entsprechend der Verhältnisformel}}$$

Für organische Stoffe ergeben sich daraus folgende allgemeine Aussagen:

Verschiedene organische Stoffe können zwar die gleiche Verhältnisformel haben, unterscheiden sich aber in den Summenformeln.

Organische Stoffe mit gleichen Verhältnisformeln, aber unterschiedlichen Summenformeln haben eine unterschiedliche molare Masse.

Werden die tiefgestellten Zahlen der Verhältnisformel eines organischen Stoffes mit x multipliziert, so ergibt sich die Summenformel des Stoffes. ④

Tabelle 2 Summenformeln, Verhältnisformeln und relative Formelmassen einiger organischer Verbindungen

Stoff	Summenformel	Relative Formelmasse entsprechend der Summenformel	Verhältnisformel	Relative Formelmasse entsprechend der Verhältnisformel	Faktor x
Äthansäure	$C_2H_4O_2$	60	CH_2O	30	2
Methanal	CH_2O	30	CH_2O	30	1
Benzen	C_6H_6	78	CH	13	6
Äthin	C_2H_2	26	CH	13	2

Bei organischen Stoffen ist ferner die relative Formelmassse entsprechend der Summenformel gleich dem Zahlenwert der molaren Masse des Stoffes.

Zur Ermittlung des Faktors x kann demnach auch folgender Quotient genutzt werden: ①

$$x = \frac{\text{Zahlenwert der molaren Masse eines Stoffes}}{\text{relative Formelmassse entsprechend der Verhältnisformel}}$$

Folglich kann die Summenformel eines organischen Stoffes aus der Verhältnisformel abgeleitet werden, wenn die molare Masse des Stoffes bekannt ist.

Die molare Masse eines organischen Stoffes läßt sich experimentell nach verschiedenen Verfahren bestimmen.

■ Berechnung der Summenformel von Butansäure

Gegeben:

Gesucht:

Verhältnisformel der Butansäure:

Summenformel der Butansäure



molare Masse $M = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Berechnung des Faktors x

$$x = \frac{\text{Zahlenwert der molaren Masse}}{\text{relative Formelmassse entsprechend der Verhältnisformel}}$$

$$x = \frac{88}{44}$$

$$x = 2$$

Berechnung der Summenformel der Butansäure durch Multiplizieren der tiefgestellten Zahlen in der Verhältnisformel mit dem Faktor x



Die Summenformel von Butansäure ist $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. ②

► **Soll die Summenformel eines organischen Stoffes bestimmt werden, so müssen die Verhältnisformel und die molare Masse des Stoffes bekannt sein.**

Die Ermittlung der Summenformel eines organischen Stoffes erfolgt in vier Schritten:

Schritt 1 Quantitative Elementaranalyse

Schritt 2 Berechnung der Verhältnisformel aus den Ergebnissen der quantitativen Elementaranalyse

Schritt 3 Experimentelle Bestimmung der molaren Masse des betreffenden Stoffes

Schritt 4 Berechnung der Summenformel des betreffenden Stoffes aus der Verhältnisformel

① Berechnen Sie die relativen Formelmassen von Äthanöl, Glukose und Methansäure aus den jeweiligen Summenformeln! Vergleichen Sie diese relativen Formelmassen mit den Zahlenwerten der entsprechenden molaren Massen (/ TW 11/12, S. 88)!

② Die molare Masse eines organischen Stoffes mit der Verhältnisformel C_2H_2 beträgt $58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Welche Summenformel hat dieser Stoff?

③ Erklären Sie, weshalb eine Änderung der Reihenfolge der U-Rohre in der Apparatur (/ Abb. 2) zu unbrauchbaren Meßergebnissen führt!

4 Quantitative Elementaranalyse

Das erste Verfahren zur quantitativen Elementaranalyse wurde 1831 von *Justus von Liebig* (Abb. 1) eingeführt. *Liebig* hat bereits erkannt, daß ein Grund für die Vielzahl und Vielfalt organischer Stoffe die unterschiedliche Verknüpfung der Atome weniger Elemente ist. Die Notwendigkeit, Verfahren zur Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung von Stoffen zu entwickeln, begründete er selbst:

... ich sah sehr bald, daß aller Fortschritt in der organischen Chemie wesentlich von ihrer Beherrschung (d. h. der Elementaranalyse) abhängig sei; denn man hat es in ihrem Gebiet nicht mit verschiedenartigen Elementen, die sich an ihrer Eigentümlichkeit erkennen lassen, sondern immer mit denselben Elementen zu tun, deren Verhältnis und Anordnung die Eigenschaften organischer Verbindungen bestimmen.“

Bei dem Verfahren zur quantitativen Elementaranalyse nach *Liebig* wird der betreffende organische Stoff durch überschüssiges Kupfer(II)-oxid oxydiert. Die Masse des organischen Stoffes als Ausgangsstoff sowie die Massen Kohlendioxid und Wasser als Reaktionsprodukte sind durch Wägung zu ermitteln. Aus den Massen Kohlendioxid und Wasser lassen sich die Massen Kohlenstoff und Wasserstoff in dem eingewogenen organischen Stoff berechnen. Liegt ein Kohlenwasserstoff vor, der außer Kohlenstoff und Wasserstoff keine weiteren Elemente enthält, so ergibt sich aus den Massen Kohlenstoff und Wasserstoff die Verhältnisformel des Kohlenwasserstoffs.

Besteht der organische Stoff aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so muß auch die Masse von Sauerstoff ermittelt werden. Die Masse des Sauerstoffs ist die Differenz aus den eingewogenen Massen des organischen Stoffes und den ermittelten Massen Kohlenstoff und Wasserstoff.

Das Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wird auch gegenwärtig noch durchgeführt, es dient in abgewandelter Form zur Untersuchung kleinster Stoffmengen (Abb. 2). In modernen Forschungseinrichtungen sind Apparaturen in Gebrauch, die zum Beispiel in 8 h 60 Elementaranalysen ermöglichen. ③

Die Durchführung der quantitativen Elementaranalyse wird nachfolgend an organischen Stoffen erläutert, die nur aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff oder Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Die Masse des entstehenden Kohlendioxids kann auch aus dem gemessenen Volumen Koh-



Abb. 1 *Justus von Liebig* (1803 bis 1873) 1820 ... 1824 Studium der Chemie, 1824 Professor für Chemie in Gießen, ab 1851 in München

Liebig entwickelte ein Laborpraktikum mit stufenweisem Aufbau für die Ausbildung von Chemikern. Er erfand viele Laborgeräte, zum Beispiel das Fünfkugelrohr und den *Liebigkühler*, und schuf damit die Voraussetzungen für die Durchführung der quantitativen Elementaranalyse.

Liebig leistete einen hervorragenden Beitrag zur Entwicklung der Agrilkulturchemie und schrieb auf diesem Gebiet eines seiner Hauptwerke, das *Engels* so genau kannte, daß er es für eine Polemik gegen die Auffassungen von *Malthus* verwenden konnte.

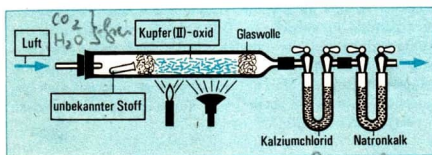


Abb. 2 Apparat zur Durchführung der quantitativen Elementaranalyse

lendioxid berechnet werden. Enthält der organische Stoff nur die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff, so läßt sich die Masse Wasserstoff als Differenz aus der eingewogenen Masse des organischen Stoffes und der Masse des Kohlenstoffs ermitteln. Die Apparatur zur Durchführung der quantitativen Elementaranalyse kann dann weitgehend vereinfacht werden, sie besteht lediglich aus einem Reaktionsrohr und einem Volumenmeßgerät (Abb. 3). Eine solche vereinfachte Apparatur zur Durchführung der quantitativen Elementaranalyse liegt dem nachstehenden Beispiel zur Ermittlung der Verhältnisformel eines organischen Stoffes zugrunde.

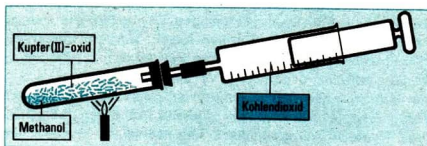


Abb. 3 Apparatur zur Oxydation eines organischen Stoffes und zur Ermittlung des entstehenden Volumens Kohlendioxid

► **Durch die quantitative Elementaranalyse werden die Massen der Elemente bestimmt, die in einer bekannten Masse eines Stoffes enthalten sind. Die Grundlagen der quantitativen Elementaranalyse wurden von Justus von Liebig entwickelt.**

Quantitative Elementaranalyse von Äthanol (Experiment 13)

Das Volumen des entstehenden Kohlendioxids wird gemessen, die Masse des entstehenden Wassers ist gegeben.

Meßgrößen

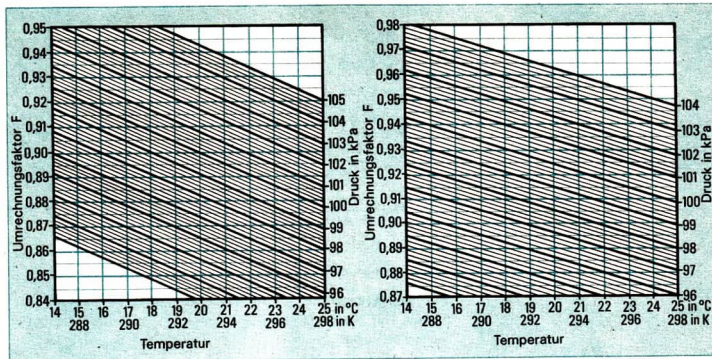
Eingesetzte Masse des Äthanol's m_E in g	Ermitteltes Volumen des Kohlendioxids V_{CO_2} in ml	Masse des Wassers m_{H_2O} in g	Zimmertemperatur T in K	Luftdruck in kPa (Torr)
0,079	83,7	0,093	298	101,4 761

Umrechnung des gemessenen Volumens Kohlendioxid auf den Normzustand

Die Masse des enthaltenen Kohlenstoffs wird aus dem gemessenen Volumen des entstandenen Kohlendioxids ermittelt. Zunächst ist das gemessene Volumen auf das Volumen im Normzustand umzurechnen. Das erfolgt unter Nutzung der Zustandsgleichung des idealen Gases oder unter Verwendung von Nomogrammen (Abb. 4 und 5). Aus den Nomogrammen ist jeweils ein Faktor F abzulesen, der mit dem gemessenen Volumen Kohlendioxid multipliziert das Volumen im Normzustand ergibt.

$$V_0 = F \cdot V$$

▼ 13 In einem Reagenzglas werden 0,1 ml (Δ 0,079 g) wasserfreies Äthanol mit überschüssigem Kupfer(II)-oxid vorsichtig erwärmt. Das entstehende Kohlendioxid wird in einem Kolbenprober aufgefangen. Das Volumen des entstehenden Kohlendioxids ist nach Abkühlen der Apparatur abzulesen. Zimmertemperatur und Luftdruck werden festgelegt.



Wird das Kohlendioxid über Wasser aufgefangen, ist bei der Bestimmung des Faktors der Dampfdruck des Wassers mit zu berücksichtigen. Wird das Kohlendioxid nicht durch Wasser geleitet (zum Beispiel im Kolbenprober), so ist kein Dampfdruck des Wassers zu berücksichtigen. Für beide Fälle ergeben sich unterschiedliche Nomogramme.

Für die Apparatur (Experiment 13) ist der Faktor F aus dem Nomogramm (Abb. 5) abzulesen. ①

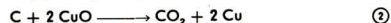
$$F = 0,92$$

$$V_o = 0,92 \cdot 83,7 \text{ ml}$$

$$V_o = 77 \text{ ml}$$

Berechnung der Masse des Elements Kohlenstoff m aus dem Volumen Kohlendioxid im Normzustand

Für die Oxydation eines kohlenstoffhaltigen Stoffes mit Kupfer(II)-oxid gilt folgende vereinfachte Reaktionsgleichung:



Zwischen dem Volumen von Kohlendioxid V_{oCO_2} und der enthaltenen Masse von Kohlenstoff m_C besteht direkte Proportionalität.

Weiterhin gilt

Daraus folgt

$$V_{\text{oCO}_2} = n_{\text{CO}_2} \cdot V_m \text{ und}$$

$$m_C = n_C \cdot M_C$$

$$\frac{m_C}{V_{\text{oCO}_2}} = \frac{n_C \cdot M_C}{n_{\text{CO}_2} \cdot V_m}$$

m_C Masse des Kohlenstoffs im eingewogenen Äthanol

V_{oCO_2} Volumen Kohlendioxid im Normzustand

M_C molare Masse von Kohlenstoff

V_m molares Volumen im Normzustand

n_C Stoffmenge Kohlenstoff entsprechend der Reaktionsgleichung

n_{CO_2} Stoffmenge Kohlendioxid entsprechend der Reaktionsgleichung

Abb. 4 Nomogramm zur Ermittlung des Umrechnungsfaktors F mit Berücksichtigung des Wasserdampfdruckes

Abb. 5 Nomogramm zur Ermittlung des Umrechnungsfaktors F ohne Berücksichtigung des Dampfdruckes einer Sperrflüssigkeit

① Das entstehende Kohlendioxid bei der Oxydation eines organischen Stoffes wird unterschiedlich aufgefangen:

- im Kolbenprober
 - in der Müllerschen Gasmeßglocke.
- Rechnen Sie das jeweils gemessene Volumen des Kohlendioxids auf den Normzustand um!

- $V = 80,1 \text{ ml}$ $T = 297 \text{ K}$;
 $p = 0,103 \text{ MPa}$ ($p = 773 \text{ Torr}$)
- $V = 82,4 \text{ ml}$

② Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Oxydation von Glukose und Äthansäure mit Kupfer(II)-oxid auf! Begründen Sie, daß für beide Reaktionen gilt:

$$n_C : n_{\text{CO}_2} = 1 : 1!$$

Gegeben:

$$V_{\text{CO}_2} = 77 \text{ ml}$$

$$n_{\text{C}} = 1 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_2} = 1 \text{ mol}$$

$$M_{\text{C}} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{C}} = \frac{n_{\text{C}} \cdot M_{\text{C}} \cdot V_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}_2} \cdot V_m}$$

$$m_{\text{C}} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 77 \text{ ml}}{1 \text{ mol} \cdot 22\,400 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$m_{\text{C}} = 0,041 \text{ g}$$

Gesucht:

 m_{C} Berechnung der Masse des Elements Wasserstoff m_{H} ①

Für die Oxydation eines wasserstoffhaltigen organischen Stoffes mit Kupfer(II)-oxid gilt folgende vereinfachte Reaktionsgleichung:



②

Zwischen der Masse von Wasser $m_{\text{H}_2\text{O}}$ und der enthaltenen Masse von Wasserstoff m_{H} besteht eine direkte Proportionalität.

Weiterhin gilt

$$m_{\text{H}} = n_{\text{H}} \cdot M_{\text{H}} \text{ und}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}$$

Daraus folgt

$$\frac{m_{\text{H}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{H}} \cdot M_{\text{H}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

 m_{H} Masse des Wasserstoffs im eingewogenen Äthanol $m_{\text{H}_2\text{O}}$ Masse des entstehenden Wassers M_{H} molare Masse von atomarem Wasserstoff $M_{\text{H}_2\text{O}}$ molare Masse von Wasser n_{H} Stoffmenge Wasserstoff entsprechend der Reaktionsgleichung $n_{\text{H}_2\text{O}}$ Stoffmenge Wasser entsprechend der Reaktionsgleichung

Gegeben:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 0,093 \text{ g}$$

$$M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_{\text{H}} = 2 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ mol}$$

Gesucht:

 m_{H}

$$m_{\text{H}} = \frac{n_{\text{H}} \cdot M_{\text{H}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$m_{\text{H}} = \frac{2 \text{ mol} \cdot 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,093 \text{ g}}{1 \text{ mol} \cdot 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$m_{\text{H}} = 0,01 \text{ g}$$

① Bei der quantitativen Elementaranalyse von 0,055 g eines organischen Stoffes wurden folgende Werte ermittelt:

$$V_{\text{CO}_2} = 29,75 \text{ ml}$$

(gemessen im Kolbenprober)

$$T = 293 \text{ K}$$

$$p = 101,99 \text{ kPa}$$

Berechnen Sie die Masse des Kohlenstoffs in der eingewogenen Masse des organischen Stoffes!

② Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Oxydation von Benzen mit Kupfer(II)-oxid auf!

Überprüfen Sie mit Hilfe dieser Reaktionsgleichung die Berechtigung der angegebenen Reaktionsgleichung für die Oxydation von Wasserstoff in organischen Stoffen hinsichtlich des Stoffmengenverhältnisses Wasserstoff—Wasser!

③ Berechnen Sie die Massen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in 0,15 g eines Stoffes aus folgenden Angaben:

Masse des Kohlendioxids: 0,22 g;

Masse des entstandenen Wassers: 0,09 g!

Berechnung der Masse des Elements Sauerstoff m_O

Die Masse des Sauerstoffs ergibt sich als Differenz aus der Summe der Massen von Kohlenstoff m_C und Wasserstoff m_H und der eingewogenen Masse des Äthanol m_E . ④

$$m_O = m_E - (m_C + m_H)$$

$$m_O = 0,079 \text{ g} - (0,041 \text{ g} + 0,010 \text{ g})$$

$$m_O = 0,028 \text{ g}$$

Ergebnis der quantitativen Elementaranalyse

Die eingesetzte Stoffmenge Äthanol mit einer Masse von 0,079 g enthält 0,041 g Kohlenstoff, 0,010 g Wasserstoff und 0,028 g Sauerstoff. ③

5 Berechnung der Verhältnisformel eines organischen Stoffes

Aus den Ergebnissen der quantitativen Elementaranalyse kann die Verhältnisformel eines Stoffes berechnet werden. Das Verhältnis der Stoffmengen ergibt sich aus der folgenden Größengleichung:

$$n = \frac{m}{M}$$

Soll für einen Stoff aus den drei Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff das Stoffmengenverhältnis der Elemente zueinander berechnet werden, so gilt: ③

$$n_C : n_H : n_O = \frac{m_C}{M_C} : \frac{m_H}{M_H} : \frac{m_O}{M_O}$$

■ Berechnung der Verhältnisformel für Äthanol

Bei der quantitativen Elementaranalyse von 0,079 g Äthanol ergeben sich folgende Werte:

$$m_C = 0,041 \text{ g} \quad m_H = 0,010 \text{ g} \quad m_O = 0,028 \text{ g}$$

Berechnung des Stoffmengenverhältnisses Kohlenstoff : Wasserstoff : Sauerstoff

$$n_C : n_H : n_O = \frac{0,041 \text{ g}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} : \frac{0,010 \text{ g}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} : \frac{0,028 \text{ g}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$n_C : n_H : n_O = 0,0034 \text{ mol} : 0,01 \text{ mol} : 0,0018 \text{ mol}$$

Das berechnete Verhältnis wird durch Dividieren durch die kleinste Zahl und anschließendes Runden in ein ganzzahliges Verhältnis umgerechnet.

$$n_C : n_H : n_O = \frac{0,0033 \text{ mol}}{0,0018} : \frac{0,010 \text{ mol}}{0,0018} : \frac{0,0018 \text{ mol}}{0,0018}$$

$$n_C : n_H : n_O = 1,9 \text{ mol} : 5,6 \text{ mol} : 1 \text{ mol}$$

$$n_C : n_H : n_O \approx 2 \text{ mol} : 6 \text{ mol} : 1 \text{ mol}$$

④ Begründen Sie, warum bei der Durchführung der Elementaranalyse nach *Liebig* die Masse des Elements Sauerstoff errechnet werden muß und nicht experimentell bestimmt werden kann!

③ Schreiben Sie die Gleichung für die Berechnung des Stoffmengenverhältnisses für eine Verbindung auf, die aus Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff besteht!

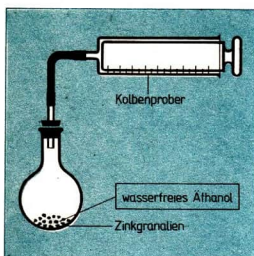


Abb. 6 Apparatur zum Verdampfen eines Stoffes bestimmter Masse und zum Messen des Volumens des entstehenden Gases

14 In einem mit einem Kolbenprober verbundenen großen Rundkolben werden unter leichtem Schütteln bei Zimmertemperatur 0,1 ml (0,079 g) wasserfreies Äthanol bis zur Volumenkonstanz verdampft. Der Boden des Rundkolbens wird zur Oberflächenvergrößerung mit Zinkgranalien bedeckt. Das entstandene Gasvolumen ist am Kolbenprober abzulesen. Temperatur in der Apparatur und Luftdruck sind festzustellen.

① Welche qualitativen und quantitativen Aussagen sind aus den Formeln C_2H_4 und $C_2H_4O_2$ möglich?

② Begründen Sie, weshalb die Formel C_2H_4O das gleiche aussagt wie der Ausdruck $n_C : n_H : n_O = 2 : 6 : 1$!

③ Berechnen Sie das Stoffmengenverhältnis und die Verhältnisformel der Stoffe, für die folgende Ergebnisse bei der quantitativen Elementaranalyse ermittelt wurden:

$$\begin{array}{ll} m_C = 0,024 \text{ g} & m_C = 0,012 \text{ g} \\ m_H = 0,004 \text{ g} & m_H = 0,002 \text{ g} \\ m_O = 0,032 \text{ g} & \end{array}$$

Diese Aussage wird in einer Verhältnisformel zusammengefaßt:



Äthanol hat die Verhältnisformel C_2H_4O . ① ②

► Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind im Äthanol in einem Stoffmengenverhältnis von 2 zu 6 zu 1 enthalten. ③

6 Ermittlung der molaren Masse eines organischen Stoffes

Die Summenformel eines organischen Stoffes kann aus dessen Verhältnisformel berechnet werden, wenn die molare Masse des Stoffes bekannt ist. Zur Ableitung der Summenformel eines Stoffes aus der Verhältnisformel wird der Faktor x genutzt (*f* S. 13). Zur experimentellen Bestimmung molarer Massen gibt es verschiedene Verfahren. Eines dieser Verfahren, von Viktor Meyer entwickelt, beruht auf der Ermittlung des Dampfolumens eines Stoffes mit bekannter Masse (Abb. 6).

Zur Berechnung der molaren Masse aus den Meßgrößen werden folgende Größengleichungen herangezogen:

$$M = \frac{m}{n} \text{ und}$$

$$n = \frac{V_0}{V_m}$$

Daraus folgt

$$M = \frac{m \cdot V_m}{V_0}$$

■ Ermittlung der molaren Masse von Äthanol (Experiment 14)

Meßgrößen

Masse des Äthanols in g	Volumen des Gases im Kolbenprober nach Verdampfen der Flüssigkeit in ml	Temperatur in der Apparatur in K	Luftdruck in kPa (Torr)
0,079	40,5	298	101,4 (761)

Umrechnung des gemessenen Dampfolumens auf den Normzustand

$$V_0 = F \cdot V$$

$$F = 0,92 \text{ (f Nomogramm Abb. 5, S. 17)}$$

$$V_0 = 37,3 \text{ ml}$$

Berechnung der molaren Masse aus dem Dampfvolumen im Normzustand

Gegeben:

$$m = 0,079 \text{ g}$$

$$V_o = 37,3 \text{ ml}$$

$$V_m = 22400 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M = \frac{m \cdot V_m}{V_o}$$

$$M = \frac{0,079 \text{ g} \cdot 22400 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}}{37,3 \text{ ml}}$$

$$M = 47,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

M molare Masse des Äthanol
 m Masse des eingewogenen Äthanol
 V_m molares Volumen im Normzustand
 V_o Dampfvolumen im Normzustand

Die experimentell bestimmte molare Masse von Äthanol beträgt

$$M = 47,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \textcircled{4} \quad \textcircled{5}$$

► Die molare Masse eines Stoffes wird aus der eingewogenen Masse des Stoffes und dessen Dampfvolumen im Normzustand ermittelt.

7 Berechnung der Summenformel eines organischen Stoffes

Aus der Verhältnisformel und der molaren Masse eines Stoffes kann die Summenformel berechnet werden (/ S. 14).

■ Berechnung der Summenformel von Äthanol

Verhältnisformel von Äthanol: C_2H_6O

Relative Formelmasse, entsprechend der Verhältnisformel von Äthanol: 46

Experimentell ermittelte molare Masse von Äthanol:

$$47,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Zahlenwert der molaren Masse von Äthanol: 47,4

Berechnen des Faktors x .

$$x = \frac{\text{Zahlenwert der molaren Masse}}{\text{relative Formelmasse entsprechend der Verhältnisformel}}$$

$$x = \frac{47,4}{46}$$

$$x \approx 1$$

Mit x werden die tiefgestellten Zahlen in der Verhältnisformel multipliziert. Das Ergebnis ist die Summenformel. $\textcircled{6} \quad \textcircled{7} \quad \textcircled{8} \quad \textcircled{9}$

$\textcircled{4}$ Berechnen Sie die molare Masse eines Stoffes aus folgenden Angaben:

$$m_E = 0,023 \text{ g}$$

$$V = 12,2 \text{ ml (im Kolbenprober gemessen)}$$

$$T = 298 \text{ K} \quad p = 101,59 \text{ kPa}$$

$\textcircled{5}$ Berechnen Sie, welche Masse von Benzen verdampft wurde, wenn sich dabei im Kolbenprober ein Gasvolumen von 24,3 ml gebildet hat!

$$p = 102,39 \text{ kPa} \quad T = 298 \text{ K}$$

$\textcircled{6}$ Berechnen Sie aus folgenden Angaben die Summenformel eines Stoffes, der aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht!

$$m_E = 0,038 \text{ g}$$

$$m_{CO_2} = 0,073 \text{ g}$$

$$m_{H_2O} = 0,045 \text{ g}$$

$$M = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (experimentell ermittelt)}$$

$\textcircled{7}$ Berechnen Sie aus folgenden Meßgrößen die Summenformel eines Kohlenwasserstoffes!

$$m_E = 0,028 \text{ g}$$

$$V_{CO_2} = 44,8 \text{ ml}$$

$$M = 109 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (experimentell ermittelt)}$$

$\textcircled{8}$ Für einen organischen Stoff aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff wurden folgende Meßgrößen ermittelt:

$$m_E = 0,044 \text{ g} \quad m_H = 0,0035 \text{ g}$$

$$m_C = 0,018 \text{ g} \quad m_N = 0,007 \text{ g}$$

$$M = 85,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (experimentell ermittelt)}$$

Berechnen Sie die Summenformel!

$\textcircled{9}$ Aus folgenden Meßgrößen ist die Summenformel eines Stoffes zu berechnen:

qualitative Zusammensetzung:

Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff

Druck und Temperatur bei den experimentellen Ermittlungen:

$$T = 291 \text{ K} \quad p = 101,99 \text{ kPa}$$

Ergebnis der quantitativen Elementaranalyse:

$$m_E = 0,166 \text{ g}$$

$$V_{CO_2} = 128,5 \text{ ml (gemessen in Müllerscher Gasmeßglocke)}$$

$$m_{H_2O} = 0,101 \text{ g}$$

Bestimmung des Dampfvolumens:

$$m_E = 0,119 \text{ g}$$

$$V = 44,3 \text{ ml (gemessen in Müllerscher Gasmeßglocke)}$$

Da für das betrachtete Beispiel $x \approx 1$, stimmt beim Äthanol die Summenformel mit der Verhältnisformel überein.
Die Summenformel von Äthanol ist C_2H_6O .

► Die Summenformel eines organischen Stoffes wird aus der Verhältnisformel und der molaren Masse des Stoffes ermittelt.

Die notwendigen Schritte zur Ermittlung der Summenformel eines Stoffes sind nachfolgend zusammengestellt (Tab. 3).

Tabelle 3 Schritte zur Ermittlung der Summenformel eines Stoffes aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff

Schritte	Beispiel
0. Ermittlung der qualitativen Zusammensetzung des Stoffes	Ergebnis: Der untersuchte Stoff besteht aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.
1. Quantitative Elementaranalyse	Einwaage: $m_E = 0,06 \text{ g}$ Volumen des Kohlendioxids: $V_{CO_2} = 71,8 \text{ ml}$ Masse des Wassers: $m_{H_2O} = 0,072 \text{ g}$
1.1. Oxydation des Stoffes und Messen der Masse beziehungsweise des Volumens der entstehenden Oxide	
1.2. Umrechnung des gemessenen Volumens Kohlendioxid auf den Normzustand	$V_0 = F \cdot V$ $F = 0,94$ $T = 293 \text{ K}$ $V_{CO_2} = 67,5 \text{ ml}$ $p = 101,72 \text{ kPa}$
1.3 Berechnung der Masse der enthaltenen Elemente Masse des Kohlenstoffs Masse des Wasserstoffs Masse des Sauerstoffs	$m_C = \frac{n_C \cdot M_C \cdot V_0 \cdot CO_2}{n_{CO_2} \cdot V_m}$ $m_C = 0,036 \text{ g}$ $m_H = \frac{n_H \cdot M_H \cdot m_{H_2O}}{n_{H_2O} \cdot M_{H_2O}}$ $m_H = 0,008 \text{ g}$ $m_O = m_E - (m_C + m_H)$ $m_O = 0,016 \text{ g}$
2. Berechnung der Verhältnisformel des Stoffes	
2.1. Berechnung des Stoffmengenverhältnisses der enthaltenen Elemente	$n_C : n_H : n_O = \frac{m_C}{M_C} : \frac{m_H}{M_H} : \frac{m_O}{M_O}$ $n_C : n_H : n_O = 0,003 \text{ mol} : 0,008 \text{ mol} : 0,001 \text{ mol}$
2.2. Umrechnung des Stoffmengenverhältnisses auf ganze Zahlen (Dividieren der Stoffmengen durch die kleinste Zahl und Runden)	$n_C : n_H : n_O = \frac{0,003 \text{ mol}}{0,001} : \frac{0,008 \text{ mol}}{0,001} : \frac{0,001 \text{ mol}}{0,001}$ $n_C : n_H : n_O = 3 \text{ mol} : 8 \text{ mol} : 1 \text{ mol}$
2.3. Aufstellen der Verhältnisformel	C_3H_8O

Schritte	Beispiel
3. Bestimmen der molaren Masse 3.1. Experimentelle Bestimmung des Dampfvolmens des Stoffes	$m = 0,12 \text{ g}$ (Masse des eingesetzten verdampften Stoffes) $V = 48,5 \text{ ml}$ (Volumen des verdampften Stoffes)
3.2. Umrechnung des gemessenen Gasvolumens auf den Normzustand	$V_o = F \cdot V$ $T = 293 \text{ K}$ $V_o = 0,94 \cdot 48,5 \text{ ml}$ $p = 101,72 \text{ kPa}$ $V_o = 45,6 \text{ ml}$ $F = 0,94$ (Nomogramm)
3.3. Berechnung der molaren Masse des Stoffes	$M = \frac{m \cdot V_m}{V_o}$ $M = 58,95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
4. Berechnung der Summenformel des Stoffes 4.1. Berechnen der relativen Formelmassen Berechnung der relativen Formelmasse entsprechend der Verhältnisformel Ablesen der relativen Formelmasse entsprechend der Summenformel	Verhältnisformel: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ relative Formelmasse: 60 molare Masse: $58,95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ relative Formelmasse: 58,95
4.2. Berechnung des Faktors x als Quotient aus Zahlenwert der molaren Masse und relativer Formelmasse entsprechend der Verhältnisformel	$x = \frac{58,95}{60}$ $x \approx 1$
4.3. Multiplizieren der tiefgestellten Zahlen in der Verhältnisformel mit x	Verhältnisformel: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ $x \approx 1$
4.4. Aufstellen der Summenformel	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

Bestimmung einiger Strukturmerkmale von Stoffen

Verschiedene Stoffe können gleiche qualitative und quantitative Zusammensetzung haben. So gibt es 3 verschiedene organische Stoffe mit der Summenformel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	Propan-1-ol
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	Propan-2-ol
$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Methyläthyläther

Diese 3 Stoffe unterscheiden sich in der Struktur voneinander. Sie haben auch unterschiedliche Eigenschaften. Die Aufklärung der Struktur ist folglich ein unerlässlicher Schritt zur eindeutigen Kennzeichnung eines organischen Stoffes.

Die Struktur der Mehrzahl organischer Stoffe kann nur durch aufwendige Verfahren aufgeklärt werden. Dazu sind neben einfachen chemischen auch physikalische Verfahren geeignet. Wichtige Anhaltspunkte über die Struktur organischer Stoffe ergeben sich aus dem Nachweis funktioneller Gruppen beziehungsweise Einfach- oder Mehrfachbindungen in den Molekülen der Stoffe. ① ②

① Die Summenformel eines organischen Stoffes ist C_6H_{12} . Welche verschiedenen Stoffe entsprechen der festgestellten quantitativen Zusammensetzung?

② Welche verschiedenen organischen Stoffe haben die Summenformel C_7H_{14} ?

8 Bestimmung der Strukturmerkmale in einigen organischen Stoffen durch chemische Reaktionen

Strukturmerkmale in organischen Stoffen sind funktionelle Gruppen beziehungsweise Doppelbindungen und Dreifachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen. Der Nachweis dieser Strukturmerkmale ermöglicht die Zuordnung des betreffenden Stoffes zu einer Gruppe von organischen Stoffen.

Bestimmung der Hydroxylgruppen in Alkanolen

Alkanole und andere Alkohole enthalten Hydroxylgruppen in den Molekülen. Durch Reaktionen mit Säuren entstehen aus Alkoholen Ester mit charakteristischen Eigenschaften. Alkanole bilden mit Borsäure Ester, deren Dämpfe mit grüner Flamme brennen. Die grüne Flammenfärbung mit Borsäure ermöglicht nicht nur das Zuordnen eines Stoffes zu den Alkanolen, sondern darüber hinaus eine eindeutige Identifizierung von Methanol, da die Flamme des brennenden Esters charakteristisch durchgehend grün gefärbt ist (Experiment 15). Auch Äthanol und die folgenden Alkanole bis Dekanol bilden Borsäureester, die jedoch nur mit einem grünen Flammensaum brennen. ① ②

► **Organische Stoffe mit Hydroxylgruppen in den Molekülen bilden mit Borsäure Ester. Verbrennen die Borsäureester mit grüner Flamme, so liegt ein Alkanol vor.**

Bestimmung der Aldehydgruppen in Alkanalen

Alkanale und andere Aldehyde enthalten Aldehydgruppen in den Molekülen. Stoffe mit Aldehydgruppen haben reduzierende Eigenschaften. Sie reagieren ferner mit fuchsin-schwefliger Säure unter Violettfärbung. Diese Reaktionen der Aldehyde sind aber als Nachweisreaktionen für Stoffe mit Aldehydgruppen nur bedingt geeignet. Die Fällung von metallischem Silber (Experiment 16) beziehungsweise von Kupfer(I)-oxid oder metallischem Kupfer bedeutet nur, daß der betreffende organische Stoff reduzierend gegenüber Silberionen oder Kupfer(II)-Ionen wirkt. Diese Eigenschaft haben außer Stoffen mit Aldehydgruppen auch andere organische Stoffe. Der positive Ausfall der Probe mit ammoniakalischer Silbernitratlösung beziehungsweise Fehlingscher Lösung ist daher lediglich ein Hinweis auf Aldehydgruppen. Mit größerer Wahrscheinlichkeit können Aldehydgruppen mit fuchsin-schwefliger Säure nachgewiesen werden (Experiment 17).

▼ **15** Vorsicht! Zu Methanol und Äthanol werden einige Kristalle Borsäure und einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Anschließend ist zum Sieden zu erhitzen. Die entweichenden Dämpfe werden entzündet.

▼ **16** Vorsicht! Ammoniakalische Silbernitratlösung wird mit Methanolösung versetzt. Unter Schütteln ist zum Sieden zu erhitzen.

▼ **17** In einige Milliliter Methanolösung werden einige Tropfen fuchsin-schweflige Säure (Schiffs Reagens) gegeben.

▼ **18** Methan- und Äthansäurelösung werden mit Unitestindikator geprüft.

▼ **19** Zu Methan- und Äthansäurelösung werden Zinkgranalien gegeben.

▼ **20** Ein ungesättigter organischer Stoff wird mit einer Lösung von Brom in Tetrachlormethan versetzt. Das Stoffgemisch wird vorsichtig geschüttelt. Mit Unitestpapier wird die Abwesenheit von Bromwasserstoff festgestellt.

Einige andere organische Stoffe, die keine Aldehydgruppen enthalten, reagieren mit fuchsinschwefliger Säure ebenfalls.

- **Organische Stoffe mit Aldehydgruppen in den Molekülen reagieren mit fuchsinschwefliger Säure. Entsteht mit fuchsinschwefliger Säure eine Violettfärbung, so kann ein Alkanal vorliegen.**

Bestimmung der Karboxylgruppen in Alkansäuren

Alkansäuren und andere Karbonsäuren enthalten Karboxylgruppen in den Molekülen. In wäßriger Lösung dissoziieren diese Säuren teilweise, wobei Wasserstoff-Ionen und Säurerest-Ionen entstehen. Alkansäuren haben also die allgemeinen Eigenschaften von Säuren. Die Färbung von Indikatorlösungen und die Bildung von Wasserstoff (Experimente 18 und 19) sind kein Nachweis für Stoffe mit Karboxylgruppen, da auch andere organische Säuren und anorganische Säuren mit Indikatorlösungen und mit unedlen Metallen reagieren. Dennoch ist es möglich, organische Stoffe, die mit Unitleistung oder mit unedlen Metallen reagieren, der Stoffgruppe der Alkansäuren zuzuordnen. ③ ④ ⑤

Da niedrigmolekulare Alkansäuren mit niedrigmolekularen Alkanolen charakteristisch riechende Ester bilden, ist die Bildung eines entsprechenden Esters als Nachweis einer veresterbaren Alkansäure geeignet. ⑥ ⑦

- **Organische Stoffe mit Karboxylgruppen in den Molekülen dissoziieren in wäßriger Lösung. Reagiert ein organischer Stoff mit Unitleistung unter Rotfärbung oder mit unedlen Metallen unter Bildung von Wasserstoff, so kann eine Alkansäure vorliegen.**

Bestimmung von Mehrfachbindungen in ungesättigten organischen Stoffen

Ungesättigte organische Stoffe enthalten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen in den Molekülen. Stoffe mit Mehrfachbindungen addieren Brom. Bei der Addition von Brom an ungesättigte organische Stoffe entsteht aus der farbigen Bromlösung ein farbloses Stoffgemisch (Experiment 20), die Reaktion ist deshalb zum Nachweis von Mehrfachbindungen in ungesättigten organischen Stoffen geeignet. ⑧ ⑨ ⑩

- **Organische Stoffe mit Mehrfachbindungen in den Molekülen addieren Brom. Verschwindet die gelbe Farbe einer Bromlösung beim Umschütteln mit dem organischen Stoff, so liegt ein ungesättigter organischer Stoff vor.**

① Begründen Sie, warum Methanol als einziges Alkanol durch Veresterung mit Borsäure eindeutig identifiziert werden kann!

② Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Darstellung der Ester auf, die aus Borsäure H_3BO_3 und Methanol beziehungsweise Äthanol entstehen!

③ Begründen Sie, weshalb ein organischer Stoff, der mit Natrium reagiert, nicht unbedingt eine Alkansäure sein muß!

④ Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Methansäure mit Zink auf!

⑤ Berechnen Sie das Volumen des Wasserstoffs, das bei der Reaktion von 0,3 g Äthansäure mit Magnesium entsteht!

⑥ Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Bildung folgender Ester auf: Äthanol und Äthansäure, Methanol und Propansäure, Propanol und Salpetersäure!

⑦ Begründen Sie, weshalb ein organischer Stoff, der mit Alkanolen Ester bildet, nicht unbedingt eine Alkansäure sein muß!

⑧ Begründen Sie, weshalb zum Nachweis einer Mehrfachbindung in organischen Stoffen Brom verwendet wird!

⑨ Ein Stoff hat die Summenformel C_6H_{14} und addiert Brom. Begründen Sie, weshalb dieser Stoff der Gruppe der Alkene zugeordnet werden kann, warum er aber nicht als ein bestimmtes Alkan identifiziert ist!

⑩ Ein Stoff hat die Summenformel C_6H_{12} , die der allgemeinen Formel C_nH_{2n} entspricht. Er addiert Brom nicht. Überlegen Sie, welcher organische Stoff vorliegen könnte!

Übersicht über die Bestimmung von Strukturmerkmalen in organischen Stoffen

Die Möglichkeiten zur Ermittlung von Mehrfachbindungen und funktionellen Gruppen in Molekülen organischer Stoffe sind nachstehend zusammengestellt (Tab. 4).

Tabelle 4 Reaktionen zum Nachweis von Mehrfachbindungen und funktionellen Gruppen in organischen Stoffen

Strukturmerkmale	Reagens	Ergebnis
Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen in den Molekülen	Lösung von Brom in Wasser oder Tetrachlormethan	Entfärbung infolge Addition von Brom
Hydroxylgruppen bei Alkanolen mit 2 ... 10 Kohlenstoffatomen im Molekül	Borsäure	Bildung von Borsäureestern, die mit grün gefärbtem Flammensaum verbrennen
Hydroxylgruppe im Methanolmolekül	Borsäure	Bildung von Borsäureester, der mit durchgehend grüner Flamme brennt
Hydroxylgruppe in Alkanolmolekülen	Alkansäuren mit 2 ... 5 Kohlenstoffatomen im Molekül Natrium	Bildung charakteristisch riechender Ester Bildung von Wasserstoff, der durch Knallgasprobe nachweisbar ist
Aldehydgruppe in den Molekülen	fuchsinschweflige Säure ammoniakalische Silbernitratlösung Fehlingsche Lösung	Violett färbung der Lösung Ausfällung eines dunklen Niederschlags (evtl. Bildung eines Silber spiegels) beim Erwärmen durch Reduktion von Silber-Ionen zu Silber ziegelroter Niederschlag (evtl. Bildung eines Kupferspiegels)
Karboxylgruppe in Alkansäuremolekülen	Alkanole mit 1 ... 5 Kohlenstoffatomen im Molekül unedles Metall	Bildung von charakteristisch riechenden Estern Bildung von Wasserstoff, der durch Knallgasprobe nachweisbar ist

① In welchen Stoffen liegen Moleküle mit Dipolwirkung vor?

② Wodurch unterscheidet sich ein Emissionsspektrum von einem Absorptionsspektrum?

9 Ermittlung der Struktur von Stoffen aus physikalischen Eigenschaften

Zur Untersuchung der Zusammensetzung und Struktur von Stoffen werden neben chemischen vielfach auch physikalische Verfahren eingesetzt. Solche Verfahren können sein

- Untersuchung von Dipolmomenten,
- Untersuchung magnetischer Eigenschaften,
- Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit,
- Untersuchung von Strahlungen angeregter Stoffe (Emissionsspektralanalyse),
- Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Stoffen und Strahlungen (Absorptionsspektralanalyse).

Allen physikalischen Verfahren zur Ermittlung der Struktur organischer Stoffe liegen übereinstimmende Prinzipien zugrunde. ① ②

Die betreffenden Stoffe werden der Einwirkung von Strahlungen bestimmter Wellenlänge, von Wärme oder von magnetischen Kräften ausgesetzt. Dabei treten physikalische Erscheinungen auf, die sich durch geeignete Meßgeräte aufzeichnen und erfassen lassen. Durch Vergleich mit physikalischen Eigenschaften bekannter Stoffe, zum Beispiel in Tabellenbüchern, kann auf Struktur und Zusammensetzung der untersuchten Stoffe geschlossen werden.

Durch die physikalischen Verfahren ist eine Ermittlung von Atomen, Atomgruppen und Molekülen in organischen Stoffen möglich. Weiterhin lassen sich aus den erhaltenen Ergebnissen Schlüsse über Aufbau, Bewegungen und Schwingungen der Atome, Moleküle und Kristallgitter, speziell über den Aufbau der Atomhülle, ziehen (Abb. 7).

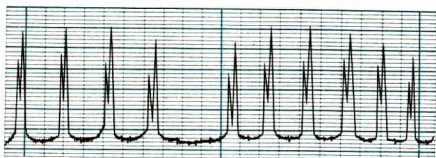


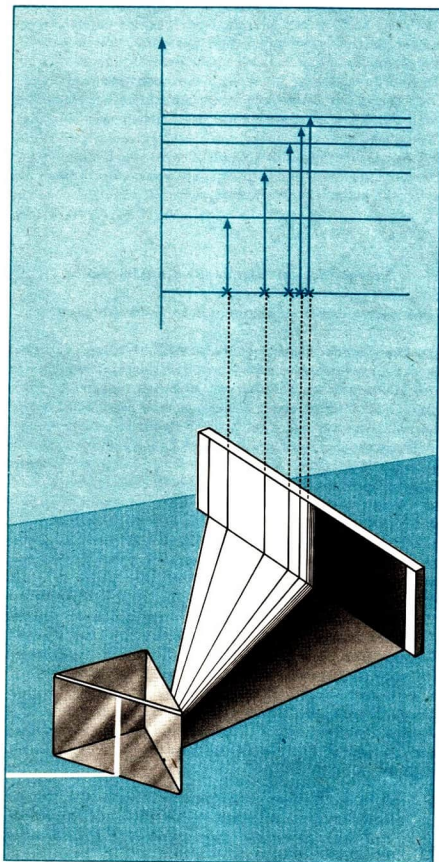
Abb. 7
IR-Spektren des Chlorwasserstoffmoleküls

Für die physikalischen Verfahren zur Ermittlung der Struktur organischer Stoffe ist gegenüber klassischen chemischen Arbeitsweisen nur eine geringe Zeit notwendig. In der Forschung werden zur Ermittlung der Struktur organischer Stoffe gegenwärtig Geräte eingesetzt, die zum Teil bereits automatisch arbeiten. Die oft recht komplizierte Auswertung der Ergebnisse erfolgt teilweise durch Einsatz der elektronischen Datenverarbeitung.

10 Wiederholung und Übung

1. Ein organischer Stoff besteht aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Erläutern Sie, wie Sie diese Elemente nachweisen können!
2. Auf Grund der Elementaranalyse eines Stoffes wird die Verhältnisformel C_3H_8O ermittelt. Begründen Sie, weshalb diese Angabe noch nicht für das Aufstellen der Summenformel ausreicht!
3. Berechnen Sie das Stoffmengenverhältnis in einem Stoff aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, wenn sich bei der Elementaranalyse folgende Massen ergeben: Kohlenstoff 0,48 g, Wasserstoff 0,08 g, Sauerstoff 0,64 g!
4. Begründen Sie, weshalb sich aus dem Dampfvolument eines Stoffes bestimmter Masse die molare Masse berechnen läßt!
5. Die Elementaranalyse eines Kohlenwasserstoffs ergibt 0,09 g Kohlenstoff und 0,015 g Wasserstoff. Der experimentell gefundene Wert für die molare Masse beträgt $M = 83 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Ermitteln Sie die Summenformel des Stoffes!
6. Berechnen Sie die molare Masse eines Stoffes, der beim Verdampfen bei einer Einwaage von 0,0225 g im Normzustand ein Volumen von 16,8 ml Gas ergibt!
7. Stellen Sie die möglichen Strukturformeln für organische Stoffe auf, die der Summenformel C_3H_8O entsprechen!
8. Ein organischer Stoff hat die Verhältnisformel CH_2O , eine molare Masse von $M = 62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und nur die Hydroxylgruppe als funktionelle Gruppe in den Molekülen.
Ermitteln Sie die Summenformel und bestimmen Sie, welcher organische Stoff vorliegt!
9. Begründen Sie mit Hilfe von Beispielen, daß ein organischer Stoff nicht eindeutig durch die Summenformel bestimmt ist!

Atombau — Nebengruppenelemente



Seit der Entdeckung des Periodensystems der Elemente besteht die Möglichkeit, die Elemente nach den wesentlichsten Eigenschaften zu ordnen und Beziehungen zwischen ihnen herzustellen. So bilden alle Elemente, die in den Nebengruppen des Periodensystems angeordnet sind, metallische Stoffe mit teilweise großer volkswirtschaftlicher Bedeutung. Die chemischen Eigenschaften der Nebengruppenelemente und ihrer Verbindungen hängen mit den auftretenden Oxidationszahlen zusammen und lassen sich letztlich auf den Aufbau der Atomhüllen zurückführen. Bei Elementen mit ähnlichen chemischen Eigenschaften sind Übereinstimmungen im Bau der Atome festzustellen.

Rückschlüsse über den Aufbau der Atomhülle ergeben sich aus den Spektren der Atome. Im angeregten Zustand senden atomare Gase Licht bestimmter Wellenlänge aus. Wird dieses Licht durch ein Prisma zerlegt, so entsteht ein Linienspektrum. Die Linienspektren der Atome bilden die Grundlage für das Atommodell des betreffenden Elements. Der Aufbau der Atomhülle kann mit unterschiedlichen Modellen veranschaulicht werden.

Atombau von Haupt- und Nebengruppenelementen

Die Energie der Elektronen wird durch Energieniveauschemas angegeben. Elektronen mit annähernd gleicher Energie sind einem Energieniveau zugeordnet. Der Aufbau der Atomhülle von Elementen mit den Ordnungszahlen 1 bis 20 läßt sich vereinfacht durch Energieniveauschemas darstellen, die 4 Energieniveaus enthalten. Die Energieniveauschemas für die Atomhülle dieser Hauptgruppenelemente lassen sich aus der Anordnung dieser Elemente im Periodensystem ableiten. Die Energie der Elektronen in der Atomhülle bei Elementen kann mit Energieniveauschemas beschrieben werden, deren 7 mögliche Energieniveaus noch Unterniveaus aufweisen. Auf der Grundlage dieses Modells wird die Einteilung der Elemente in Haupt- und Nebengruppen sowie der Aufbau des empirisch gefundenen Periodensystems verständlich.

① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦

11 Energieniveauschemas für die Atomhülle

Gliederung der Energieniveaus in Unterniveaus

Die Energien der Elektronen in der Atomhülle lassen sich aus den Linienspektren der Atome ermitteln. Aus Untersuchungen von Linienspektren geht hervor, daß sich manche zunächst als einheitlich angesehene Linien aus mehreren feinen Linien zusammensetzen. Aus einer solchen Feinstruktur der Linienspektren ergeben sich geringfügige Energieunterschiede für einzelne Elektronen. Dieser Sachverhalt wird im Energieniveauschema für die Atomhülle (Abb. 8) berücksichtigt.

Im Energieniveauschema sind die Energieniveaus 1, 2, 3, 4 und 5 in der Reihenfolge steigender Energie angegeben. Die Energieniveaus 2, 3, 4 und 5 werden in Unterniveaus gegliedert. Die Energie der Unterniveaus weicht von der Energie des entsprechenden Energieniveaus geringfügig ab. Mit steigendem Energieniveau nimmt die Anzahl der Unterniveaus zu. Die Anzahl der Unterniveaus stimmt mit der Ziffer des Energieniveaus überein. Von den 5 Unterniveaus, die zum Energieniveau 5 gehören, sind im Energieniveauschema nur 3 Unterniveaus eingezeichnet. Dem Buchstaben eines Unterniveaus wird jeweils noch die Zahl des Energieniveaus vorangestellt, aus dem es hervorgegangen ist. So werden zum Beispiel die Unterniveaus vom Energieniveau 4 nach steigender Energie als 4s-, 4p-, 4d- und 4f-Niveau bezeichnet.

► **Alle möglichen Energieniveaus der Atomhülle von Atomen mit mehreren Elektronen weisen mit Ausnahme des Energieniveaus 1 zwei oder mehrere Unterniveaus auf.**

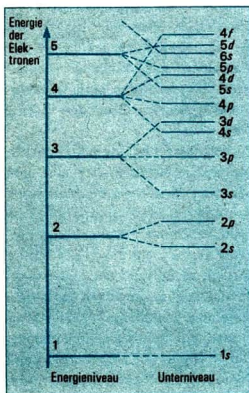


Abb. 8 Energieniveauschema mit Energieniveaus und Unterniveaus

Die Reihenfolge der s- und d-Unterniveaus ist von der Anzahl der Elektronen in der Atomhülle abhängig. Deshalb treten oftmals Abweichungen von der angegebenen Reihenfolge der Unterniveaus auf.

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

Die Bezeichnung der Elektronen in der Atomhülle erfolgt nach der Energie, die im Energieniveauschema dargestellt ist.

► **s-, p-, d- und f-Elektronen sind Elektronen, deren Energie den gleichnamigen Unterniveaus entspricht.**

Die maximale Anzahl von Elektronen mit der Energie eines bestimmten Energieniveaus oder Unterniveaus ist konstant (Tab. 5). Sie beträgt bei s-Elektronen 2, bei p-Elektronen 6, bei d-Elektronen 10 und bei f-Elektronen 14. Nach den vorhandenen Unterniveaus ergibt sich daraus die maximale Anzahl von Elektronen, die jeweils einem Energieniveau zugeordnet werden können. ⑧ ⑨ ⑩

Tabelle 5 Zuordnung der s-, p-, d- und f-Elektronen zu den Unterniveaus

Energieniveau		Unterniveau	
Bezeichnung	Maximale Elektronenanzahl	Bezeichnung	Maximale Elektronenanzahl
1	2	1 s	2
2	8	2 s	2
		2 p	6
3	18	3 s	2
		3 p	6
		3 d	10
4	32	4 s	2
		4 p	6
		4 d	10
		4 f	14

12 Elektronenkonfiguration in Atomen der Elemente mit den Ordnungszahlen 1 bis 54

Die Elektronen sind entsprechend ihrer Energie in der Atomhülle unterschiedlich angeordnet.

► **Die Anordnung der Elektronen in der Atomhülle wird als Elektronenkonfiguration bezeichnet.**

Die Elektronenkonfiguration läßt sich aus der maximal möglichen Anzahl der Elektronen, die zu einem Energieniveau gehören, ableiten. Neben dem Symbol für die Bezeichnung der Elektronen wird die Anzahl der betreffenden Elektronen durch eine hochgestellte Zahl angegeben.

Der Zustand der niedrigsten Energie im Energieniveauschema ist der 1s-Zustand. Diese Energie hat das Elektron im Wasserstoffatom. Es ergibt sich die Elektronenkonfiguration des Wasserstoffatoms 1s¹. ⑪ ⑫

① Nach welchem Ordnungsprinzip fand D. I. Mendelejew das Periodensystem der Elemente?

② Ermitteln Sie im Periodensystem der Elemente — ohne Berücksichtigung der Lanthaniden und Aktiniden — diejenigen Elemente, bei denen das ursprünglich von Mendelejew verwendete Ordnungsprinzip durchbrochen wird! Begründen Sie, woraus sich bei der Anwendung dieses Ordnungsprinzips für einige Elemente eine falsche Anordnung ergibt!

③ Informieren Sie sich über die Aufnahme eines Linienspektrums (/ Physik in Übersichten, S. 205)!

④ Nennen Sie die Bausteine der Atome und Ionen! Ordnen Sie diese Bausteine dem Atomkern und der Atomhülle zu!

⑤ Bestimmen Sie für die Atome mit 11, 20 und 53 Protonen

a) die Gesamtanzahl der Elektronen und
b) die Anzahl der Außenelektronen!

⑥ Beschreiben Sie, durch welche Vorgänge elektrisch positiv und elektrisch negativ geladene Ionen entstehen können!

⑦ Erklären Sie, warum die Edelgase reaktionsträge sind!

⑧ Erklären Sie, warum innerhalb der Atomhülle die Elektronen in der Nähe des Atomkerns die niedrigste Energie haben!

⑨ Ordnen Sie folgende Elektronen nach steigender Energie: 4d-, 2p-, 4s-, 3p- und 1s-Elektronen!

⑩ Geben Sie die maximal mögliche Anzahl von Elektronen an, deren Energie den Unterniveaus des Energieniveaus 4 entspricht!

⑪ Was verstehen Sie unter der Ordnungszahl?

⑫ Stellen Sie in einer Tabelle die Elektronenkonfiguration von Atomen der Elemente mit den Ordnungszahlen 1 bis 15 zusammen!

Die Energie des 1s-Zustandes kann noch ein zweites Elektron haben. Die Elektronenkonfiguration $1s^2$ entspricht dem Heliumatom. Im Periodensystem der Elemente ist mit diesem Element die 1. Periode abgeschlossen.

Die 2. Periode beginnt mit dem Element Lithium. Das Lithiumatom hat 3 Elektronen in der Atomhülle. Von diesen Elektronen haben 2 Elektronen die Energie des 1s-Zustandes und 1 Elektron die Energie des 2s-Zustandes. Die Elektronenkonfiguration des Lithiumatoms ist also: $1s^2 2s^1$. Die 2. Periode schließt mit dem Element Neon ab, dessen Atome folgende Elektronenkonfiguration haben: $Ne 1s^2 2s^2 2p^6$.

Das Element Natrium ist das erste Element der 3. Periode. Die Atome dieses Elements haben die Elektronenkonfiguration $Na 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.

Abgeschlossen wird diese Periode mit dem Element Argon, dessen Atome die Elektronenkonfiguration

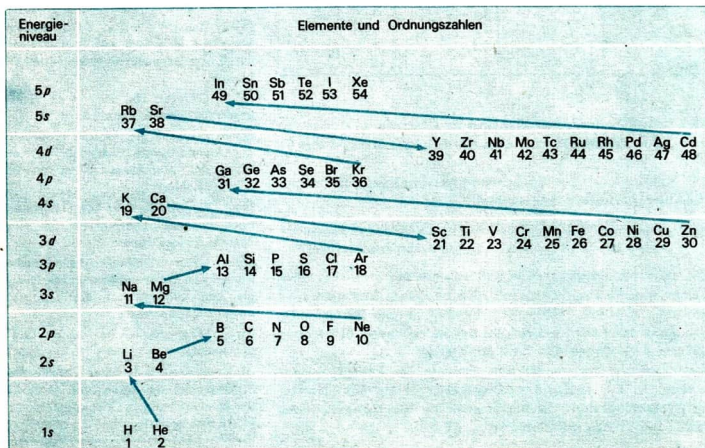
$Ar 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ besitzen.

Die maximale Elektronenzahl für das 3. Energieniveau beträgt 18 Elektronen. Die Atome der Elemente der 4. Periode Kalium und Kalzium enthalten aber keine 3d-Elektronen, weil bei ihnen das 3d-Unterniveau eine höhere Energie hat als das 4s-Unterniveau. Die Elektronenkonfigurationen für die Kalium- und Kalziumatome lauten daher:

$K 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ $Ca 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

Im Energieniveauschema folgt auf das 4s-Niveau auch das 3d-Niveau. Die Atome der Elemente Skandium bis Zink enthalten 3d-Elektronen. Infolge von Wechselwirkungen zwischen den Elektronen sinkt jetzt die Energie des 3d-Niveaus unter die

Abb. 9 Schematische Darstellung der Zusammenhänge zwischen dem energetischen Aufbau der Atomhülle in den Atomen der Elemente mit den Ordnungszahlen 1 bis 54 und ihrer Einordnung in das Periodensystem der Elemente



Energie des 4s-Niveaus ab. So haben Eisenatome die Elektronenkonfiguration

$Fe\ 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$.

Die 4. Periode wird schließlich mit den Elementen Gallium bis Krypton abgeschlossen, deren Atome 4p-Elektronen aufweisen.

Der Aufbau des Periodensystems der Elemente ergibt sich aus den Vorstellungen über den Atombau. Die Anzahl der Elemente in einer Periode steht in engem Zusammenhang mit den Energiezuständen der Elektronen in der Atomhülle (Abb. 9). Die Haupt- und Nebengruppenelemente unterscheiden sich in der Elektronenkonfiguration der Atome. Aus der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration in den Atomen von Haupt- und Nebengruppenelementen ergeben sich auch Unterschiede in den chemischen Eigenschaften der betreffenden Elemente. ① ②

13 Zusammenhang zwischen Atombau und Anordnung der Elemente im Periodensystem

Die Gesetzmäßigkeiten für den Aufbau der Atomhüllen von Haupt- und Nebengruppenelementen kommen in der Anordnung der Elemente im Periodensystem zum Ausdruck. In den Perioden sind die Elemente nach steigender Ordnungszahl angeordnet. In den Gruppen werden Elemente zusammengefaßt, deren Atome die gleiche Anzahl von Außenelektronen enthalten. Die 7 Energieniveaus entsprechen den 7 Perioden im Periodensystem der Elemente. Da mit steigender Energie der Elektronen die Anzahl der Unterniveaus immer größer wird, nimmt auch die Länge der Perioden gesetzmäßig zu. So sind in der 1. Periode 2 Elemente, in der 2. und 3. Periode je 8, in der 4. und 5. Periode je 18 und in der 6. Periode 32 Elemente enthalten. In den langen Perioden befinden sich die Nebengruppenelemente. Insgesamt gibt es 3 Reihen von Nebengruppenelementen, die sich jeweils durch die Energieniveaus der d-Elektronen unterscheiden. Entsprechend der maximal möglichen Anzahl von 10 d-Elektronen enthalten die 4. und 5. Periode je 10 Nebengruppenelemente, nämlich die Elemente Skandium bis Zink und Yttrium bis Kadmium. Die 6. Periode umfaßt 24 Nebengruppenelemente, da zu den 10d-Elektronen noch 14f-Elektronen hinzukommen. ③ ④ ⑤ ⑥

Für die Einordnung der Nebengruppenelemente in das Periodensystem gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die am häufigsten verwendeten Darstellungen für die Anordnung der Nebengruppenelemente im Periodensystem sind das Kurzperiodensystem und das Langperiodensystem.

Im Kurzperiodensystem werden die Elemente von der 4. Periode an in zwei Zeilen so angeordnet, daß Haupt- und Nebengruppenelemente in einer Gruppe nebeneinander stehen. Diese Darstellung hat den Nachteil, daß in einer Gruppe zum

① Geben Sie die Elektronenkonfigurationen für die Atome der Elemente mit den Ordnungszahlen 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28 und 30 an! Welche gemeinsamen Merkmale haben diese Atome?

② Welche Ähnlichkeiten in der Elektronenkonfiguration bestehen bei den Atomen mit den Ordnungszahlen 9, 17, 35 und 53?

③ Nennen Sie Naturwissenschaftler, die an der Entdeckung des Periodensystems der Elemente beteiligt waren, und charakterisieren Sie ihre wissenschaftlichen Leistungen!

④ Erklären Sie, warum die 1. Periode des Periodensystems nur 2 Elemente enthält, in der 4. Periode aber 18 Elemente stehen!

⑤ Die Elemente in der 3. Periode des Periodensystems enthalten in der Atomhülle keine d-Elektronen. Erklären Sie diesen Sachverhalt!

⑥ Warum stehen die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur und Polonium in der VI. Hauptgruppe?

Beispiel die reaktionsfähigen Alkalimetalle und die viel edleren Metalle Kupfer, Silber und Gold angeordnet sind. Gemeinsamkeiten bestehen in der Anzahl der Außenelektronen und in der Oxydationszahl.

Im Langperiodensystem stehen alle Elemente einer Periode in einer Reihe. Haupt- und Nebengruppenelemente sind deutlich voneinander getrennt. Elemente mit gleichen Unter-niveaus sind in Blöcken zusammengefaßt. Im Langperiodensystem lassen sich auch die 14 Lanthanide beziehungsweise Aktinide als Elemente, die sich praktisch nur durch die Anzahl vorhandener 4f- oder 5f-Elektronen unterscheiden, zwanglos in die 6. und 7. Periode eingliedern. Aus Platzgründen ist es allerdings üblich, sie sowohl im Langperiodensystem als auch im Kurzperiodensystem in besonderen Zeilen unter dem Periodensystem anzuordnen. Aus dem Langperiodensystem ist die Elektronenkonfiguration in den Atomen leichter abzuleiten als aus dem Kurzperiodensystem. Auch Ähnlichkeiten in den Eigenschaften der Elemente sind besser zu übersehen.

► **Im Langperiodensystem stehen alle Elemente einer Periode nebeneinander. Elemente mit gleichem Energieniveau der Elektronen sind in Blöcken zusammengefaßt.**

Die Stellung eines Elementes im Periodensystem ist durch Gruppennummer und Periodennummer festgelegt. Beide stehen in Beziehung zum Energieniveauschema und zur Elektronenkonfiguration. So ergibt sich die Nummer der Periode als Anzahl der vorhandenen Energieniveaus. Bei Hauptgruppenelementen und vielen Nebengruppenelementen entspricht die Nummer der Gruppe der Anzahl der Elektronen mit der höchsten Energie. Diese Elektronen werden **Valenzelektronen** genannt. Sie sind bei chemischen Reaktionen an den Veränderungen in den Bindungsverhältnissen beteiligt. Valenzelektronen sind bei Hauptgruppenelementen s- und p-Elektronen, bei den Nebengruppenelementen s- und d-Elektronen, manchmal auch f-Elektronen.

► **In den Hauptgruppen des Periodensystems entspricht die Gruppennummer der Anzahl der s- und p-Valenzelektronen in den Atomen, in den Nebengruppen I und II der Anzahl von s-Valenzelektronen und in den Nebengruppen III bis VII der Anzahl von s- und d-Valenzelektronen.**

Als Beispiel für die Einordnung eines Elementes in das Periodensystem soll das Element Zink betrachtet werden. Zinkatome haben die Elektronenkonfiguration

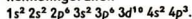


und enthalten zwei s-Valenzelektronen neben der maximal möglichen Anzahl von d-Elektronen, das Element Zink ist demnach ein Nebengruppenelement der II. Nebengruppe. Weiterhin gehört es zu den Elementen der 4. Periode, da es über 4 Energieniveaus verfügt. ① ② ③

① Begründen Sie nach der angegebenen Elektronenkonfiguration, ob es sich um Atome von Haupt- oder Nebengruppenelementen handelt!

- $1s^2 2s^2 2p^5$
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$

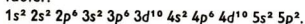
② Arsenatome haben die Elektronenkonfiguration



Ermitteln Sie aus dieser Angabe die Stellung von Arsen im Periodensystem der Elemente!

③ Worin unterscheiden sich das Kurz- und das Langperiodensystem voneinander?

Umgekehrt kann aus der Stellung eines Elements im Periodensystem dessen Elektronenkonfiguration abgeleitet werden. Dabei sind zunächst aus der Gruppennummer Anzahl und Art der Valenzelektronen der Atome zu ermitteln. Aus der Periodennummer ergibt sich dann die Anzahl der Energieniveaus. Von Nutzen ist auch die Ordnungszahl, welche die Gesamtanzahl der Elektronen in den Atomen angibt. Beispielsweise besitzt Zinn als Element der IV. Hauptgruppe 4 Valenzelektronen in den Atomen. Nach der Stellung des Elements Zinn in der 5. Periode haben Zinnatome 5 Energieniveaus. Die vollständige Elektronenkonfiguration des Zinns lautet:



Beziehungen zwischen Atombau und Eigenschaften bei Haupt- und Nebengruppenelementen

Viele chemische Reaktionen sind Redoxreaktionen. Sie werden großtechnisch genutzt, um Bunt- und Eisenmetalle aus sulfidischen und oxidischen Erzen herzustellen. Im Hochofenprozeß laufen verschiedene Redoxreaktionen nebeneinander ab. In wäßriger Lösung dienen Redoxreaktionen zum Nachweis und zur Bestimmung verschiedener Stoffe.

Bei den Redoxreaktionen findet ein Elektronenübergang statt. Die Atome beziehungsweise Ionen einzelner Elemente nehmen dabei Elektronen auf, andere Teilchen geben Elektronen ab. Zwischen den möglichen Oxydationszahlen der Elemente und dem Bau der Atomhülle in den Atomen müssen daher enge Zusammenhänge bestehen.

14 Oxydationszahlen bei Haupt- und Nebengruppenelementen

Aus den Oxydationszahlen der Elemente lassen sich einige Eigenschaften der Stoffe ableiten. Zugleich stellen Oxydationszahlen wichtige Hilfsmittel für das Aufstellen von Reaktionsgleichungen für Redoxreaktionen dar.

Oxydationszahlen bei Hauptgruppenelementen

Bei den Hauptgruppenelementen entspricht die höchste Oxydationszahl der Anzahl der Valenzelektronen. Sie ist gleich der Gruppennummer im Periodensystem. Die niedrigste Oxydationszahl ergibt sich aus der Differenz zwischen der Anzahl der Valenzelektronen in den Atomen des Elements und den Atomen des nächstfolgenden Edelgases. Niedrigere Oxydationszahlen als -4 sind unbekannt. ④ ⑤ ⑥ ⑦

④ Schreiben Sie die Formeln der Oxide von Natrium bis Chlor und die Wasserstoffverbindungen von Silizium bis Chlor auf und geben Sie die Oxydationszahlen der Elemente an!

⑤ Die Oxydationszahl -4 wird vom Element Silizium nicht erreicht, obwohl sie vom Element Kohlenstoff bekannt ist. Erklären Sie die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Elemente aus der unterschiedlichen Elektronegativität!

⑥ Entwickeln Sie eine grafische Darstellung (/ Abb. 10, S. 36) über den Zusammenhang zwischen den maximalen Oxydationszahlen der Elemente und der Elektronenkonfiguration für die Elemente der 2. Periode! Berücksichtigen Sie dabei, daß Sauerstoff und Fluor negative Oxydationszahlen haben!

⑦ Ermitteln Sie die Oxydationszahlen des Schwefels in Schwefelwasserstoff, des Stickstoffs in Salpetersäure, des Chlors in Perchlorsäure HClO_4 !

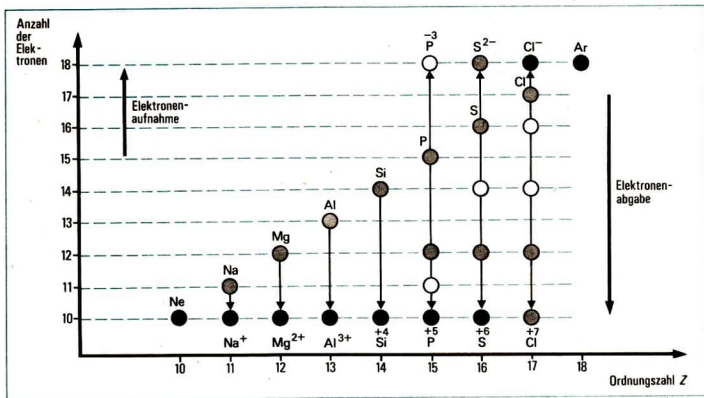


Abb. 10 Zusammenhang zwischen Valenzelektronen in den Atomen und Oxydationszahlen bei den Hauptgruppenelementen der 3. Periode. schwarz: häufige Oxydationszahlen grau: weniger häufige Oxydationszahlen weiß: seltene Oxydationszahlen

Der Zusammenhang zwischen den maximalen Oxydationszahlen der Elemente, der Elektronenkonfiguration in den Atomen und den Valenzelektronen der Atome ist am Beispiel der Elemente der 3. Periode dargestellt (Abb. 10). Durch Abgabe der Valenzelektronen oder Aufnahme weiterer Elektronen entstehen aus den Atomen der Elemente Ionen. In den betreffenden Stoffen haben die Elemente entweder positive oder negative Oxydationszahlen. Alle Hauptgruppenelemente der 3. Periode erreichen in ihrer höchsten Oxydationszahl die Elektronenkonfiguration der Neonatome. Die Elemente der Hauptgruppen V bis VII haben in der niedrigsten Oxydationszahl die Elektronenkonfiguration der Argonatome. Die Elemente Phosphor, Schwefel und Chlor können aber auch in mehreren verschiedenen Oxydationszahlen auftreten. Dabei entsprechen die Oxydationszahlen +3 für das Element Phosphor, +4 für das Element Schwefel und +5 für das Element Chlor relativ stabilen Elektronenkonfigurationen, die mit der Elektronenkonfiguration der Magnesiumatome übereinstimmen. In dem Bereich der Atomhülle des Magnesiumatoms, der von Valenzelektronen eingenommen werden kann, sind zwei 3s-Elektronen enthalten. Solche Elektronenkonfigurationen in den Atomen sind energetisch stabil. ① ②

- ① Nennen Sie Stoffe, in denen der Schwefel die Oxydationszahl +4 hat!
- ② Welche relativ stabile Oxydationszahl außer -3 und +5 ist für Stickstoff zu erwarten, wenn ähnliche Eigenschaften wie bei Phosphor vorliegen?
- ③ Geben Sie die Elektronenkonfiguration des Manganatoms in Symbolen an und kennzeichnen Sie die Valenzelektronen!
- ④ Welche maximale positive Oxydationszahl kann das Mangan haben?

► Die Elemente treten vorwiegend in solchen Oxydationszahlen auf, bei denen besonders energiearme Elektronenkonfigurationen vorliegen. Energiearme Elektronenkonfigurationen der Hauptgruppenelemente gleichen häufig den Elektronenkonfigurationen der Edelgasatome.

Oxydationszahlen bei Nebengruppenelementen

Bei den Atomen von Nebengruppenelementen haben die p -Elektronen auf die chemische Bindung nur geringen Einfluß. Für die chemischen Eigenschaften der Elemente von Bedeutung sind hier d - und s -Elektronen in den Atomen, da ihre Energieniveaus am höchsten und zudem sehr dicht beieinander liegen. Valenzelektronen in den Atomen von Nebengruppenelementen sind die d - und s -Elektronen. So hat das Manganatom 7 Valenzelektronen (Abb. 11).

③ ④

Von den Nebengruppenelementen der 4. Periode sind mehr Oxydationszahlen bekannt als von den entsprechenden Hauptgruppenelementen (Abb. 12). Das gilt besonders für die Elemente Vanadin, Chrom und Mangan. Zum Beispiel kann Mangan in allen Oxydationszahlen von $+1$ bis $+7$ vorkommen. Bei chemischen Reaktionen vieler Nebengruppenelemente tritt leicht ein Wechsel der Oxydationszahl auf. Er ist auf die geringen Energieunterschiede der d -Valenzelektronen zurückzuführen. Stoffe, die Nebengruppenelemente mit hohen Oxydationszahlen enthalten, sind vorwiegend Oxydationsmittel, mit niedrigen Oxydationszahlen dagegen Reduktionsmittel. Nebengruppenelemente können deshalb sehr unterschiedliche chemische Eigenschaften haben.

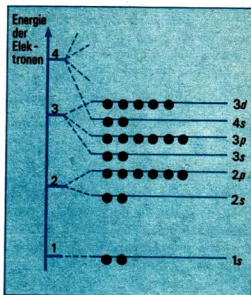
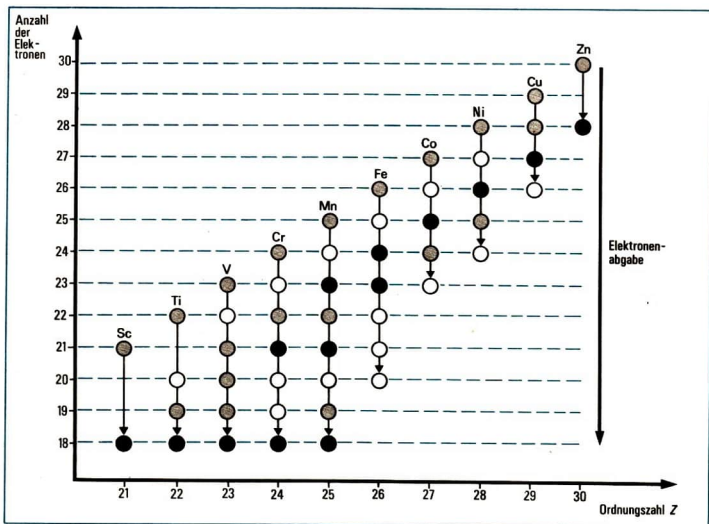


Abb. 11 Die Elektronenkonfiguration für das Manganatom ergibt sich aus der Reihenfolge der Energieniveaus im Energieniveauschema.

Abb. 12 Zusammenhang zwischen Valenzelektronen in den Atomen und Oxydationszahlen bei den Nebengruppenelementen der 4. Periode



① Geben Sie die Elektronenkonfiguration für die Atome bzw. Ionen des Kupfers und Chroms mit folgenden Oxydationszahlen an:

+1	+2	+0	+3	+6
Cu,	Cu,	Cr,	Cr,	Cr!

② Ermitteln Sie die Oxydationszahlen der Elemente in folgenden Stoffen:

Cu_2O , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, MnCO_3 , MnO_2 ,
 KMnO_4 , Cr_2O_3 , K_2CrO_4 , FeSO_4 , Fe_2O_3 !

③ Erklären Sie die häufigsten Oxydationszahlen des Titans und des Vanadins aus der Elektronenkonfiguration der Atome (Abb. 12, S. 37)!

④ Stellen Sie die Formeln der Chloride und Sulfate der Elemente Chrom bis Zink in der 4. Periode in einer Tabelle zusammen!

Auch bei den Nebengruppenelementen sind solche Elektronenkonfigurationen besonders stabil, bei denen in den Atomen oder Ionen die Elektronenkonfiguration von Edelgasatomen vorliegt. So entspricht die Oxydationszahl +3 beim Skandium, +4 beim Titan und +5 beim Vanadin jeweils der Elektronenkonfiguration des Argonatoms. Auch bei der Oxydationszahl +6 des Chroms in den Chromaten und +7 des Mangans in den Permanganaten haben die Atome die Elektronenkonfiguration von Argonatomen.

① ② ③ ④

► **Von den Nebengruppenelementen sind unterschiedliche Oxydationszahlen bekannt. Bei chemischen Reaktionen der Nebengruppenelemente tritt oft ein Wechsel der Oxydationszahlen auf.**

Bei den Darlegungen über den Zusammenhang zwischen der Elektronenkonfiguration in den Atomen und den Oxydationszahlen der Elemente ist sehr stark vereinfacht jedes Atom isoliert für sich betrachtet worden, obwohl die Atome untereinander ständig in Wechselwirkung stehen. Mit Hilfe solch einfacher Vorstellungen lassen sich einige Eigenschaften der Elemente erklären. Die Modellvorstellungen reichen aber zur Erklärung verschiedener mittlerer Oxydationszahlen nicht aus. So ist Chrom mit der Oxydationszahl +3 oder Kobalt mit der Oxydationszahl +2 relativ stabil. Zum Verständnis dieser Eigenschaften müssen die Vorstellungen über den Bau der Atome und die Wechselwirkungen zwischen den Atomen weiterentwickelt werden. Über den Bau der Atome und Moleküle sowie die Eigenschaften der Stoffe sind deshalb verschiedene Theorien entstanden, die eine umfassendere Betrachtung der Zusammenhänge ermöglichen.

15 Korrespondierende Redoxpaare bei Redoxreaktionen

Oxydationsmittel und Reduktionsmittel

Zwischen den Valenzelektronen in den Atomen von Nebengruppenelementen bestehen nur geringe Energieunterschiede. Bei chemischen Reaktionen ist daher eine Abgabe einzelner Valenzelektronen nacheinander möglich. Die Oxydationszahlen der Elemente ändern sich dabei stufenweise. Stoffe mit unterschiedlichen Oxydationszahlen von Nebengruppenelementen haben oftmals eine verschiedene Farbe.

■ Lösungen von Eisen(II)-Salzen sind hellgrün, Lösungen von Eisen(III)-Salzen gelb. Beim Übergang von Eisen(II)-Salzen in Eisen(III)-Salze tritt daher ein Farbwechsel auf.

Chemische Reaktionen mit einer Änderung der Oxydationszahl einzelner Elemente sind Redoxreaktionen. Die Redoxreaktionen verlaufen mit einem Elektronenübergang zwischen den Atomen und Ionen der reagierenden Stoffe.

⑤ ⑥

Eine Oxydation ist mit einer Elektronenabgabe verbunden. Dabei wird die Oxydationszahl eines Elements größer. Eine Reduktion verläuft mit einer Elektronenaufnahme. Die Oxydationszahl eines Elements wird dabei kleiner. Ein Stoff, der Elektronen abgeben kann, ist ein Reduktionsmittel. Ein Stoff, der Elektronen aufnehmen kann, ist ein Oxydationsmittel.

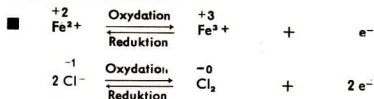
⑦ ⑧

■ Eisen(II)-Ionen Fe^{2+} können Elektronen abgeben und in Eisen(III)-Ionen Fe^{3+} übergehen. Eisen(II)-Verbindungen werden selbst oxydiert und wirken daher als Reduktionsmittel.

Eisen(III)-Ionen können Elektronen aufnehmen und in Eisen(II)-Ionen übergehen. Eisen(III)-Verbindungen werden selbst reduziert und wirken daher als Oxydationsmittel.

Korrespondierende Redoxpaare

Aus einem Reduktionsmittel entsteht bei Redoxreaktionen durch Elektronenabgabe ein Oxydationsmittel. Umgekehrt wird jedes Oxydationsmittel durch Elektronenaufnahme zu einem Reduktionsmittel.



Reduktionsmittel und zugehöriges Oxydationsmittel bilden eine Einheit und werden als **korrespondierendes Redoxpaar** bezeichnet.

▶ **Durch Elektronenübergänge können bei chemischen Reaktionen Reduktionsmittel Redm und Oxydationsmittel Oxm ineinander übergehen. Als korrespondierendes Redoxpaar werden das Reduktionsmittel und das zugehörige Oxydationsmittel zusammengefaßt.**



Das Stoffmengenverhältnis zwischen dem Reduktionsmittel, dem Oxydationsmittel und den abgegebenen Elektronen läßt sich aus den Oxydationszahlen der betreffenden Elemente ermitteln.

⑨

⑤ Stellen Sie Beispiele für Redoxreaktionen zusammen, die zur Herstellung von Metallen genutzt werden!

⑥ Nennen Sie Beispiele für unerwünschte Änderungen der Oxydationszahl bei Nebengruppenelementen!

⑦ Oxydationsmittel sind Stoffe, die Sauerstoff abgeben. Bei Oxydationsmitteln wird im Verlaufe der Redoxreaktion die Oxydationszahl eines Elements kleiner.

Oxydationsmittel sind Stoffe, die Elektronen aufnehmen können.

Vergleichen Sie diese verschiedenen Definitionen für Oxydationsmittel miteinander!

⑧ Geben Sie für die Synthese von Natriumchlorid aus den Elementen und für die Reaktion von Magnesium mit verdünnter Schwefelsäure Oxydationsmittel und Reduktionsmittel an!

⑨ Bestimmen Sie für die folgenden korrespondierenden Redoxpaare die Anzahl der abgegebenen oder aufgenommenen Elektronen:



Ordnungszahl	Name	Symbol	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	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	I	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		

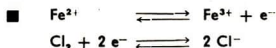
Ordnungs- zahl	Name	Sym- bol	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d 5f	6s 6p 6d	7s
Periode 6	55 Zäsium	Cs	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
	56 Barium	Ba	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
	57 Lanthan	La	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2	
	58 Zer	Ce	2	2 6	2 6 10	2 6 10 1	2 6 1	2*	
	59 Praseodym	Pr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 3	2 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 Curium	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 Mendelewium	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 Lawrencium	Lr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 1	2*	
104 Kurtschalovium	(Ku)	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 2	2*	
105 Nielsbohrium	(Ns)	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 3	2*	

* Bei diesen Elementen ist die Elektronenkonfiguration der Atome nicht gesichert.

Elektronenkonfiguration der Atome im Grundzustand

Elektronenübergang bei Redoxreaktionen

Da Elektronen in wässriger Lösung nicht vorkommen, muß neben dem Elektronen abgebenden korrespondierenden Redoxpaar ein zweites korrespondierendes Redoxpaar vorhanden sein, das Elektronen aufzunehmen imstande ist. Oxydation und Reduktion sind miteinander verbunden.



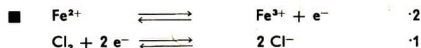
Der Übergang von Eisen(II)-Ionen in Eisen(III)-Ionen ist eine Oxydation, er verläuft mit einer Elektronenabgabe. Die Bildung von Chlorid-Ionen aus Chlor ist eine Reduktion, sie ist mit einer Elektronenaufnahme verbunden (Experiment 21). Bei der chemischen Reaktion wirkt die Eisen(II)-Verbindung als Reduktionsmittel, das Chlor als Oxydationsmittel.

► **Eine Redoxreaktion ist die Einheit zweier korrespondierender Redoxpaare. Redoxreaktionen sind meist Reaktionen mit Elektronenübergang.**

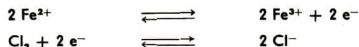
Ob ein Stoff mit mittlerer Oxydationszahl eines Elements als Reduktionsmittel oder als Oxydationsmittel reagiert, hängt von den reagierenden Stoffen und den Reaktionsbedingungen ab. Es ist möglich, Eisen(II)-Verbindungen mit starken Reduktionsmitteln zu metallischem Eisen zu reduzieren. Dabei ist die Eisen(II)-Verbindung das Oxydationsmittel. Im allgemeinen wirken aber Eisen(II)-Verbindungen bei Redoxreaktionen als Reduktionsmittel.

Aufstellen von Reaktionsgleichungen für Redoxreaktionen

Soll die Reaktionsgleichung für eine Redoxreaktion entwickelt werden, sind die Stoffmengen der beiden beteiligten korrespondierenden Redoxpaare so aufeinander abzustimmen, daß die Anzahl der abgegebenen Elektronen bei der Oxydation gleich der Anzahl der aufgenommenen Elektronen bei der Reduktion ist. Beide Gleichungen sind dann miteinander zu kombinieren.



Bei der Oxydation eines Eisen(II)-Ions entsteht 1 Eisen(III)-Ion und 1 Elektron, für die Reduktion eines Chlormoleküls zu 2 Chlorid-Ionen sind aber 2 Elektronen notwendig. Die Reaktionsgleichung für die Oxydation der Eisen(II)-Ionen ist daher mit dem Faktor 2 zu multiplizieren.



▼ 21 Frisch bereitete Eisen(II)-chloridlösung wird mit Chlorwasser versetzt.

▼ 22 Eisen(III)-chloridlösung ist mit Kaliumjodidlösung zu versetzen.

Diese beiden Gleichungen können miteinander kombiniert werden.



Ähnliche Zusammenhänge gelten für die Redoxreaktion zwischen Eisen(III)-chloridlösung und Kaliumjodidlösung (Experiment 22). ①

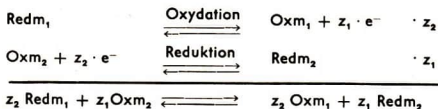
Zur Entwicklung von Reaktionsgleichungen für Redoxreaktionen in Ionenschreibweise sind mehrere Schritte notwendig:

Aufstellen der Gleichungen für die beiden korrespondierenden Redoxpaare

Anordnen der korrespondierenden Redoxpaare so, daß Oxydations- und Reduktionsmittel wechselseitig untereinander stehen

Multiplizieren der Gleichungen für die beiden korrespondierenden Redoxpaare mit solchen Faktoren, daß die Anzahl für die abgegebenen oder aufgenommenen Elektronen übereinstimmt

Kombinieren der abgestimmten Gleichungen für die beiden korrespondierenden Redoxpaare



- **Zum Aufstellen von Reaktionsgleichungen für Redoxreaktionen müssen die Gleichungen für die entsprechenden korrespondierenden Redoxpaare bekannt sein.** ② ③

Interpretieren von Redoxreaktionen

Chemische Reaktionen können den Redoxreaktionen zugeordnet werden, wenn sich die Oxydationszahl eines Elements ändert. Zur Interpretation chemischer Reaktionen als Redoxreaktionen sind daher die Oxydationszahlen der betreffenden Elemente zu ermitteln.



Die Umwandlung von Eisen(III)-oxid in Eisen ist eine der chemischen Reaktionen zur Herstellung von Eisen im Hochofenprozeß, die Zersetzung von Kalziumkarbonat durch Chlorwasserstoffsäure wird zur Darstellung von Kohlendioxid im Labor genutzt. Beide chemischen Reaktionen ver-

① Stellen Sie die Reaktionsgleichung in Ionenschreibweise für die Oxydation von Jodid-Ionen zu Jod auf!

② Kupfer-Ionen werden von Zink zu metallischem Kupfer reduziert, wobei Zink-Ionen in Lösung gehen. Stellen Sie die Reaktionsgleichung in Ionenschreibweise auf!

③ Ermitteln Sie die korrespondierenden Redoxpaare für die Redoxreaktion von Eisen(III)-chlorid mit Eisen unter Bildung von Eisen(II)-chlorid!

laufen unter Bildung von Kohlendioxid. Bei der Zersetzung von Kalziumkarbonat ist aber keine Veränderung der Oxydationszahlen bei einem Element festzustellen; die chemische Reaktion gehört nicht zu den Redoxreaktionen, sie ist eine Reaktion mit Protonenübergang. Nur die Umwandlung von Eisen(III)-oxid zu Eisen ist mit einer Änderung von Oxydationszahlen einzelner Elemente verbunden, die chemische Reaktion ist den Redoxreaktionen zuzuordnen.

Die Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff ist ebenfalls eine Redoxreaktion. ①

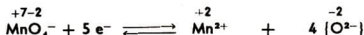
► **Zur Erläuterung des Elektronenübergangs bei Redoxreaktionen sind aus der Reaktionsgleichung die betreffenden korrespondierenden Redoxpaare zu ermitteln.**

16 pH-Wert-abhängige Redoxreaktionen

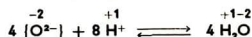
Sehr häufig werden Redoxreaktionen von anderen Reaktionen beeinflusst. So ist bei vielen Redoxreaktionen der Elektronenübergang mit einem Protonenübergang gekoppelt. Solche Redoxreaktionen sind daher vom pH-Wert der Lösung abhängig.

Redoxreaktionen mit Kaliumpermanganat

Die Redoxreaktionen mit Kaliumpermanganat sind ein Beispiel für pH-Wert-abhängige Redoxreaktionen. In saurer Lösung geht Kaliumpermanganat in Mangan(II)-Salze über, die Oxydationszahl des Mangans ändert sich also von +7 auf +2 (Experiment 23). In basischer Lösung entstehen bei Redoxreaktionen von Kaliumpermanganat verschiedene Mangan(IV)-Verbindungen, die Oxydationszahl des Mangans verringert sich also von +7 nur auf +4. Aber nicht nur der Übergang in eine bestimmte Oxydationszahl wird vom pH-Wert beeinflusst, sondern auch die Stärke des Oxydationsmittels. In stark saurer Lösung ist Kaliumpermanganat ein stärkeres Oxydationsmittel als in schwach saurer Lösung. Bei der Reduktion von Kaliumpermanganat in saurer Lösung ändert nur das Mangan die Oxydationszahl:



Die geschweifte Klammer soll andeuten, daß die Oxid-Ionen nur eine Zwischenstufe der Reaktion darstellen; denn Oxid-Ionen sind in Wasser nicht nachweisbar. Durch Säuren wird aber die Ablösung der Oxid-Ionen aus den Permanganat-Ionen begünstigt.



▼ **23 Vorsicht!** Zu einer sehr stark verdünnten und mit wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Kaliumpermanganatlösung wird frisch bereitete Eisen(II)-sulfatlösung getropft.

▼ **24 Vorsicht!** Eine stark verdünnte und mit wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Kaliumpermanganatlösung wird tropfenweise mit Kaliumjodidlösung bis zum Verschwinden der Permanganatfärbung versetzt. Man unterschichtet mit Tetrachlormethan und mischt kräftig mit einem Rührstäbchen.

▼ **25 Vorsicht!** Eine verdünnte, mit wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Kaliumdichromatlösung wird tropfenweise mit Kaliumjodidlösung versetzt, mit Tetrachlormethan unterschichtet und mit einem Rührstäbchen kräftig gemischt.

Deshalb wirkt Kaliumpermanganat um so stärker oxydierend, je kleiner der pH-Wert der Lösung ist.

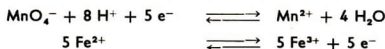
Für die Reduktion des Kaliumpermanganats ergibt sich folgende Gleichung des korrespondierenden Redoxpaares.



Aus den Gleichungen für die korrespondierenden Redoxpaare kann die Reaktionsgleichung in Ionenschreibweise für die Redoxreaktion abgeleitet werden.



Die Stoffmengen der beiden korrespondierenden Redoxpaare müssen aufeinander abgestimmt sein.



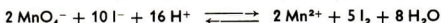
Diese beiden Gleichungen können miteinander kombiniert werden.



Je höher die Konzentration der Wasserstoff-Ionen in der Lösung ist, um so vollständiger werden die vorhandenen Eisen(II)-Ionen zu Eisen(III)-Ionen oxydiert. Die Reaktion ist also stark vom pH-Wert abhängig. ②

Zur quantitativen Bestimmung von Eisen(II)-Ionen wird so lange Kaliumpermanganatlösung zutropft, bis die violette Farbe der Lösung nicht mehr verschwindet.

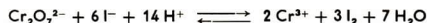
Kaliumpermanganat wirkt auch gegenüber Kaliumjodid in saurer Lösung als Oxydationsmittel (Experiment 24). Für die Redoxreaktion gilt folgende Reaktionsgleichung:



Aus dieser Reaktionsgleichung können die Gleichungen für die korrespondierenden Redoxpaare abgeleitet werden.

Redoxreaktionen mit Kaliumdichromat

Ebenso wie Kaliumpermanganat ist Kaliumdichromat ein starkes Oxydationsmittel, dessen Oxydationsvermögen vom pH-Wert der Lösung mitbestimmt wird. Als Maßlösung in der quantitativen Analyse wird es deshalb meist unter stark sauren Bedingungen eingesetzt. Die Reaktion nach Experiment 25 verläuft entsprechend folgender Gleichung:



Die in saurer Lösung vorliegenden Dichromat-Ionen werden von Reduktionsmitteln zu Chrom(III)-Ionen reduziert, die die Lösung grün oder auch violett färben. Das gebildete Jod kann mit Tetrachlormethan aus dem Reaktionsgemisch extrahiert werden. ③ ④

① Stellen Sie die Gleichungen für die korrespondierenden Redoxpaare bei der Oxydation von Stickstoffmonoxid durch Sauerstoff zu Stickstoffdioxid auf!

② Legen Sie sich eine tabellarische Übersicht über die Nebengruppenelemente Eisen, Mangan und Chrom an und ergänzen Sie sie fortlaufend:

Element	Eisen
Ion	Fe^{2+}
Farbe der wäßrigen Lösung	hellgrün
Formeln wichtiger Verbindungen	FeCl_2 FeSO_4
Wichtigste Redox-eigenschaft	Redm

③ Entwickeln Sie die gesamte Reaktionsgleichung in Ionenschreibweise für die Oxydation von Jodid-Ionen zu Jodmolekülen mit Permanganat-Ionen in saurer Lösung!

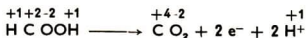
④ Wie lauten die korrespondierenden Redoxpaare zu Experiment 25? Stellen Sie mit Hilfe der Oxydationszahlen die Gleichungen der korrespondierenden Redoxpaare auf!

▼ 26 Vorsicht! Mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Kaliumpermanganatlösung wird mit Methansäure versetzt. Das sich über der Flüssigkeit sammelnde Gas wird mit einem trockenen Halbmikro-Tropfer abgesaugt und in klare Bariumhydroxidlösung gedrückt.

Redoxreaktionen mit Methansäure

Viele organische Verbindungen besitzen reduzierende Eigenschaften, besonders die Alkanole und Alkanale. Alkanole werden zu Alkanalen und diese zu Karbonsäuren oxidiert. Die Methansäure, der einfachste Vertreter der homologen Reihe der Alkansäuren, wird leicht zum Kohlendioxid oxidiert (Experiment 26).

Für die Oxydation der Methansäure ergibt sich folgende Gleichung des korrespondierenden Redoxpaares:



Auch für diese Reaktion liegt eine Abhängigkeit vom pH-Wert vor. In schwach saurer Lösung läuft die Reaktion leichter ab als in stark saurer Lösung. Das Reaktionsprodukt ist nachweisbar, weil das entstehende Kohlendioxid eine höhere Dichte als Luft besitzt und sich im Reagenzglas über dem Reaktionsgemisch anreichert. Es kann daher abgesaugt und mit einer Bariumhydroxidlösung als weiße Fällung nachgewiesen werden. ① ②

► **Der Ablauf einer Redoxreaktion wird häufig vom pH-Wert der Lösung beeinflusst. Permanganat- und Dichromat-Ionen sind in saurer Lösung starke Oxydationsmittel.**

① Entwickeln Sie die Reaktionsgleichung in Ionenschreibweise zu Experiment 26?

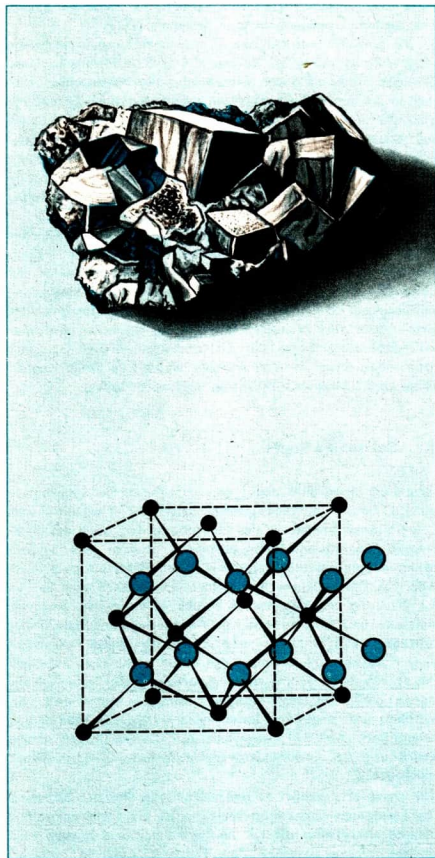
② a) Für die Redoxreaktion von Kaliumpermanganat mit Eisen(II)-sulfat (/ Experiment 23, S. 44) ist die Reaktionsgleichung in Ionenschreibweise angegeben (/ S. 45). Entwickeln Sie die Substanzgleichung aus der Reaktionsgleichung in Ionenschreibweise!

b) Welche Masse Kaliumpermanganat und welche Masse 96%ige Schwefelsäure werden zur Oxydation von 10 g wasserfreiem Eisen(II)-sulfat benötigt?

17 Wiederholung und Übung

- Ermitteln Sie die Oxydationszahlen der in folgenden Stoffen enthaltenen Elemente: Natriumsulfid, Aluminiumchlorid, Zinksulfat, Eisen(III)-phosphat!
- Erklären Sie, warum Chromate und Permanganate als starke Oxydationsmittel wirken, dagegen Eisen(II)-Salze, Kupfer(I)-Salze oder Zink Reduktionsmittel sind!
- Welche vorherrschenden Redox Eigenschaften erwarten Sie von Chrom(II)-Verbindungen und Mangan(IV)-Verbindungen? Begründen Sie Ihre Vermutung!
- Entwickeln Sie die Reaktionsgleichung in Ionenschreibweise für die Reaktion von Kaliumpermanganat in saurer Lösung mit Natriumchlorid! Bei dieser Reaktion entsteht Chlor.

Chemische Bindungen — Komplexverbindungen



Stoffe bestehen aus einer großen Anzahl von Teilchen (Atomen, Molekülen, Ionen), die je nach dem Aggregatzustand der Stoffe verschieden stark miteinander in Wechselwirkung stehen. Im festen Zustand sind die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen der Stoffe am größten. Hier hat jedes Teilchen einen festen Platz und ist von anderen Teilchen umgeben. Viele feste Stoffe haben daher eine regelmäßige geometrische Form, sie bilden Kristalle aus.

Flußspat (Kalziumfluorid), ein Rohstoff für die Herstellung von Fluorwasserstoffsäure, besteht zum Beispiel aus kubisch geformten Kristallen mit einer Kantenlänge bis zu 20 cm. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines solchen kristallinen Stoffes werden im wesentlichen durch die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen bestimmt. Eine besondere Form der Wechselwirkung ist die Wasserstoffbrückenbindung.

In vielen Stoffen sind die Kristalle auch komplizierter aufgebaut. Zu ihnen gehören die Komplexverbindungen. Sie haben eine große Bedeutung bei der Steuerung von Lebensprozessen, in der analytischen Chemie und in der Industrie. Die Bindungsverhältnisse in den Komplexverbindungen lassen sich mit Hilfe der Kenntnisse über die Atombindung und die Ionenbeziehung beschreiben.

Chemische Bindung, Struktur und Eigenschaften der Stoffe

Bei der Wechselwirkung zwischen den Atomen und Ionen können drei Bindungsarten auftreten:

Atombindung — Ionenbeziehung — Metallbindung

Diese drei Bindungsarten sind Grenzfälle, zwischen denen verschiedene Übergangsformen bestehen. ① ② ③

Die Bindungsart zwischen den Atomen beziehungsweise Ionen hängt vom Atombau ab. So sind die Stickstoffatome im gasförmigen Stickstoff durch Atombindungen miteinander verbunden. Im festen Diamant treten zwischen den Atomen ebenfalls Atombindungen auf. Im festen Zustand haben Stickstoff und Diamant aber unterschiedliche physikalische Eigenschaften. Deshalb muß bei einer Erklärung der physikalischen Eigenschaften der festen Stoffe die räumliche Anordnung der Bausteine der Stoffe, die Kristallstruktur der Stoffe, berücksichtigt werden.

Die Art der chemischen Bindung zwischen den Atomen beziehungsweise Ionen und die Wechselwirkungen der Atome, Moleküle und Ionen untereinander bedingen die Struktur der Stoffe. Die physikalischen Eigenschaften der festen Stoffe, wie Leitfähigkeit, Löslichkeit, Härte, Schmelztemperatur und Verformbarkeit, sind in erster Linie von der Kristallstruktur der Stoffe abhängig. Nach der Struktur können vier Gruppen von Stoffen unterschieden werden: salzartige Stoffe, metallische Stoffe, Molekülsubstanzen, polymere Stoffe.

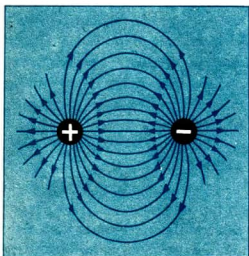


Abb. 13 Schematische Darstellung der Anziehungskräfte zwischen einem positiven und einem negativen Ion mit gleichgroßen Ladungen

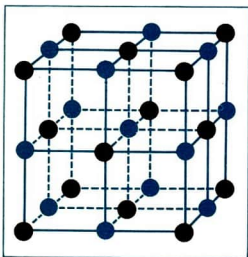


Abb. 14 Ionenraster des Natriumchlorids

Ladungsschwerpunkte der Chlorid-Ionen: schwarz

Ladungsschwerpunkte der Natrium-Ionen: blau

18 Salzartige Stoffe

Salzartige Stoffe sind aus Ionen aufgebaut. Bei der Annäherung zweier entgegengesetzt geladener Natrium- und Chlorid-Ionen bleiben in der Umgebung der Ionen die elektrischen Anziehungskräfte bestehen, obwohl das System zweier entgegengesetzt geladener Ionen elektrisch neutral ist (Abb. 13). Die Natrium- und Chlorid-Ionen stehen auf Grund der Wirkung des elektrischen Feldes im Raum mit weiteren Natrium- und Chlorid-Ionen in Wechselwirkung. Die dabei auftretenden Anziehungs- und Abstoßungskräfte führen zu einer räumlichen Anordnung der Ionen im Kristall. Eine solche regelmäßige geometrische Anordnung von Ionen ist ein Ionenkristall. Die regelmäßige räumliche Anordnung von positiven und negativen Ionen wird durch das Modell des Ionenrasters (Abb. 14) dargestellt. Aus diesem Modell ist die Anordnung der Ladungsschwerpunkte der Ionen im Raum ersichtlich.

Natriumchlorid gehört zu den salzartigen Stoffen. Zwischen den Elementen Chlor und Natrium ist die Elektronegativitätsdifferenz größer als 1,7. Im Natriumchlorid besteht also Ionenbeziehung zwischen den Teilchen. Auch in anderen

Stoffen liegt Ionenbeziehung vor. So beträgt die Elektro-negativitätsdifferenz im Kalziumoxid zwischen Kalzium und Sauerstoff 2,5. Die Kalzium- und die Oxid-Ionen sind im festen Kalziumoxid ebenfalls in einem Ionengitter angeordnet. Auf Grund der räumlichen Anordnung der Ionen im festen Zustand haben neben solchen Stoffen, wie Lithiumchlorid, Natriumchlorid und Natriumbromid, auch die Oxide Magnesiumoxid und Kalziumoxid, sowie die Hydroxide, wie Natriumhydroxid und Kalziumhydroxid, Eigenschaften der salzartigen Stoffe. ④

► **Salzartige Stoffe bestehen im festen Aggregatzustand aus Ionenkristallen. Die Ionenkristalle sind aus entgegengesetzt elektrisch geladenen Ionen aufgebaut. Diese Ionen werden im Ionenkristall durch elektrische Kräfte zusammengehalten. Die räumliche Anordnung der Ionen geht aus dem Ionengitter hervor.**

Die Ionenkristalle sind hart, spröde und nicht verformbar. Sie leiten den elektrischen Strom nicht. Die elektrischen Anziehungskräfte im Ionenkristall bedingen die hohen Schmelztemperaturen der salzartigen Stoffe (Tab. 6). ⑤

Tabelle 6 Schmelz- und Siedetemperaturen einiger salzartiger Stoffe

Salzartiger Stoff	Schmelztemperatur ϑ_s in °C	Siedetemperatur ϑ_v in °C
Lithiumchlorid LiCl	610	1 350
Natriumchlorid NaCl	800	1 465
Natriumbromid NaBr	747	1 390
Natriumjodid NaI	660	1 300
Kalziumoxid CaO	2 572	2 850

Bei genügend hohen Temperaturen werden die elektrischen Anziehungskräfte in salzartigen Stoffen durch die kinetische Energie der Ionen überwunden. Der Ionenkristall schmilzt. In der Schmelze befinden sich dann frei bewegliche Ionen, die Schmelze leitet deshalb den elektrischen Strom (Experiment 27). Schmelzen salzartiger Stoffe haben wegen der bestehenden Anziehungskräfte zwischen den geladenen Teilchen hohe Siedetemperaturen. Im gasförmigen Aggregatzustand werden diese Kräfte überwunden. Bei höheren Temperaturen liegen freie Ionen vor.

Die meisten salzartigen Stoffe lösen sich in Wasser. Durch Wechselwirkung der Ionen im Ionenkristall mit den Dipolmolekülen des Wassers entstehen frei bewegliche Ionen, die von Wassermolekülen umgeben sind. ⑥

► **Ionenkristalle zerfallen beim Auflösen im Wasser oder beim Erhitzen. Die Lösungen beziehungsweise Schmelzen enthalten frei bewegliche Ionen und leiten deshalb den elektrischen Strom.**

▼ 27 In einem Glühschiffchen ist Kaliumnitrat zu schmelzen.

Überprüfen Sie die elektrische Leitfähigkeit in der Schmelze und nach dem Abkühlen der Schmelze!

① Geben Sie die Elektronenschreibweise an

a) für die chemische Bindung zwischen zwei Bromatomen,
b) für die chemische Bindung zwischen einem Wasserstoff- und einem Bromatom!

② Erläutern Sie an einem Beispiel
a) die Atombindung,
b) die Ionenbeziehung,
c) die Metallbindung!

③ Bestimmen Sie die Bindungsart zwischen den Teilchen in folgenden Stoffen:

a) Kaliumchlorid, b) Kohlendioxid,
c) Sauerstoff, d) Wasser, e) Lithium!
Begründen Sie Ihre Aussagen!

④ Weshalb können die folgenden Stoffe den salzartigen Stoffen zugeordnet werden:

a) Natriumfluorid, b) Lithiumchlorid,
c) Kalziumfluorid, d) Magnesiumoxid?

⑤ Erklären Sie, weshalb Ionenkristalle den elektrischen Strom nicht leiten?

⑥ Stellen Sie für die Dissoziation des Lithiumfluorids, des Natriumnitrats und des Kalziumchlorids die Dissoziationsgleichungen auf!

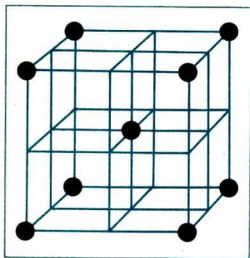


Abb. 15 Metallgitter des Natriums
schwarz: Schwerpunkte der Natrium-
atome

19 Metallische Stoffe

Die meisten chemischen Elemente bilden metallische Stoffe, die sich durch gemeinsame Eigenschaften, wie gute elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit, metallischen Glanz und plastische Verformbarkeit auszeichnen. Zu den metallischen Stoffen gehören neben den Metallen auch Legierungen wie zum Beispiel Messing.

Metallische Stoffe bilden solche Elemente, die niedrige Elektronegativitätswerte haben. Bei der Kombination zweier Natriumatome ergibt sich nur dann eine stabile Elektronenkonfiguration wie in den Edelgasatomen, wenn die Valenzelektronen von den Natriumatomen abgegeben und die so entstandenen Natrium-Ionen durch die beiden Elektronen zusammengehalten werden. Diese Art der chemischen Bindung wird Metallbindung genannt.

► **Die Metallbindung beruht auf der elektrischen Anziehung zwischen Metall-Ionen und frei beweglichen Elektronen.**

Die elektrische Anziehung zwischen Metall-Ionen und Elektronen ist nicht nur auf zwei Metall-Ionen beschränkt, sondern führt zur Ausbildung eines Metallkristalls. Der Raum zwischen den Metall-Ionen wird durch die Valenzelektronen wie von einem Gas ausgefüllt. Dieses Modell über den Aufbau der Metallkristalle stellt einen Grenzzustand dar. Es gibt auch eine andere Modellvorstellung, nach der zwischenzeitlich die frei beweglichen Elektronen mit den vorhandenen Metall-Ionen zu Metallatomen zusammentreten, diese aber sofort in Metall-Ionen und frei bewegliche Elektronen zerfallen. Nach diesem Modell besteht ein Metallkristall aus Metallatomen, Metall-Ionen und frei beweglichen Elektronen. Mit diesem Modell können die experimentell gefundenen Abstände zwischen den Teilchen im Metallkristall erklärt werden.

Die Anordnung der Metallatome im Metallkristall wird durch das Modell des Metallgitters dargestellt. Im Metallgitter des Natriums (Abb. 15) ist ein Natriumatom von acht Natriumatomen umgeben.

► **Metallische Stoffe bestehen im festen Aggregatzustand aus Metallkristallen. Die Metallkristalle sind aus Metallatomen, Metall-Ionen und frei beweglichen Elektronen aufgebaut. Die räumliche Anordnung der Metallatome geht aus dem Metallgitter hervor.**

Der metallische Glanz, die elektrische Leitfähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit sowie die hohen Siedetemperaturen der metallischen Stoffe lassen sich mit diesen Modellvorstellungen erklären. Die frei beweglichen Elektronen im Metallgitter bewirken die hohe elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit sowie den metallischen Glanz.

① ②

① Erklären Sie die gute elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit der Metalle!

② Erklären Sie, weshalb aus einer glühenden Metallkatode in einer Elektronenröhre Elektronen emittiert werden können!

③ Vergleichen Sie die Siedetemperatur des Kaliums mit der Siedetemperatur des Nickels! Erklären Sie mit Hilfe Ihrer Kenntnisse über die Struktur der metallischen Stoffe und den Atombau der betreffenden Elemente die unterschiedlichen Siedetemperaturen!

Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes bewegen sich die freien Elektronen in den metallischen Stoffen zur Kathode, die Metall-Ionen verändern dagegen ihre Gitterplätze nicht. Die elektrische Leitfähigkeit der metallischen Stoffe hängt von der Anzahl der freien Elektronen und vom Aufbau des Metallgitters ab. Die Übertragung von Wärmeenergie erfolgt durch Stöße der freien Elektronen auf die Metall-Ionen im Metallgitter. Zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit besteht direkte Proportionalität.

Das glänzende Aussehen der metallischen Stoffe wird durch die hohe Lichtreflexion in einem weiten Spektralbereich bedingt. Die frei beweglichen Elektronen in den metallischen Stoffen wirken wie freie geladene Teilchen. Sie nehmen die Energie des Lichtes beliebiger Frequenz auf und geben sie beim Zusammenstoß mit anderen Teilchen wieder ab. Diese Vorgänge finden an der Oberfläche beziehungsweise unmittelbar unterhalb der Oberfläche der metallischen Stoffe statt, so daß der größte Teil des Lichtes reflektiert wird. Die Energie des kurzwelligen Lichtes dringt tiefer in den metallischen Stoff ein und wird zum Teil absorbiert. Bei Kupfer und Gold erfolgt die Absorption schon bei der Wellenlänge des grünen Lichtes. Die Mischfarbe des reflektierten Lichtes läßt diese Metalle farbig erscheinen. Bei den meisten metallischen Stoffen wird der gesamte Spektralbereich des sichtbaren Lichtes reflektiert, sie sind deshalb nicht farbig.

Die Verformbarkeit metallischer Stoffe läßt sich mit den Vorstellungen über den Aufbau der Metallgitter erklären. Im Metallgitter sind die Gitterpunkte im Unterschied zum Ionen-gitter durch gleichartige Ionen besetzt. Die einzelnen Gitterebenen können daher leicht gegeneinander verschoben werden, da die Ionen stets wieder in die gleiche Umgebung treten (Abb. 16). Der Einbau von Fremdatomen in das Metallgitter beeinträchtigt das Gleiten der Gitterebenen wesentlich. So ist reines Eisen weich und seine Festigkeit gering. Erst Kohlenstoffatome im Metallgitter des Eisens ergeben einen festen Werkstoff — den Stahl. Die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Festigkeit von metallischen Stoffen führte zur Entwicklung von hochfestem Baustahl mit einer Festigkeit über $600 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$ und ermöglicht heute Stahlkonstruktionen in Leichtbauweise.

Beim Verdampfen der metallischen Stoffe verändern sich deren Eigenschaften, denn Metalldämpfe bestehen aus Atomen und Molekülen. So enthält Natriumdampf Natriumatome und Na_2 -Moleküle. Im flüssigen Aggregatzustand erfordert die Überwindung der elektrischen Kräfte zwischen Metall-Ionen und Elektronen einen hohen Energieaufwand, deshalb haben alle metallischen Stoffe relativ hohe Siedetemperaturen (Tab. 7). Die Metallbindungen, an denen zusätzlich d -Elektronen beteiligt sind, haben eine höhere Festigkeit als Metallbindungen mit s - und p -Elektronen.

Die Schmelztemperaturen von Eisen und Kupfer sind folglich höher als die des Natriums. ③

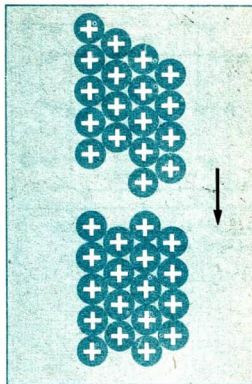


Abb. 16 Verschiebung der Gitterebenen gegeneinander im Metallgitter oben: vor der Krafteinwirkung unten: nach der Krafteinwirkung

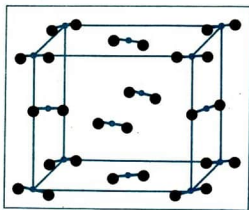


Abb. 17 Molekülgitter des Jods
schwarz: Jodmoleküle

Tabelle 7 Physikalische Eigenschaften einiger metallischer Stoffe

Metallischer Stoff	Natrium	Eisen	Kupfer
Schmelztemperatur θ_s in °C	98	1 537	1 083
Siedetemperatur θ_v in °C	883	2 730	2 595
Farbe	silberglänzend	silberweiß	rotbraun
Dichte ρ in $g \cdot cm^{-3}$	0,97	7,86	8,92

20 Molekülsubstanzen

Molekülsubstanzen sind Stoffe, die aus Molekülen aufgebaut sind. Zwischen den Atomen jedes einzelnen Moleküls bestehen Atombindungen. Darüber hinaus treten zwischen den Molekülen schwache Anziehungskräfte auf, die mit steigender Masse des Moleküls zunehmen. Diese schwachen Anziehungskräfte werden von der Waalsche Kräfte genannt. Sie bewirken, daß Molekülsubstanzen im festen Aggregatzustand Molekülkristalle ausbilden, die sich mit dem Modell des Molekülgitters darstellen lassen (Abb. 17).

► **Molekülsubstanzen bestehen im festen Aggregatzustand aus Molekülkristallen. Die Molekülkristalle sind aus Molekülen aufgebaut. Die Moleküle werden durch schwache zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten. Die räumliche Anordnung der Moleküle geht aus dem Molekülgitter hervor.**

Wegen der schwachen zwischenmolekularen Kräfte sind die Molekülkristalle nicht sehr fest und haben niedrige Schmelztemperaturen. Manche Molekülsubstanzen, wie Jod, sublimieren beim Erhitzen (Experiment 28). Auch im flüssigen Aggregatzustand bestehen in den Molekülsubstanzen zwischen den Molekülen schwache Anziehungskräfte. Molekülsubstanzen haben niedrige Siedetemperaturen und lassen sich leicht in den gasförmigen Aggregatzustand überführen (Tab. 8). ①

Tabelle 8 Siedetemperaturen einiger Molekülsubstanzen

Molekülsubstanzen	Siedetemperatur in °C	Molekülsubstanzen	Siedetemperatur in °C
Fluor	-188	Methan	-164
Chlor	-34	Äthan	-89
Brom	+59	Propan	-42
Jod	+185	Butan	-0,5
		Pentan	+36

▼ 28 Fein verteiltes Jod wird in einen Becher gebracht, mit einer wassergefüllten Abdampfschale bedeckt und erwärmt.

① Worauf sind die unterschiedlichen Siedetemperaturen von Natriumchlorid, Brom und Eisen zurückzuführen?

② Beschreiben Sie die chemische Bindung im Kohlendioxidmolekül! Welche räumliche Anordnung der Atome erwarten Sie im Kohlendioxidmolekül, wenn kein Dipol vorliegt? Begründen Sie Ihre Erwartung!

③ Erläutern Sie die Dipoleigenschaften von Wasser und Ammoniak!

④ Schätzen Sie mit Hilfe der Elektronegativitätswerte der Elemente die Bindungsart in den Chlorverbindungen der Elemente der 3. Periode im Periodensystem ab! Ordnen Sie die Substanzen den entsprechenden Stoffgruppen zu!

Die Anzahl der Molekülsubstanzen ist sehr groß. Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod gehören zu den Molekülsubstanzen. In den Molekülen dieser Molekülsubstanzen liegen zwischen den Atomen reine Atombindungen vor. Auch Kohlendioxid und Benzen sind Molekülsubstanzen (Abb. 18). ②

In den Molekülen mancher Molekülsubstanzen liegen zwischen den Atomen polare Atombindungen vor. Die Moleküle sind bei einer bestimmten Anordnung Dipolmoleküle, die Stoffe polare Molekülsubstanzen. Die zwischenmolekularen Kräfte im Molekülgitter beruhen auf der Anziehung zwischen den Dipolmolekülen. Zu den polaren Molekülsubstanzen zählen Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak (Abb. 19). ③ ④

Bei einigen polaren Molekülsubstanzen, wie Chlorwasserstoff, werden die polaren Atombindungen beim Lösen der Stoffe in Wasser gespalten. Es entstehen Ionen.



Werden für die Molekülsubstanzen Wasser, Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Tellurwasserstoff die Siedetemperaturen in Abhängigkeit von der molaren Masse aufgetragen, so ist ein Ansteigen der Siedetemperaturen mit Zunahme der molaren Masse der Stoffe zu erwarten, da die zwischenmolekularen Kräfte mit der molaren Masse zunehmen. Eine ähnliche Abhängigkeit besteht auch bei den Schmelztemperaturen. Diese gesetzmäßigen Veränderungen sind aber nur bei Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Tellurwasserstoff festzustellen (Abb. 20). Wasser dagegen hat eine ungewöhnlich hohe Siede- und Schmelztemperatur. Im Gegensatz zu den analogen Stoffen Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Tellurwasserstoff liegt Wasser bei Zimmertemperatur im flüssigen Aggregatzustand vor. Im Wasser müssen daher besondere zwischenmolekulare Kräfte wirken.

Im flüssigen und festen Aggregatzustand des Wassers tritt neben der polaren Atombindung im Wassermolekül eine zusätzliche Bindung zwischen einem Wasserstoffatom des einen Wassermoleküls und dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms eines weiteren Wassermoleküls auf. Diese zusätzliche Bindung wird **Wasserstoffbrückenbindung** genannt und in chemischen Formeln als gestrichelte Linie gezeichnet.

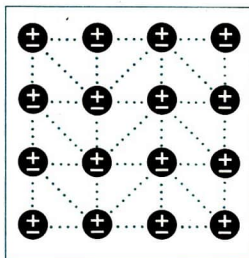
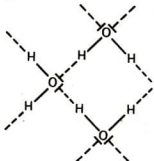


Abb. 18 Ausbildung von unpolaren Molekülsubstanzen

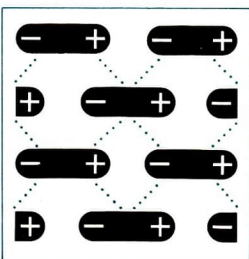


Abb. 19 Ausbildung von polaren Molekülsubstanzen

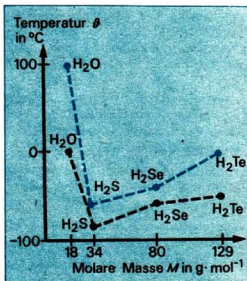
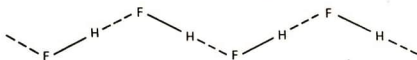


Abb. 20 Schmelztemperaturen und Siedetemperaturen der Wasserstoffverbindungen von Elementen der VI. Hauptgruppe des Periodensystems

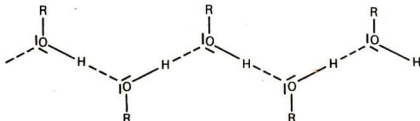
Wasserstoffbrückenbindungen sind bedeutend schwächer als Atombindungen. Wasserstoffbrückenbindungen können daher leicht gespalten werden.

- **Wasserstoffbrückenbindungen treten als chemische Bindungen zwischen Molekülen auf, wenn Wasserstoffatome an Atome von Elementen hoher Elektronegativität, wie Fluor-, Sauerstoff- oder Stickstoffatome, gebunden sind.**

Die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff lassen sich durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fluorwasserstoffmolekülen erklären. ①



Auch zwischen den Molekülen organischer Verbindungen können Wasserstoffbrückenbindungen zustande kommen, zum Beispiel bei den Alkanolen.



In biologischen Strukturen, wie in Eiweißen, treten oft Wasserstoffbrückenbindungen auf. Dadurch können natürliche makromolekulare Stoffe mit spezifischer biologischer Wirksamkeit zustande, die der Informationsübermittlung dienen können (/ S. 101).

- **Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen führt zur Verstärkung der zwischenmolekularen Anziehung in den Molekülsubstanzen und damit zur Erhöhung der Schmelz- und Siedetemperatur der Stoffe.**

① Vergleichen Sie die Siedetemperaturen von Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff miteinander!

② Erklären Sie die hohe Schmelz- und Siedetemperatur von Diamant!

③ Welche Verarbeitungsmöglichkeiten ergeben sich aus der plastischen Verformbarkeit des Polyvinylchlorids?

④ Erklären Sie die Änderung der chemischen Bindung in der Reihe der Chlorverbindungen der 3. Periode!

⑤ Nennen Sie weitere Beispiele für Übergangsformen zwischen den Stoffgruppen!

21 Polymere Stoffe

Zu den polymeren Stoffen gehören diamantartige Stoffe und makromolekulare Stoffe. In beiden Stoffgruppen liegen Atombindungen vor. Entsprechend der unterschiedlichen Ausdehnung der Moleküle im Raum sind die Eigenschaften der diamantartigen Stoffe und der makromolekularen Stoffe verschieden.

Zu den diamantartigen Stoffen gehört Diamant, eine Modifikation des Kohlenstoffs (Abb. 21). Auch Siliziumdioxid SiO_2 , Siliziumkarbid SiC und Borkarbid B_4C sind diamantartige Stoffe.

- **Diamantartige Stoffe bestehen im festen Aggregatzustand aus Atomkristallen. Die Atomkristalle sind aus Atomen aufgebaut. Zwischen den Atomen liegen Atombindungen vor. Die räumliche Anordnung der Atome geht aus dem Atomgitter hervor.**

Die Umwandlung der diamantartigen Stoffe in den flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand ist erst bei hohen Temperaturen möglich, da die stabilen Atombindungen zwischen den Atomen im Atomgitter aufgespalten werden müssen. Daher haben die diamantartigen Stoffe hohe Schmelz- und Siedetemperaturen. Siliziumkarbid wird zum Beispiel in der Technik wegen seiner Härte als Schleifmittel, wegen seiner Hitzebeständigkeit als feuerfestes Material verwendet. ②

Im Gegensatz zu den diamantartigen Stoffen haben die Makromoleküle in makromolekularen Stoffen häufig Kettenstruktur (/ S. 81). So liegen im Polyvinylchlorid PVC kettenförmige Makromoleküle vor, in denen die Kohlenstoffatome durch Atombindungen linear verbunden sind. Die kettenförmigen Makromoleküle werden durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten. Durch diese Struktur des festen Stoffes ist die plastische Verformbarkeit des Polyvinylchlorids beim Erwärmen zu erklären (/ S. 81). Die zwischenmolekularen Kräfte nehmen mit steigender Masse der Makromoleküle zu. Die physikalischen Eigenschaften von Polyvinylchlorid können daher beeinflusst werden. ③

- **Makromolekulare Stoffe bestehen häufig aus kettenförmigen Makromolekülen, die untereinander durch zwischenmolekulare Kräfte gebunden sind. Innerhalb der Makromoleküle liegen Atombindungen vor.**

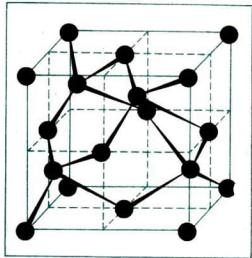


Abb. 21 Atomgitter des Diamants

22 Einteilung der Stoffe nach der Struktur

Zwischen den physikalischen Eigenschaften der festen Stoffe und der Kristallstruktur besteht ein enger Zusammenhang. Das wird bei einem Vergleich der Gittertypen bei Hauptgruppen- und Nebengruppenelementen im festen Aggregatzustand deutlich (Abb. 22, S. 56). Viele Eigenschaften der betreffenden Stoffe lassen sich aus der Kristallstruktur erklären. Auf Grund der Kristallstruktur können salzartige Stoffe, metallische Stoffe, Molekülsubstanzen und polymere Stoffe unterschieden werden (Tab. 9, S. 56). ④

Zwischen den angegebenen vier Stoffgruppen bestehen verschiedene Übergangsformen. Für den Übergang zwischen den diamantartigen Stoffen und den salzartigen Stoffen ist Aluminiumoxid ein Beispiel. Aluminiumoxid hat eine recht hohe Schmelztemperatur von 2045 °C und besteht aus viel härteren Kristallen als salzartige Stoffe. Die Schmelze von Aluminiumoxid leitet jedoch den elektrischen Strom. ⑤

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Ku														

Abb. 22 Veränderung des Gittertyps in Abhängigkeit von der Stellung der Elemente im Periodensystem

helle Färbung: Stoffe mit Metallgitter
 mittlere Färbung: Stoffe mit Molekülgitter
 dunkle Färbung: Stoffe mit Atomgitter

Tabelle 9 Vergleich von salzartigen Stoffen, metallischen Stoffen, Molekülsubstanzen und polymeren Stoffen

Stoffe	Salzartige Stoffe	Metallische Stoffe	Molekülsubstanzen	Polymere Stoffe	
				Diamantartige Stoffe	Makromolekulare Stoffe
Bausteine	Kationen und Anionen	Metallatome, Metall-Ionen Elektronen	Moleküle	Atome	Makromoleküle
Chemische Bindung	Ionenbeziehung	Metallbindung	Atombindung in den Molekülen	Atombindung	Atombindung
Wechselwirkung zwischen den Bausteinen	elektrische Anziehungskräfte	elektrische Anziehungskräfte	zwischenmolekulare Kräfte	gemeinsames Elektronenpaar	zwischenmolekulare Kräfte
Kristallgitter	Ionengitter	Metallgitter	Molekülgitter	Atomgitter	teilweise Molekülgitter
Eigenschaften	hohe Schmelz- und Siedetemperaturen nicht plastisch verformbar Nichtleiter	elektrische Leitfähigkeit Wärmeleitfähigkeit metallischer Glanz plastische Verformbarkeit	niedrige Schmelz- und Siedetemperaturen	hohe Schmelz- und Siedetemperatur große Härte	keine bestimmte Schmelztemperatur unterschiedliche plastische Verformbarkeit
Beispiele	Natriumchlorid Natriumbromid Magnesiumoxid Kalziumoxid	Natrium Zink Eisen	Wasserstoff Chlor, Jod Schwefelwasserstoff Wasser Fluorwasserstoff Chlorwasserstoff Äthanol	Diamant Siliziumdioxid Siliziumkarbid	Polyvinylchlorid

Komplexverbindungen — Bindung in Komplexen

Ein großer Teil der anorganischen Verbindungen ist aus lediglich zwei bis drei Elementen aufgebaut. Das gilt für Stoffe wie Natriumchlorid, Wasser, Schwefelsäure oder Kalziumhydroxid. Darüber hinaus gibt es aber auch komplizierter aufgebaute chemische Verbindungen wie das kristallwasserhaltige Kupfer(II)-sulfat $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Derartige Verbindungen werden als Komplexverbindungen bezeichnet. Trotz einer großen Vielfalt in der Zusammensetzung entspricht der Aufbau aller Komplexverbindungen einfachen geometrischen Gesetzmäßigkeiten. Komplexverbindungen haben große Bedeutung in Natur und Technik. Vor allem die Nebengruppenelemente bilden zahlreiche Komplexverbindungen. Auf die Eigenschaften von Komplexverbindungen ist die Wirkungsweise vieler biologischer und technischer Katalysatoren zurückzuführen. Komplexverbindungen werden vielfältig bei der Metallgewinnung, in der Petrochemie und auf dem Gebiet der analytischen Chemie genutzt.

23 Bestandteile von Komplexverbindungen

Metallsalze können mit Molekülsubstanzen (/ S. 52) beziehungsweise salzartigen Stoffen (/ S. 48) Komplexverbindungen bilden, die charakteristische Atomgruppen enthalten. So reagiert Kupfer(II)-sulfat mit Ammoniak zu einer tiefblauen Komplexverbindung der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ (Experiment 29).

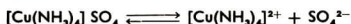
Eine Komplexverbindung entsteht auch bei der Reaktion von Aluminiumhydroxid mit überschüssiger Natriumhydroxidlösung (Experiment 30).



Diese Komplexverbindung ist im Gegensatz zum schwerlöslichen Aluminiumhydroxid in Wasser gut löslich.

In den Formeln von Komplexverbindungen werden die charakteristischen Atomgruppen als Komplex in eckigen Klammern zusammengefaßt.

Die genannten Komplexverbindungen stellen komplexe Salze dar und dissoziieren wie einfache Salze in wäßriger Lösung, wobei komplexe Kationen oder komplexe Anionen sowie die zugehörigen einfachen Anionen beziehungsweise Kationen entstehen:



Neben den salzartigen Komplexverbindungen gibt es auch Komplexverbindungen, die zu den Molekülsubstanzen gehören, wie Chlorophyll (/ S. 67).

▼ 29 Kupfer(II)-sulfatlösung wird mit verdünnter Ammoniaklösung versetzt.

▼ 30 Aluminiumsalzlösung ist tropfenweise mit konzentrierter Natriumhydroxidlösung zu versetzen. Es fällt ein Niederschlag aus. Dann wird Natriumhydroxidlösung im Überschuß zugefügt.

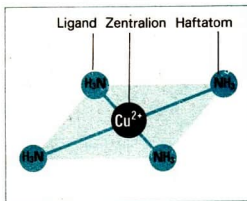
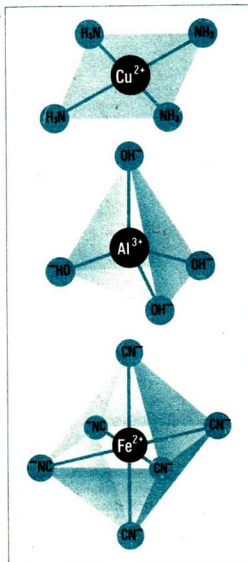


Abb. 23 Bindung der Liganden an das Zentralion

Abb. 24 Räumlicher Aufbau der komplexen Ionen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{3-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Ein Komplex besteht aus dem Zentralatom beziehungsweise Zentralion und den Liganden. Die Mehrzahl der nachfolgenden Komplexverbindungen enthält Zentralionen. Bei einigen Komplexverbindungen, wie $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, treten Zentralatome auf. Die Liganden sind entweder Ionen (z. B. Hydroxid-Ionen) oder Moleküle meist mit Dipolwirkung (z. B. Wasser- oder Ammoniakmoleküle). Im Ergebnis des Ladungsausgleichs zwischen dem Zentralion und den Liganden liegt der gebildete Komplex als komplexes Kation, komplexes Anion oder als komplexes Molekül vor (Tab. 10).

① ② ③

Tabelle 10 Komplexe Kationen, komplexe Anionen und komplexe Moleküle

Komplexe Kationen	Komplexe Anionen	Komplexe Moleküle
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

Bei den komplexen Molekülen sind vor allem solche mit organischen Liganden von Bedeutung (/ Abb. 25, S. 59).

► Die Ladung eines Komplexes ergibt sich als Summe der Ladungen aller im Komplex enthaltenen Ionen.

Die Bindung der Liganden an das Zentralion erfolgt durch geeignete Haftatome (Abb. 23). Dafür kommen hauptsächlich Atome von Nichtmetallen in Betracht. Häufig ist das Haftatom Bestandteil eines Moleküls (z. B. Ammoniak-, Äthylen-diaminmoleküls) oder zusammengesetzten Ions (z. B. Thiozyanat-Ions, Zyanid-Ions), aber auch einfache Ionen (z. B. Halogenid-Ionen) bilden beständige Komplexe.

Die Anzahl der Haftatome in den Liganden, mit denen das Zentralion verbunden ist, wird als **Koordinationszahl** bezeichnet. Die Koordinationszahl ist vom Größenverhältnis zwischen Zentralion und Liganden sowie von der Elektronenanzahl des Zentralions abhängig. Viele Zentralionen haben unterschiedliche Koordinationszahlen. Besonders häufig sind gerade Koordinationszahlen, vor allem 6 und 4 (Tab. 11).

Tabelle 11 Koordinationszahlen in Komplexen

Zentralionen	Koordinationszahlen
Kupfer(II)-Ionen	4, 6
Aluminium-Ionen	4, 6
Silber-Ionen	2
Eisen(III)-Ionen	4, 6

Im Komplex nehmen die Liganden eine symmetrische Anordnung um das Zentralion ein. Komplexe mit der Koordinationszahl 6 des Zentralions haben meist einen oktaedrischen Aufbau, während bei der Koordinationszahl 4 sowohl eine tetraedrische als auch eine quadratische Anordnung möglich ist (Abb. 24).

► **Komplexe bestehen aus Zentralatomen beziehungsweise Zentralionen und Liganden. Aus der Koordinationszahl in Komplexen ist ersichtlich, wieviel Haftatome in den Liganden an das Zentralatom beziehungsweise Zentralion gebunden sind.**

Viele, meist organische Liganden enthalten mehrere Haftatome in günstiger Stellung und greifen deshalb bei der Komplexbildung mehrfach am Zentralion an. Dabei entstehen ringförmige Verbindungen, in denen der Ligand das Zentralion zangenartig umschließt (Abb. 25). Besonders stabil sind

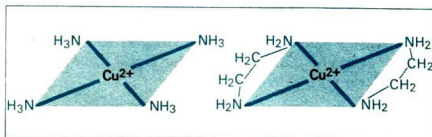


Abb. 25 Kupfer(II)-Komplex mit Liganden, die ein oder zwei Haftatome enthalten

fünf- und sechsgliedrige Ringe. Komplexverbindungen mit derartigen Liganden kommen im Chlorophyll und im Hämoglobin vor (/ S. 67).

Die Theorie über den Aufbau der Komplexverbindungen wurde 1893 von Alfred Werner entwickelt. Sie ist in ihren Grundzügen auch gegenwärtig noch gültig.

24 Benennung von Komplexverbindungen

Der Name eines Komplexes setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen:

— Anzahl der Liganden

Die Anzahl der Liganden wird durch griechische Zahlwörter (di, tri, tetra, penta, hexa) ausgedrückt.

— Namen der Liganden

Die Namen der Liganden folgen in alphabetischer Reihenfolge. Anionische Liganden erhalten die Endung -o.

Formel	Name	Formel	Name
F ⁻	fluoro	Cl ⁻	chloro
CN ⁻	zyano	SCN ⁻	thiozyanato
OH ⁻	hydroxo	S ₂ O ₃ ²⁻	thiosulfato

① Welche Formel haben die komplexen Ionen, die beim Versetzen von Eisen(III)-Salzlösung mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure entstehen, wenn die Koordinationszahl des Eisens dabei 4 beträgt?

② Ermitteln Sie die Ladung der aus Silber-Ionen und Ammoniak entstehenden komplexen Ionen!

③ Welche Ladung haben die komplexen Ionen, die aus Eisen(III)-Ionen, Thiozyanat-Ionen SCN⁻ und Wassermolekülen im Verhältnis 1:1:5 entstehen?

Neutralliganden haben keine festgelegte Endung. Einige Liganden erhalten besondere Bezeichnungen: H_2O aqua, NH_3 ammin.

— Name des Zentralatoms oder Zentralions

Bei Neutralkomplexen und bei komplexen Kationen wird der Name des Zentralatoms beziehungsweise des Zentralions unverändert angegeben. Bei komplexen Anionen dient dazu der Stamm des lateinischen Namens des Elements, der außerdem noch die Endung -at erhält.

— Oxydationszahl des Zentralions

Die Angabe der Oxydationszahl des Zentralions ist nur dann notwendig, wenn das Zentralion in mehreren Oxydationszahlen vorkommen kann. Die Oxydationszahl ist dann durch eine römische Ziffer in Klammern anzugeben.

Die Namen salzartiger Komplexverbindungen setzen sich aus dem Namen der beteiligten komplexen Ionen und der zugehörigen Kationen oder Anionen zusammen, wobei wie bei den einfachen Salzen zuerst die Kationen, dann die Anionen genannt werden. Zur besseren Übersichtlichkeit sind gelegentlich unterschiedliche Bestandteile von Komplexverbindungen durch Bindestriche oder runde Klammern getrennt. ① ② ③ ④

Komplexverbindungen mit komplexem Kation: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

Komplexes Kation				Anion
Anzahl der Liganden	Name des Liganden	Name des Zentralions	Oxydationszahl des Zentralions	Name des Anions
Tetra	ammin	kupfer	(II)-	sulfat
Tetr(a)amminkupfer(II)-sulfat				

Kation	Komplexes Anion			
Name des Kations	Anzahl der Liganden	Name des Liganden	Kennzeichnung des Zentralions	Oxydationszahl des Zentralions
Natrium	tetra	hydroxo	aluminat	(III)
Natrium-tetrahydroxoaluminat(III)				

Komplexverbindung mit komplexem Anion: $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$

25 Chemische Bindung in Komplexen

Die chemischen Bindungen zwischen den Teilchen in Komplexen sind sehr vielfältig. Sie können aus Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Ionen oder zwischen Ionen und Dipolmolekülen bestehen oder aber Atombindungen darstellen. Da häufig Ionenbeziehungen und Atombindungen nebeneinander vorliegen, ist eine Beschreibung der chemischen Bindung in Komplexen nach unterschiedlichen Modellen möglich. Dabei wird von Vorstellungen über die Ionenbeziehung und die Atombindung in einfachen Verbindungen ausgegangen. ③

Beschreibung der chemischen Bindung in Komplexen durch elektrostatische Wechselwirkungen

Jedes geladene Teilchen ist der Ausgangspunkt eines elektrischen Feldes, das sich nach allen Richtungen des Raumes erstreckt. Daher sind alle Ionen in der Lage, entgegengesetzt geladene Ionen oder Dipolmoleküle anzuziehen. Meist finden an den Zentralionen mehr ionische Liganden Platz als zum Ausgleich der Ladung der Zentralionen erforderlich sind. Die Koordinationszahl der entstandenen Komplexe ergibt sich aus dem Größenverhältnis von Zentralionen und Liganden, den gegenseitigen Anziehungskräften sowie den Abstoßungskräften zwischen den Liganden und ihrer Größe. Ionische Liganden stoßen einander stärker ab als Neutralliganden, daher haben Komplexe mit Neutralliganden meist höhere Koordinationszahlen als Komplexe mit geladenen Liganden.

- Eisen(III)- und Aluminium-Ionen bilden mit Wassermolekülen die Komplexe mit der Koordinationszahl 6 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, während mit Chlorid- und Hydroxid-Ionen Verbindungen mit der Koordinationszahl 4 $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ entstehen.

Bei gleicher Ladung der Liganden hängt die Koordinationszahl im Komplex von der Größe der Liganden ab.

- Fluoro-Komplexe wie $[\text{FeF}_4]^{2-}$ haben meist eine höhere Koordinationszahl als Komplexe mit den größeren Halogenid-Ionen wie $[\text{FeBr}_4]^-$.

Im Ergebnis der Wechselwirkungen (Größenverhältnisse, Ladungen, Dipolwirkung) zwischen den Bestandteilen eines Komplexes sind die Liganden symmetrisch um das Zentralion angeordnet. Eine besonders günstige Anordnung liegt im Oktaeder und Tetraeder vor. Auf diese Weise werden auch die Koordinationszahlen 6 und 4 verständlich (Abb. 26).

Komplexe mit quadratischem Aufbau sind mit diesen Modellvorstellungen nicht zu erklären, da die tetraedrische Anordnung von 4 Liganden infolge der höheren Symmetrie gegenüber der quadratischen Anordnung bevorzugt sein sollte. ④ Für spezielle Betrachtungen der Bindungsverhältnisse in Komplexverbindungen der Nebengruppenelemente wurden diese einfachen Modellvorstellungen daher wesentlich weiterentwickelt.

- **Nach den Modellvorstellungen über die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Zentralionen und den Liganden sind die Komplexe besonders stabil, wenn die Liganden symmetrisch um die Zentralionen angeordnet sind.**

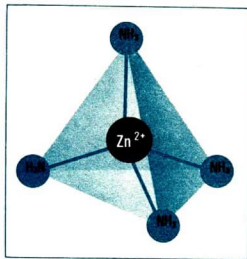
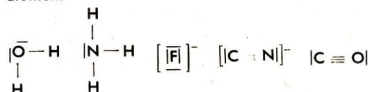


Abb. 26 Im Tetramminzink(II)-Komplex haben die Zink-Ionen die Koordinationszahl 4.

- ① Welche Formel hat Natriumdi(thiosulfato)-argentat?
- ② Geben Sie die Formel von Pentaaqua-hydroxo-aluminium(III)-Ionen an!
- ③ Wie heißen die beiden Komplexverbindungen $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?
- ④ Welchen Namen haben die komplexen Ionen $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$?
- ⑤ Erläutern Sie den Nutzen einfacher Modellvorstellungen zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Komplexen!
- ⑥ Welche Struktur ist als Folge der elektrostatischen Wechselwirkungen für den Komplex $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ zu erwarten?

Beschreibung der chemischen Bindung in Komplexen als Atombindung

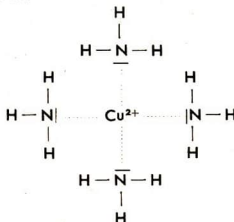
Die chemische Bindung zwischen den Bestandteilen eines Komplexes kann auch als Atombindung beschrieben werden. Die Liganden enthalten freie Elektronenpaare an den Haftatomen.



Mit den freien Elektronenpaaren greifen die Liganden an den Zentralatomen beziehungsweise Zentralionen an, so daß Atombindungen entstehen. Jedoch stammen die bindenden Elektronen hier nur von einem Atom beziehungsweise von einem Ion. Eine solche Atombindung wird als **koordinative Bindung** bezeichnet. Bei koordinativen Bindungen können Atombindungen auch zwischen Ionen vorliegen.

- Die koordinative Bindung ist eine besondere Form der Atombindung, bei der das bindende Elektronenpaar nur von einem der reagierenden Teilchen stammt.

Nach den Vorstellungen über die koordinative Bindung hat die Ladung der Liganden für die Komplexbildung nur eine untergeordnete Bedeutung; entscheidend für die chemische Bindung ist lediglich die Möglichkeit der Liganden, Elektronenpaare an die Zentralatome beziehungsweise Zentralionen abzugeben.



In vielen Fällen erreichen die Zentralatome beziehungsweise Zentralionen in den Komplexen durch Aufnahme von Elektronenpaaren der Liganden Edelgaskonfiguration. Daneben gibt es aber noch andere stabile Elektronenanordnungen, die bei der Komplexbildung angestrebt werden.

- Komplexe, in denen das Zentralatom beziehungsweise Zentralion die Elektronenkonfiguration von Edelgasatomen hat, sind besonders stabil.

Aus den Elektronenkonfigurationen der Zentralionen können auch Unterschiede in der Stabilität von Komplexen erklärt werden.

■ Die beiden Hexacyanoferrat-Ionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ haben unterschiedliche Stabilität. Die Elektronenkonfiguration der Zentralionen im Komplex ergibt sich als Summe der Elektronen des Zentralions und der abgegebenen Elektronenpaare aus den Liganden (Tab. 12). ① ② ③

Tabelle 12 Elektronenkonfiguration der Eisen-Ionen in den Komplexen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Elektronenanzahl	Eisen(II)-Ionen	Eisen(III)-Ionen
Elektronenanzahl in den Eisen-Ionen	24	23
Anzahl der freien Elektronen an den Haftatomen in 6 Zyanid-Ionen	12	12
Gesamtanzahl der Elektronen	36	35

Die Elektronenkonfiguration des Eisen(II)-Ions im Komplex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ entspricht der Edelgaskonfiguration des Kryptonatoms. Der Komplex des zweiwertigen Eisens $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ist der stabilere Komplex von beiden.

► **Nach Modellvorstellungen kann die chemische Bindung in Komplexen als Atombindung aufgefaßt werden. Die Bindung der Liganden an die Zentralatome beziehungsweise Zentralionen erfolgt durch koordinative Bindungen. Durch die Komplexbildung wird eine energetisch günstige Elektronenkonfiguration erreicht.**

26 Eigenschaften von Komplexverbindungen

Die Eigenschaften der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte bei der Komplexbildung unterscheiden sich oft deutlich voneinander. Unterschiede in Farbe und Löslichkeit zwischen Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten sind besonders gut zu beobachten. Sie stellen deutliche Hinweise für ablaufende Komplexbildungsreaktionen dar. So beruht der Nachweis für geringe Wassermengen in Äthanol oder in anderen organischen Lösungsmitteln durch Reaktion mit wasserfreiem Kupfer(II)-sulfat (S. 9) auf der Entstehung einer blauen Komplexverbindung aus Kupfer(II)-Ionen und Wassermolekülen:



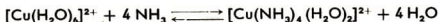
① In vielen Zink-Komplexen hat Zink die Koordinationszahl 4. Begründen Sie die Stabilität solcher Komplexe aus der Elektronenkonfiguration der Zink-Ionen am Beispiel der Komplexverbindung $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$!

② Erklären Sie den leichten Übergang des Kobalts von der Oxydationszahl +2 in die Oxydationszahl +3 bei der Komplexbildung am Beispiel der beiden Hexamminkobalt-Komplexe!

③ Welche Stabilitätsunterschiede sind aus der Elektronenkonfiguration der Molybdän-Ionen in den beiden Komplexen $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-}$ zu vermuten?

Auch an andere Metall-Ionen werden leicht Wassermoleküle angelagert, so daß in wäßriger Lösung Komplexe vorliegen, zum Beispiel $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. ①

Die Wassermoleküle in den Komplexen lassen sich leicht schrittweise durch andere Liganden verdrängen. Für die Reaktion von Kupfer(II)-Ionen mit Ammoniak in wäßriger Lösung ergibt sich so die folgende ausführliche Reaktionsgleichung:



Bei vereinfachter Schreibweise können die Wassermoleküle an den Metall-Ionen vernachlässigt werden:



Eisen(III)-Ionen bilden mit Thiozyanat-Ionen verschiedene Verbindungen von intensiv roter Farbe. Diese empfindliche Reaktion dient zum Nachweis von Eisen(III)-Ionen (Experiment 31).

Sie kann vereinfacht durch die Reaktionsgleichung



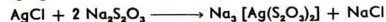
beschrieben werden. Bei Anwesenheit von Fluorid-Ionen bleibt die Farbreaktion aus, weil Fluorid-Ionen mit Eisen(III)-Ionen stabile Komplexe wie $[\text{FeF}_6]^{3-}$ bilden (Experiment 32). Fluorid-Ionen können sogar entstandenes Eisen(III)-thiozyanat wieder zersetzen (Experiment 33):



Deshalb kann der Nachweis von Eisen(III)-Ionen mit Thiozyanat-Ionen bei Anwesenheit von Fluorid-Ionen nicht durchgeführt werden.

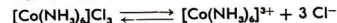
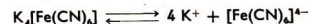
Silber-Ionen bilden mit Natriumthiosulfat eine recht stabile, gut wasserlösliche Komplexverbindung. Auf diese Weise kann das in Wasser und in Säuren schwerlösliche Silberchlorid leicht in Lösung gebracht werden (Experiment 34).

② ③



► **Bei der Komplexbildung treten meist charakteristische Veränderungen von Farbe und Löslichkeit auf.**

Wie alle chemischen Reaktionen führt auch die Komplexbildung zu einem chemischen Gleichgewicht, so daß in Lösung neben dem Komplex stets auch seine Bestandteile vorhanden sind. Ebenso dissoziieren feste Komplexverbindungen beim Auflösen wieder teilweise in ihre Bestandteile. Bei den salzartigen Komplexverbindungen sind 2 verschiedenartige Dissoziationsvorgänge zu unterscheiden. Zunächst dissoziiert die Komplexverbindung in das komplexe Ion und das zugehörige Kation oder Anion.



▼ 31 Eisen(III)-chloridlösung wird mit Ammoniumthiozyanatlösung versetzt.

▼ 32 Zu Eisen(III)-chloridlösung wird Natriumfluoridlösung gegeben. Erst danach ist mit Ammoniumthiozyanatlösung zu versetzen.

▼ 33 Eisen(III)-chloridlösung und Ammoniumthiozyanatlösung werden zur Reaktion gebracht. Anschließend ist Natriumfluoridlösung zuzugeben.

▼ 34 Aus Silbernitratlösung wird mit Natriumchloridlösung Silberchlorid ausgefällt. Das Gemisch ist dann mit Natriumthiosulfatlösung zu versetzen.

▼ 35 Eine verdünnte Eisen(III)-Salzlösung wird mit einigen Tropfen Kaliumhexazyanoferat(II)-Lösung versetzt.

▼ 36 Einige Tropfen Kaliumhexazyanoferat(II)-Lösung werden zu einer verdünnten Kupfer(II)-sulfatlösung gegeben.

Dieser Vorgang verläuft wie bei anderen Salzen nahezu vollständig. Die nachfolgende Dissoziation des komplexen Ions ist in Abhängigkeit von den Eigenschaften des vorliegenden Komplexes sehr unterschiedlich. ④ ⑤



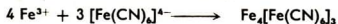
Bei stabilen Komplexen liegen die Dissoziationsprodukte nur in geringer Konzentration vor, so daß die Reaktionen der Metall-Ionen ausbleiben. Dafür treten neue Eigenschaften auf, die auf den Komplex insgesamt zurückzuführen sind.

- **Komplexe sind zu einem gewissen Anteil in ihre Bestandteile dissoziiert.**

27 Bedeutung von Komplexverbindungen

Farbreaktionen und Löslichkeitsänderungen, die mit der Komplexbildung verbunden sind, dienen häufig zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Stoffen. So wird die Reaktion mit Ammoniak zum Nachweis von Kupfer(II)-Ionen herangezogen. In vielen Fällen sind auch organische Verbindungen zum Nachweis von Metall-Ionen geeignet.

Hexacyanoferrat(II)-Ionen bilden mit Eisen(III)-Ionen einen intensiv blauen, mit Kupfer(II)-Ionen einen braunen Niederschlag (Experimente 35 und 36). Diese Reaktionen werden zum Nachweis beider Metalle genutzt.



Aus Liganden mit mehreren Haftatomen entstehen besonders stabile Metallkomplexe, die nur schwach dissoziiert sind. Die Konzentration der Metall-Ionen in Lösung sinkt durch die Komplexbildung mit diesen Liganden sprunghaft ab. Da diese Abnahme der Konzentration der Metall-Ionen durch Farbindikatoren gut zu verfolgen ist, kann aus der Menge der umgesetzten Liganden die ursprünglich vorhandene Konzentration an Metall-Ionen in der Lösung berechnet werden.

Ein komplexchemischer Vorgang ist auch das Fixieren im fotografischen Prozeß. Das Silberbromid in der lichtempfindlichen Schicht eines fotografischen Films wird beim Belichten und anschließenden Entwickeln nur teilweise unter Silberabscheidung zersetzt und bleibt zum größten Teil unverändert zurück. Es muß entfernt werden, da am Licht sonst die Fotoreaktion weiterlaufen würde. Dies geschieht durch Komplexbildung mit Thiosulfat-Ionen:



Wegen seiner Verwendung zum Fixieren (des Bildes) hat Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) auch die Bezeichnung Fixiersalz. ④

① Welche komplexen Ionen liegen in wäßrigen Lösungen von Silbernitrat und Eisen(III)-chlorid vor?

② Welche Ionen sind in einer wäßrigen Lösung der Komplexverbindung $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ vorhanden?

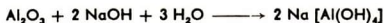
③ Eine Silbernitratlösung wird mit Ammoniaklösung versetzt. Welche Komplexe können in der Lösung vorliegen?

④ Welche Zusammensetzung ist für die Komplexverbindung zu erwarten, die bei der Reaktion von Zinksulfat und Natriumcyanid entsteht?

⑤ Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Dissoziation der Komplexverbindungen $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$ und $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$!

⑥ Welche chemischen Reaktionen treten beim fotografischen Prozeß von der Belichtung des Filmmaterials bis zum fertigen Positiv auf? Informieren Sie sich in der Literatur!

Die Eigenschaft komplexbildender Stoffe, Metallverbindungen aufzulösen, wird in der Technik zum Aufschluß von Erzen und Mineralien genutzt. Grundlage der Aluminiumproduktion ist zum Beispiel die folgende Reaktion:

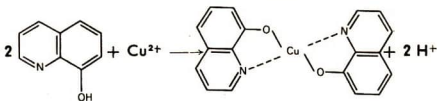


Das Natrium-tetrahydroxoaluminat(III) ist löslich und kann von schwerlöslichen Begleitstoffen getrennt werden.

Polyphosphate werden zur Enthärtung von Kesselspeisewasser eingesetzt und sind Bestandteil moderner Waschmittel, da sie Erdalkalimetall-Ionen komplex binden. ①

► **Durch Komplexbildung können viele schwerlösliche Metallsalze in Lösung gebracht werden. Derartige Reaktionen sind in verschiedenen Bereichen im Gebrauch.**

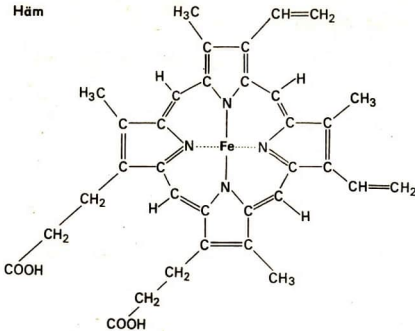
Viele organische Liganden, die über mehrere Haftatome verfügen, zugleich aber auch saure Eigenschaften haben, reagieren mit Metall-Ionen zu komplexen Molekülen. Die entsprechenden Stoffe sind in Wasser meist schwer, in organischen Lösungsmitteln dagegen gut löslich. Mit der Lösung eines solchen Liganden in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, zum Beispiel einem Kohlenwasserstoff, können Metall-Ionen in Form von komplexen Molekülen aus einer wäßrigen Lösung extrahiert werden. Als Beispiel eines solchen Vorganges kann die Komplexbildung von Kupfer(II)-Ionen mit 8-Hydroxychinolin dienen. ② ③



► **Extraktionsverfahren haben große Bedeutung für die Trennung von Metallverbindungen in der analytischen Chemie und bei der Aufarbeitung von Kernbrennstoffen sowie für die Herstellung von Metallen aus verdünnten Lösungen in der Hydrometallurgie.**

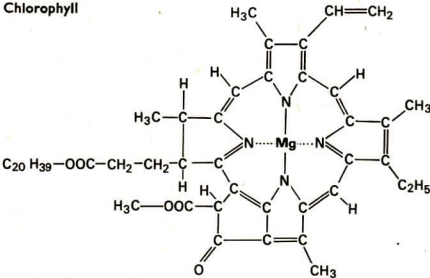
In der lebenden Natur üben viele Komplexverbindungen lebenserhaltende Funktionen aus. Ihnen kommt trotz sehr geringer Konzentration überragende Bedeutung zu. Am bekanntesten sind Hämoglobin und Chlorophyll.

Der rote Blutfarbstoff Hämoglobin besteht aus dem Protein Globin und einem Eisenkomplex, dem Häm. Im Häm hat das zentrale Eisen(II)-Ion nicht seine maximale Koordinationszahl und lagert daher leicht Sauerstoff an, der auf diese Weise im Blut transportiert und bei Bedarf leicht wieder abgegeben werden kann. Kohlenmonoxid wird in gleicher Weise, aber wesentlich stärker als Sauerstoff gebunden und blockiert infolgedessen die Atmung. Darauf beruht seine enorme Giftigkeit.



Chlorophyll ermöglicht die Fotosynthese in der Pflanze. Es besitzt einen ähnlichen Aufbau wie Häm, enthält aber Magnesium-Ionen als Zentralionen.

Chlorophyll



Viele Biokatalysatoren (Hormone, Vitamine, Enzyme) sind ebenfalls kompliziert gebaute Metallkomplexe, deren Aufbau jedoch meist noch nicht genau bekannt ist.

► **Komplexe vieler Metalle sind entscheidend für die Steuerung und Aufrechterhaltung von Lebensvorgängen.**

Einige Verbindungen der Nebengruppenelemente mit speziellen Liganden sind in der Lage, kleine Moleküle, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Äthen, anzulagern. Dadurch werden die betreffenden Stoffe aktiviert. Die komplexchemische Aktivierung von Äthen bildet die Grundlage für die Niederdruckpolymerisation. Ähnliches gilt für die Wirkungsweise von Metallverbindungen als Hydrierungskatalysatoren. In der petrochemischen Industrie werden derartige Reaktionen häufig genutzt.

① Informieren Sie sich über die Zusammensetzung der Fehlingschen Lösung und erklären Sie, warum in diesem Falle keine Ausfällung von Kupfer(II)-hydroxid eintritt!

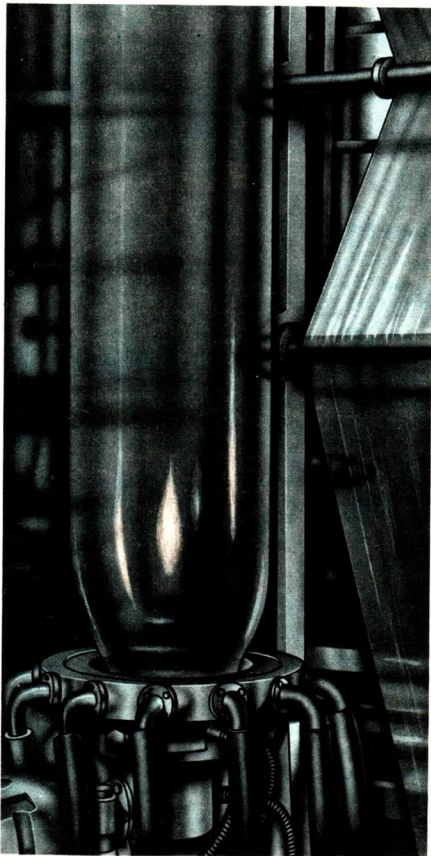
② Beschreiben Sie die Bindungsverhältnisse im Häm und Chlorophyll!

③ Bei der quantitativen Reaktion von Kupfer(II)-sulfatlösungen mit 8-Hydroxychinolin (C₈H₇NO) werden 120,5 mg der Komplexverbindung ausgefällt. Welche Masse Kupfer enthielt die Probelösung?

28 Wiederholung und Übung

1. Beschreiben Sie den Aufbau eines Natriumchloridgitters! Welche Eigenschaften ergeben sich daraus? Vergleichen Sie die Eigenschaften des Natriumchlorids im festen Aggregatzustand mit den Eigenschaften der wäßrigen Lösung von Natriumchlorid!
2. Vergleichen Sie Bindungsverhältnisse und Eigenschaften von Chlorwasserstoff und Methan!
3. Erklären Sie die basische Reaktion einer wäßrigen Lösung von Ammoniak!
4. Erklären Sie die elektrische Leitfähigkeit von Metallen aus ihrer Struktur!
5. Erläutern Sie an selbstgewählten Beispielen die Begriffe Atombindung und koordinative Bindung!
6. Welche Eigenschaften ändern sich bei der Komplexbildung? Begründen Sie Ihre Ansicht durch Beispiele!
7. Inwieweit ist die Chemie wäßriger Salzlösungen nur ein Sonderfall der Chemie von Komplexsalzlösungen?
8. Erläutern Sie den Aufbau von Komplexverbindungen an selbstgewählten Beispielen!
9. Entwickeln Sie die Formeln für a) das Tetramminkupfer(II)-Ion, b) Kalium-hexazyano-ferrat(II)! Welche Bedeutung haben diese Komplexverbindungen?
10. Nennen Sie die Namen der komplexen Ionen $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ und der Komplexverbindung $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$!
11. Formulieren Sie die Dissoziationsgleichgewichte für die Komplexverbindung $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$!
12. Geben Sie einen Überblick über die Bedeutung von Komplexverbindungen in der analytischen Chemie, in der Technik und Natur!

Makromolekulare Stoffe



Überall in der Natur und in allen Bereichen unserer Gesellschaft sind makromolekulare Stoffe anzutreffen. Holz gehört zu den ältesten Werkstoffen des Menschen. Es enthält Zellulose und Lignin als natürliche makromolekulare Stoffe. Naturfaserstoffe, die zu Textilien verarbeitet werden, sind Baumwolle und Schafwolle. Wesentlicher Bestandteil der Baumwolle ist Zellulose. Schafwolle besteht aus Proteinen. Als Grundlage der Lebensvorgänge haben die Proteine eine besondere Bedeutung. Holz nimmt unter den gebräuchlichsten Werkstoffen immer noch einen bedeutenden Anteil ein. Durch Holz allein kann aber schon längst nicht mehr der Bedarf an Werkstoffen gedeckt werden. Auch die natürlichen Faserstoffe reichen bei weitem nicht mehr für die Herstellung von Textilien aus. Neben den natürlichen makromolekularen Stoffen werden immer mehr synthetische makromolekulare Stoffe genutzt, die als Plaste, Elaste und Chemiefaserstoffe bekannt sind. Rohstoffe für die meisten synthetischen makromolekularen Stoffe sind Erdöl, Erdgas und Kohle. Nur mit einer leistungsfähigen chemischen Industrie ist auch eine umfangreiche Produktion von diesen synthetischen makromolekularen Stoffen möglich. Die synthetischen makromolekularen Stoffe sind in manchen Eigenschaften den natürlichen Stoffen überlegen.

Makromoleküle und makromolekulare Stoffe

Makromolekulare Stoffe bestehen aus Makromolekülen, die sich von Molekülen niedrigmolekularer Stoffe durch eine verhältnismäßig große relative Molekülmasse unterscheiden. Die relative Molekülmasse makromolekularer Stoffe liegt oberhalb etwa 10000.

Die vielseitige Verwendung der makromolekularen Stoffe ergibt sich aus der Struktur der Makromoleküle, den Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen und den Besonderheiten der makromolekularen Stoffe gegenüber niedrigmolekularen Stoffen. Zwischen der Struktur der Makromoleküle und der makromolekularen Stoffe und den physikalischen und chemischen Eigenschaften besteht ein enger Zusammenhang.

29 Aufbau makromolekularer Stoffe

Polyvinylchlorid, Polyäthylen und Polystyren sind vielseitig verwendete makromolekulare Stoffe. Sie werden aus niedrigmolekularen Stoffen durch Polymerisation synthetisiert.



Die niedrigmolekularen Stoffe Monochloräthen (Vinylchlorid), Äthen (Äthylen) und Styren sind die Ausgangsstoffe zur Herstellung der entsprechenden makromolekularen Stoffe. Sie werden **Monomere** genannt. Die Monomeren entstehen auch in vielen Fällen beim Zerfall der makromolekularen Stoffe. So entweichen beim Erhitzen von Polystyren Zersetzungsprodukte, aus denen das Styren abgetrennt werden kann (Experiment 37).



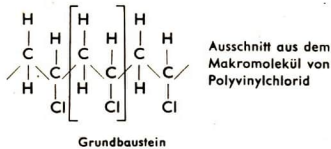
► **Monomere sind Ausgangsstoffe zur Herstellung makromolekularer Stoffe.**

Die makromolekularen Stoffe, wie zum Beispiel Polyvinylchlorid, Polyäthylen und Polystyren, werden auch **Polymere** genannt. ① ②

In den Makromolekülen kehren einzelne Atomgruppen immer wieder. Diese Atomgruppen oder Struktureinheiten in der Kette eines Makromoleküls werden **Grundbausteine** genannt. Dabei ist ein Grundbaustein die größte Atomgruppe, die jeweils von einem Monomermolekül bei der Bildung von

▼ 37 Polystyren ist auf etwa 300 °C zu erhitzen. Die Zersetzungsprodukte werden destilliert.

Makromolekülen übertragen wird. In den Makromolekülen von Polyvinylchlorid, Polyäthylen und Polystyren sind die Grundbausteine durch Atombindungen miteinander verbunden, so daß lange Ketten von Kohlenstoffatomen vorliegen.



Ausschnitt aus dem
Makromolekül von
Polyvinylchlorid

➤ **Ein Makromolekül besteht aus Atomgruppen, den Grundbausteinen. Die Grundbausteine sind durch Atombindungen miteinander verbunden.**

③ ④ ⑤

Häufig kommen auch Verzweigungen in den Ketten vor. Es werden neben linearen, verzweigte und vernetzte Makromoleküle unterschieden (Abb. 27). Die Vernetzung der makromolekularen Stoffe kann so weit gehen, daß der gesamte makromolekulare Stoff gleichsam aus einem einzigen Makromolekül besteht. Die Verwendung des Molekülbegriffs auf solche stark vernetzten makromolekularen Stoffe ist nicht sinnvoll. Viele makromolekulare Stoffe enthalten in den Makromolekülen nur eine Art von Grundbausteinen. Es gibt auch makromolekulare Stoffe, deren Makromoleküle aus verschiedenen Grundbausteinen bestehen. Immer aber ist ein einheitliches Aufbauprinzip in den Makromolekülen festzustellen. In allen Molekülsubstanzen treten zwischen den Molekülen Wechselwirkungen auf, die zu einer Bindung der Teilchen führen. Die zwischenmolekularen Kräfte beruhen auf Wechselwirkungen zwischen den Atomen benachbarter Moleküle. Sie nehmen mit der relativen Molekülmasse zu und verringern sich rasch mit wachsendem Abstand zwischen den Molekülen.

Zwischen den Makromolekülen eines makromolekularen Stoffes werden Wechselwirkungen nur wirksam, wenn sich die Makromoleküle oder Teile von ihnen stark nähern. Es kommt zu einer Vernetzung der Makromoleküle durch zwischenmolekulare Kräfte. Diese Vernetzung ist aber weit weniger stabil als die chemischen Bindungen innerhalb eines Moleküls.

Niedrigmolekulare feste Stoffe, wie zum Beispiel Harnstoff, bilden durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen Molekülgitter aus. Dagegen kommt es bei festen makromolekularen Stoffen nur zur Ausbildung mehr oder weniger großer vernetzter Bereiche. Diese Bereiche werden kristalline Bereiche genannt, da sie oft Merkmale kristalliner Stoffe aufweisen. Nach einer Modellvorstellung besteht ein polymerer

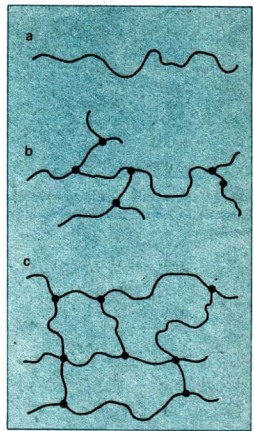


Abb. 27 Lineare, verzweigte und vernetzte Struktur von Makromolekülen

① Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Polymerisation von Äthen und Styren auf!

② Nennen Sie Beispiele für die Verwendung von Polyvinylchlorid!

③ Stellen Sie in einer Übersicht Monomere und Grundbausteine von Polyvinylchlorid, Polyäthylen und Polystyren zusammen!

④ Erläutern Sie den Unterschied zwischen einem Monomermolekül und einem Grundbaustein!

⑤ Weshalb ist die Atomgruppe CH_2 in den Makromolekülen des Polyäthylens nicht der Grundbaustein?

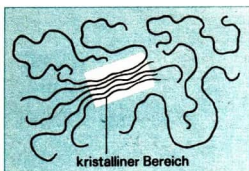


Abb. 28 Kristalline und nichtkristalline Bereiche in einem makromolekularen Festkörper

Stoff aus kristallinen und nichtkristallinen Bereichen (Abb.28). In den nichtkristallinen Bereichen liegen die Makromoleküle meist in einer energiearmen Knäuelgestalt vor. ① ② ③

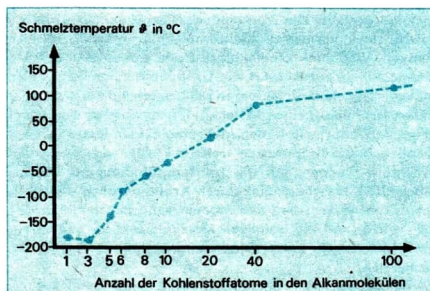
► **Makromolekulare Stoffe enthalten im festen Aggregatzustand kristalline Bereiche, in denen große zwischenmolekulare Wechselwirkungen auftreten.**

30 Besonderheiten makromolekularer Stoffe

Die Größe eines Makromoleküls ergibt sich aus der Anzahl der verbundenen Grundbausteine. Bei Polyäthylenmolekülen kann diese Anzahl zwischen 1500 und 7500 liegen. Die molare Masse eines makromolekularen Stoffes läßt sich aus der Anzahl der Grundbausteine berechnen. ④

Die genaue molare Masse ist bei den Polymeren von geringerem Interesse als bei den niedrigmolekularen Stoffen. So tritt bei einer Verlängerung oder Verkürzung der Kette in den Makromolekülen von Polyäthylen um einen Grundbaustein keine merkliche Änderung der Schmelztemperatur auf (Abb. 29). Darüber hinaus kann bei synthetischen Polymeren

Abb. 29 Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Molekülgröße bei Alkanen



im Gegensatz zu niedrigmolekularen Stoffen vielfach gar keine eindeutige Summenformel und damit keine eindeutige molare Masse angegeben werden. Die meisten technisch hergestellten makromolekularen Stoffe bestehen aus einem Gemisch unterschiedlich großer Makromoleküle, die aber gleiche Grundbausteine enthalten. Für die molare Masse des Polymeren wird ein Mittelwert angegeben. Die Kurve für die Verteilung der relativen Molekülmasse im makromolekularen Stoff enthält ein Maximum (Abb. 30). Nur bei einer geringen Streuung um das Maximum und einer möglichst hohen mittleren relativen Molekülmasse des makromolekularen Stoffes sind die gewünschten Werkstoffeigenschaften zu erwarten.

▼ 38 Der Schmelzvorgang von Oktadecansäure oder Harnstoff ist zu beobachten. Die Schmelztemperatur der Stoffe wird festgestellt.

▼ 39 Die Erweichungstemperatur von Hart-PVC ist zu ermitteln.

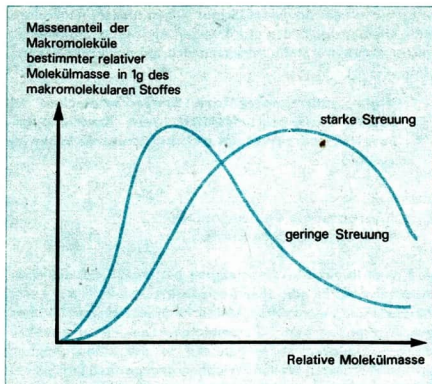


Abb. 30 Molekülmasseverteilung in Polymeren

Die Verteilung der relativen Molekülmasse und die mittlere relative Molekülmasse des makromolekularen Stoffes können durch die Reaktionsbedingungen beeinflusst werden.

► **Synthetische makromolekulare Stoffe sind Gemische von Makromolekülen unterschiedlicher Molekülgröße. Die Makromoleküle eines makromolekularen Stoffes enthalten die gleichen Grundbausteine.**

Besonderheiten makromolekularer Stoffe im Vergleich zu niedrigmolekularen Stoffen werden bei Temperaturänderungen sichtbar. Das Kristallgitter niedrigmolekularer Stoffe bricht beim Erwärmen bei einer ganz bestimmten Temperatur, der Schmelztemperatur, zusammen. Der entsprechende Stoff geht bei der Schmelztemperatur vom festen in den flüssigen Aggregatzustand über (Experiment 38). Die Schmelztemperatur ist bei kristallinen Stoffen so charakteristisch, daß durch Bestimmung dieser Stoffkonstanten eine Identifizierung des entsprechenden Stoffes möglich ist.

Polymere, wie zum Beispiel Polyvinylchlorid, sind beim Erwärmen zunächst verformbar, also plastisch, und erweichen dann in einem mehr oder weniger großen Temperaturbereich, der als **Erweichungsbereich** bezeichnet wird (Experiment 39). Beim Erwärmen eines makromolekularen Stoffes setzen mit Erreichen einer bestimmten Temperatur thermische Bewegungen von Makromolekülabschnitten ein. Bei weiterer Temperaturerhöhung werden immer größere Bereiche der Makromoleküle gegeneinander beweglich. Der Erweichungsbereich hat große Bedeutung für die Verarbeitung und Verwendung des makromolekularen Werkstoffes.

⑤ ⑥ ⑦

① Welche Makromolekülstrukturen (/ Abb. 28) enthalten bevorzugt kristalline Bereiche?

② Erklären Sie die geringere Stabilität der zwischenmolekularen Kräfte gegenüber den chemischen Bindungen der Makromoleküle in den makromolekularen Stoffen!

③ Vergleichen Sie die Eigenschaften niedrigmolekularer und makromolekularer Stoffe!

④ Berechnen Sie die molare Masse von Polyäthylen, dessen Makromoleküle 1500 Grundbausteine enthalten!

⑤ Erklären Sie das Auftreten einer Schmelztemperatur bei kristallinen Stoffen gegenüber dem Erweichungsbereich bei makromolekularen Stoffen!

⑥ Vergleichen Sie die festgestellte Schmelztemperatur von Oktadecansäure beziehungsweise Harnstoff mit Tabellenangaben und schätzen Sie die Abweichungen von den Tabellenwerten ein!

⑦ Welche Bewegungen von Kettenabschnitten in Makromolekülen sind möglich, wenn die Winkel zwischen den Atomgruppen und die Atomabstände konstant bleiben?

Bei Erreichen der Siedetemperatur gehen niedrigmolekulare Stoffe, wie Benzen, in den gasförmigen Aggregatzustand über. Makromolekulare Stoffe zersetzen sich bei weiterer Wärmezufuhr. ① ②

► **Viele makromolekulare Stoffe erweichen in einem Temperaturbereich, dem Erweichungsbereich, und zersetzen sich bei weiterer Wärmezufuhr.**

31 Anorganische und organische makromolekulare Stoffe

Die Ketten in den Makromolekülen bestehen meist aus Kohlenstoffatomen. Es gibt aber auch Makromoleküle, die keine Kohlenstoffatome enthalten, sondern neben Sauerstoffatomen noch Phosphor- und Siliziumatome. Die entsprechenden makromolekularen Stoffe gehören zu den anorganischen makromolekularen Stoffen. Wichtige anorganische Polymere sind Polyphosphate und Polysilikate, die Phosphor- und Siliziumatome in den Makromolekülen enthalten (Tab. 13). ③

Tabelle 13 Polyphosphate und Polysilikate

Makromolekularer Stoff	Strukturausschnitt aus einem Makromolekül	Verwendung
Polyphosphate	<p style="text-align: center;">Grundbaustein</p>	Waschmittelzusatz
Polysilikate	<p style="text-align: center;">Grundbaustein</p>	Bau- und Werkstoffe

① Erklären Sie, warum sich makromolekulare Stoffe nicht verdampfen lassen!

② Erklären Sie, weshalb sich verschiedene makromolekulare Stoffe beim Erwärmen bereits unterhalb des Erweichungsbereiches zersetzen!

③ Erklären Sie aus der Anordnung der betreffenden Elemente im Periodensystem der Elemente, daß in den Makromolekülen neben Kohlenstoffatomen auch Silizium- und Phosphoratome vorkommen können!

④ Erläutern Sie das Aufbauprinzip der Makromoleküle am Beispiel von Polystyren und Zellulose!

⑤ Bringen Sie die Existenz gemeinsamer Strukturmerkmale, wie die Verbindung von Grundbausteinen zu kettenförmigen Makromolekülen bei natürlichen und synthetischen Polymeren, mit dem materialistischen Grundsatz von der Einheit der materiellen Welt in Zusammenhang!

⑥ Härtebildner reagieren mit Waschmitteln zum Teil unter Bildung schwerlöslicher Stoffe. Begründen Sie den Zusatz von Alkalimetallpolyphosphaten zu Waschmitteln!

► **Polyphosphate und Polysilikate sind anorganische makromolekulare Stoffe, deren Makromoleküle aus einfachen Grundbausteinen bestehen.** ④ ⑤

Natrium- und Kaliumpolyphosphate sind zur Wasserenthärtung geeignet. Die Natrium- und Kalium-Ionen werden in hartem Wasser durch die Härtebildner, die Kalzium- und Magnesium-Ionen, ausgetauscht. Die Kalzium- und Magnesiumpolyphosphate sind in Wasser löslich und stören zum Beispiel den Waschprozeß nicht. ⑥

Polysilikate haben mitunter eine sehr komplizierte Struktur der Makromoleküle, da die Ketten zu einem Schichten- oder

Raumgitter vernetzt sein können. Polysilikate werden schon seit langem als Werkstoffe eingesetzt, so zum Beispiel Silikatgläser für Fensterglas und verschiedene Geräte in Industrie und Haushalt, Sand für Mörtel, Asbest und Glaswolle als Wärmeisolationmittel. Der teilweise Ersatz von Siliziumatomen durch Aluminiumatome in den Makromolekülen führt bei den Polysilikaten zu Alumosilikaten, von denen die Zeolithe besondere Bedeutung haben. Zeolithe kommen gemeinsam mit anderen Mineralien in der Natur vor, können aber in reiner Form auch synthetisch hergestellt werden. Die Zeolithe haben eine räumliche Struktur mit Hohlräumen, die nur über Öffnungen bestimmter Größe, sogenannte „Fenster“, zugänglich sind. Da diese Struktur den Einsatz der Zeolithe zur Stofftrennung ermöglicht, heißen die Zeolithe auch Molekularsiebe. Mit Hilfe der Zeolithe können Flüssigkeiten zum Beispiel wasserfrei gemacht werden, wenn in die Hohlräume auf Grund der geringen Molekülgröße nur das Wasser gelangen kann. Im VEB Petrolchemisches Kombinat Schwedt erfolgt die Trennung unverzweigter von verzweigten kettenförmigen Kohlenwasserstoffen unter Einsatz von Molekularsieben.

Neben synthetischen makromolekularen Stoffen sind besonders Proteine, Zellulose und Stärke als **natürliche makromolekulare Stoffe** bekannt. Auch diese natürlichen makromolekularen Stoffe enthalten lange kettenförmige Makromoleküle, die aus wiederkehrenden Grundbausteinen zusammengesetzt sind (Tab. 14, S. 76).

Proteinmoleküle sind aus 2-Aminosäuremolekülresten und Zellulosemoleküle beziehungsweise Stärkemoleküle aus Glukosemolekülresten als Grundbausteinen aufgebaut. Bei Proteinen können unterschiedliche 2-Aminosäuremolekülreste, also unterschiedliche Grundbausteine, in den Makromolekülen vorkommen.

Zellulose und Stärke unterscheiden sich in der räumlichen Struktur der Makromoleküle.

► **Natürliche makromolekulare Stoffe bestehen wie synthetische makromolekulare Stoffe aus Makromolekülen.**

Die Makromoleküle sind aus Grundbausteinen aufgebaut.

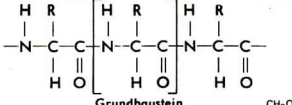
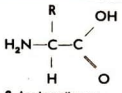
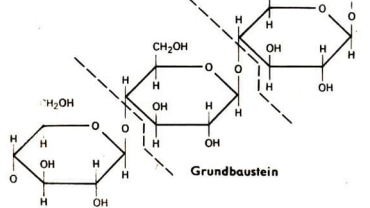
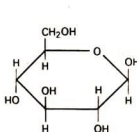
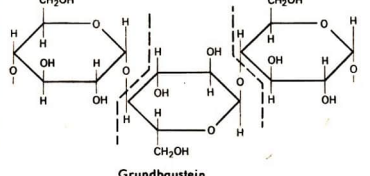
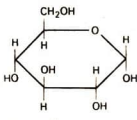
Im Gegensatz zu den meisten synthetischen makromolekularen Stoffen bestehen zahlreiche Proteine, wie das Globin im Hämoglobin, aus Makromolekülen mit einheitlicher relativer Molekülmasse. Gerade diese Einheitlichkeit in der relativen Molekülmasse ist bei den Proteinen eine Voraussetzung für die gleiche katalytische Wirkung bei verschiedenen biologischen Prozessen.

Zellulose ist in der Natur sehr verbreitet. Zellulose wird zu Papier und zu Faserstoffen verarbeitet. Wegen der Möglichkeit der Herstellung von Papier und Pappe aus Altpapier ist Zellulose ein wiederholt einsetzbarer Rohstoff. ⑦ ⑧

⑦ Geben Sie Vor- und Nachteile der Verpackungsmaterialien Papier und Pappe gegenüber solchen aus Plastermaterial an!

⑧ Nennen Sie Beispiele für Vorkommen und Verwendung von Stärke!

Tabelle 14 Natürliche makromolekulare Stoffe

Makromolekularer Stoff	Strukturausschnitt aus einem Makromolekül	Abbauprodukt
Proteine	 <p style="text-align: center;">Grundbaustein</p>	 <p style="text-align: center;">2-Aminosäuren</p>
Zellulose	 <p style="text-align: center;">Grundbaustein</p>	 <p style="text-align: center;">Glukose</p>
Stärke	 <p style="text-align: center;">Grundbaustein</p>	 <p style="text-align: center;">Glukose</p>

Synthese, Struktur, Eigenschaften und Verwendung synthetischer makromolekularer Stoffe

Viele physikalische Eigenschaften der synthetischen makromolekularen Stoffe ergeben sich aus der Struktur der entsprechenden Makromoleküle und der Anordnung dieser Makromoleküle in den Polymeren.

Bei der Herstellung der synthetischen makromolekularen Stoffe kann der Zusammenhang zwischen der Struktur der Makromoleküle, der Anordnung der Makromoleküle im makromolekularen Stoff und den Eigenschaften des makromolekularen Stoffes ausgenutzt werden, um die Eigenschaften der makromolekularen Werkstoffe zu variieren, also Werkstoffe nach Maß herzustellen. Bei den Polyurethanen ist eine Anpassung der Eigenschaften des Werkstoffes an den Verwendungszweck schon während der Synthese möglich.

32 Polymerisation und Polykondensation

Aus den Monomeren entstehen die entsprechenden makromolekularen Stoffe durch Polymerisation oder durch Polykondensation. Die makromolekularen Stoffe werden als Polymerisate beziehungsweise Polykondensate bezeichnet (Tab. 15).

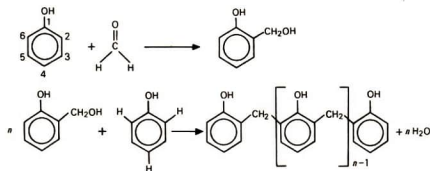
Tabelle 15 Einteilung synthetischer makromolekularer Stoffe

Chemische Reaktion	Reaktionsprodukte	■
Polymerisation	Polymerisate	Polyäthylen Polystyren Polyvinylchlorid Phenoplaste
Polykondensation	Polykondensate	

Monomere, wie Styren, deren Moleküle eine reaktionsfähige Mehrfachbindung enthalten (Experiment 40), lassen sich polymerisieren. Bei der **Polymerisation** bewirkt ein zugesetzter **Initiator** eine Aktivierung einiger Monomermoleküle, so daß durch schrittweise Addition 10^3 bis 10^4 Monomermoleküle je Sekunde zu Makromolekülen wachsen (Experimente 41 und 42). Dabei sind nicht alle Monomermoleküle von Beginn an der Reaktion beteiligt. Der verwendete Initiator ist ein Peroxid mit der charakteristischen Atomgruppe —O—O— . Er zerfällt unter den Reaktionsbedingungen der Polymerisation in reaktionsfähige Bruchstücke, die mit Monomermolekülen reagieren. ① ② ③

Zu den ältesten synthetischen makromolekularen Werkstoffen gehören die Phenoplaste, die durch **Polykondensation** aus Phenol und Methanal entstehen.

In saurer Lösung reagieren Phenol und Methanal in stufenweiser Reaktion zu linearen Vorkondensationsprodukten.



Diese Zwischenprodukte lassen sich beim Erhitzen mit Stoffen, die sich unter Bildung von Methanal zersetzen, weiter vernetzen.

Da neben den Wasserstoffatomen in 2-Stellung auch die Wasserstoffatome der Phenolmoleküle in 4-Stellung aktiviert werden, entsteht durch weitere Reaktion mit Methanal ein flächenhaftes und schließlich dreidimensionales Polykondensat.

▼ 40 Einige Tropfen Styren werden zu einer Lösung von Brom in Tetrachlormethan gegeben.

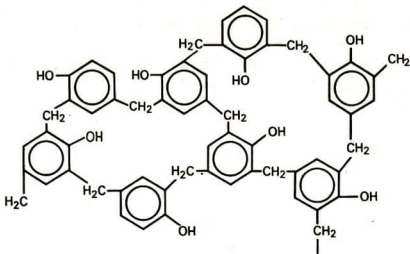
▼ 41 Styren ist mit dem Initiator Dibenzoylperoxid zu versetzen und im siedenden Wasserbad zu erhitzen.

▼ 42 Ein Teil des entstandenen Reaktionsprodukts (Experiment 41) wird in Benzen gelöst und tropfenweise zu einer Lösung von Brom in Tetrachlormethan gegeben.

① Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Styren mit Brom auf und erklären Sie die eintretende Farbänderung des Stoffgemisches (Experiment 40)!

② Erklären Sie das Ausbleiben der Reaktion von Brom mit Polystyren (Experiment 42)!

③ Der prozentuale Anteil von Kohlenstoff im Monochloräthen und im Polyvinylchlorid ist gleich. Erklären Sie diese Erscheinung!



In basischer Lösung reagiert überschüssiges Methanal zu Vorkondensaten, die schon durch Erhitzen auf 150 ... 160 °C weiter vernetzt werden.

Bei der Polykondensation sind alle Monomermoleküle von Beginn an der Reaktion beteiligt. Die Polykondensation ist eine stufenweise ablaufende Reaktion. Die linearen Vorkondensationsprodukte sind stabil und können später zum Phenoplast weiterverarbeitet werden. ① ② ③ ④ ⑤

33 Struktur, Eigenschaften und Verwendung von Duroplasten

Makromolekulare Stoffe, die aus stark vernetzten Makromolekülen bestehen, haben oft besondere Eigenschaften. Solche makromolekularen Stoffe erweichen beim Erwärmen nur unmerklich und gehen nicht in den plastischen Zustand über. Sie behalten in der Wärme ihre Form und zersetzen sich bei weiterem Erhitzen unter Aufspaltung chemischer Bindungen. Sie werden **Duroplaste** genannt.

① Erläutern Sie die Phenoplastherstellung als Polykondensation!

② Ein Gemisch aus 1 mol Phenol und 1 mol Methanal enthält 67,7% Kohlenstoff. Ist der Kohlenstoffanteil in dem entsprechenden Phenoplast größer oder kleiner als dieser Wert? Begründen Sie Ihre Antwort!

③ Betrachten Sie den Strukturausschnitt des dreidimensional vernetzten Phenoplasts! Ermitteln Sie die Stellen, an denen eine weitere Kondensation möglich ist!

④ Ordnen Sie Polymerisation und Polykondensation je einer Reaktionsart zu!

⑤ Erläutern Sie den unterschiedlichen Ablauf von Polymerisation und Polykondensation!

► **Duroplaste sind makromolekulare Stoffe, die nicht unzerstört erweichen und nicht plastisch verformbar sind.**

Phenoplaste gehören zu den Duroplasten. Phenoplaste müssen bereits vor der vollständigen Vernetzung in die entsprechende Form gebracht werden, da eine plastische Verformung in der Wärme nicht möglich ist. ⑥ ⑦ ⑧ ⑨

Wegen ihrer guten Gleitfähigkeit und hohen Druckfestigkeit werden Phenoplaste im Maschinen- und Fahrzeugbau für Gleitlagerschalen und -platten, Zahn- und Schneckenräder, für Druckstöcke und -walzen verwendet. Phenoplaste sind wegen ihrer guten Isolationseigenschaften in der Elektrotechnik und wegen ihrer Korrosionsbeständigkeit und leichten Pflögarkeit im Fahrzeugbau für Autokarosserien und Verkleidungen im Gebrauch.

Phenoplaste erhalten durch Zusätze wesentlich verbesserte Eigenschaften. Dabei entstehen Phenoplastpreßstoffe und Phenoplastschichtpreßstoffe (Tab. 16).

Tabelle 16 Vergleich von Phenoplastpreßstoffen und Phenoplastschichtpreßstoffen

Phenoplaste	Preßstoffe	Schichtpreßstoffe
Ausgangsstoffe	Vorkondensat mit kleinteiligen Füllstoffen wie Gesteinsmehl, Asbest, Graphit, Holzmehl, Zellstoff, Textilschnitzeln	Vorkondensat mit flächenhaften Füllstoffen wie Geweben, Furnieren, Papierbahnen
Herstellung	Pressen der Preßmasse unter Erwärmen	Vorkondensat und flächenhafte Gebilde übereinandergeschichtet, erwärmt und gepreßt
Eigenschaften	unempfindlich gegen organische Lösungsmittel, beständig gegen schwache Säuren und Basen, feuchtigkeitsbeständig, nicht entflammbar, guter elektrischer Isolator, schlag- und druckelastisch	unempfindlich gegen organische Lösungsmittel, beständig gegen schwache Säuren und Basen, feuchtigkeitsbeständig, Isolationsstoffe, Wandverkleidung, Karosserien, Zahnräder, Kugellager

Phenoplastpreßstoffe werden in der Deutschen Demokratischen Republik im Kombinat VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, im VEB Plasta Kunstharz- und Preßmassefabrik Espenhain und im VEB Plasta Kunstharz- und Preßmassefabrik Erkner hergestellt. Darüber hinaus sind entsprechende Gemische Ausgangsstoffe in zahlreichen plastverarbeitenden Betrieben. Phenoplaste waren lange Zeit unter dem Namen Bakelite bekannt. ⁽¹⁰⁾

34 Struktur, Eigenschaften und Verwendung von Thermoplasten

Plastischer Zustand von Thermoplasten

Plaste, die beim Erwärmen erweichen und in den plastischen Zustand übergehen, werden als **Thermoplaste** bezeichnet. Im plastischen Zustand läßt sich die Form des makromolekularen Stoffes verändern; beim Abkühlen bleibt die neue Form erhalten. Diese Eigenschaft der Thermoplaste ist aus der linearen oder nur wenig verzweigten Struktur der Makromoleküle und der Anordnung der Makromoleküle im festen Stoff zu erklären (/ Abb. 27 und 28, S. 71 und 72). Durch Wärmezufuhr können die schwachen zwischenmolekularen Anziehungskräfte gelöst werden, die Festigkeit des Thermoplasts nimmt ab, eine plastische Verformung wird möglich. Beim Abkühlen kommt es wieder zur Ausbildung zwischen-

⑥ Erklären Sie die besonderen Eigenschaften von Duroplasten aus der Struktur der Makromoleküle!

⑦ Nennen Sie die Ausgangsstoffe für die Herstellung der Aminoplaste!

⑧ Aminoplaste gehören wie die Phenoplaste zu den Duroplasten. Welche Eigenschaften sind bei den Aminoplasten zu erwarten?

⑨ Vergleichen Sie spanlose und spangebende Formung miteinander!

⑩ Erklären Sie, weshalb Preßstoffe und Schichtpreßstoffe teilweise andere physikalische Eigenschaften als reine Phenoplaste haben!

molekularer Kräfte. Es entstehen kristalline Bereiche. Polyäthylen, Polystyren und Polyvinylchlorid sind Thermoplaste, weil zwischen den linearen Makromolekülen nur schwache zwischenmolekulare Anziehungskräfte auftreten. Thermoplaste können über den plastischen Zustand umgeformt werden.

- **Thermoplaste sind makromolekulare Stoffe, die beim Erwärmen vor Erreichen ihrer Zersetzungstemperatur erweichen und sich plastisch verformen lassen. ①**

Polyäthylen als Thermoplast

In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bei der Polymerisation entsteht Polyäthylen mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften. Nach der Höhe des Druckes bei der Herstellung ist zwischen Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylen zu unterscheiden (Tab. 17).

Tabelle 17 Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylen

Polyäthylen	Hochdruckpolyäthylen	Niederdruckpolyäthylen
Druck bei der Polymerisation in MPa	200	0,5
Temperatur bei der Polymerisation in °C	200	60 ... 150
Relative Molekülmasse	$5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
Struktur der Makromoleküle	verzweigt	linear
Härte	weich, lederartig	hart, schlagfest
Dichte in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0,92	0,95
Höchste Temperaturbeständigkeit in °C	80	100
Erweichungsbereich in °C	105 ... 110	115 ... 130
Zugfestigkeit in MPa	9 ... 14	22 ... 34

① Erklären Sie die typischen Eigenschaften eines Thermoplasts aus der Struktur der Makromoleküle und den Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen!

② Erläutern Sie den Zusammenhang zwischen der Struktur der Makromoleküle im Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylen und der Ausbildung kristalliner Bereiche!

Durch die unterschiedliche Struktur der Makromoleküle von Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylen kommt es in diesen Stoffen zur Ausbildung verschieden großer kristalliner Bereiche.

- **Niederdruckpolyäthylen besteht aus unverzweigten Makromolekülen. Im festen Stoff treten kristalline Bereiche auf. Hochdruckpolyäthylen besteht aus Makromolekülen mit kurzen Seitenketten. Nur zu einem geringen Teil sind im festen Stoff kristalline Bereiche enthalten. ②**

Die Größe der kristallinen Bereiche hat besonderen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften des Polyäthylens. Da in den kristallinen Bereichen eine dichte Packung von Makromolekülen vorliegt, ist die Dichte von Niederdruckpolyäthylen größer als die von Hochdruckpolyäthylen. Erweichungsbereich, Härte und Zugfestigkeit erhöhen sich ebenfalls mit der Größe der kristallinen Bereiche im festen Stoff. Mit der Zunahme kristalliner Bereiche und der relativen Molekülmasse verbessert sich auch die Beständigkeit gegenüber Chemikalien und gegenüber Spannungsrißkorrosion. Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylen haben auf Grund ihrer unpolaren Eigenschaften einen hohen elektrischen Widerstand. Gegenüber Säuren, Basen und Lösungsmitteln ist Polyäthylen sehr beständig. Von Salpetersäure sowie von Lösungsmitteldämpfen wird Polyäthylen angegriffen.

③ ④

► **Die physikalischen Eigenschaften von Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylen lassen sich aus unterschiedlichen Anteilen kristalliner Bereiche im Thermoplast erklären.**

Polyäthylen findet durch die relativ geringen Herstellungskosten und seine günstigen Werkstoffeigenschaften vielseitige Verwendung (Tab. 18).

③

Tabelle 18 Ausgewählte Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten von Polyäthylen

Eigenschaften	Verwendung	Beispiele
Mechanische Festigkeit, Korrosionsfestigkeit, physiologische Unbedenklichkeit	Rohrleitungen Verpackungen Spielwaren Haushalt	Trinkwasserleitungen, Folien, Beutel, Flaschen, Schüsseln, Eimer
Mechanische Festigkeit, elektrische Eigenschaften	Rundfunk- und Fernsehtechnik	Umhüllung von Kabeln, Abzweigdosen, Installationsmaterial, Zubehör für Haushaltgeräte
Mechanische Festigkeit	Bauwesen Gartenbau Landwirtschaft	Abdeckungen von Rohbauten, Folienzelte, Gewächshäuser

Polyvinylchlorid als Thermoplast

Werkstoffe aus Polyvinylchlorid werden als Hart- und Weich-PVC verwendet. Thermoplaste aus Polyvinylchlorid bestehen aus nahezu linearen Makromolekülen, die durch größere zwischenmolekulare Kräfte aneinander gebunden sind. Durch

③ Erklären Sie die größere Gefahr der Spannungsrißkorrosion bei Hochdruckpolyäthylen gegenüber Niederdruckpolyäthylen!

④ Polyäthylen kann durch energiereiche Strahlung vernetzt werden. Welche Veränderungen der mechanischen Eigenschaften, wie Härte und thermoplastische Verformung, sind zu erwarten?

⑤ Erläutern Sie den Zusammenhang zwischen der Struktur und den Eigenschaften bei Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylen!

niedrigen Temperaturen bereits zum Bruch. Durch Zusatz von Weichmachern wird die Kältefestigkeit verbessert. Durch Auswahl und Menge der Weichmacher läßt sich die Härte variieren. Weich-PVC ist von leder- bis gummiartiger Beschaffenheit. Es ist viel elastischer als Hart-PVC, seine Zugfestigkeit ist allerdings geringer.

Hart-PVC ist farblos bis gelblich, geruchlos, geschmackfrei, ungiftig und von guter Chemikalienbeständigkeit (Experiment 43). Die aufgelockerte Anordnung der Makromoleküle im Weich-PVC setzt die chemische Beständigkeit herab. Der Weichmacher kann durch geeignete Lösungsmittel aus dem Weich-PVC herausgelöst werden (Experiment 44).

Hart-PVC hat gute Isolationseigenschaften im Niederfrequenzbereich. Weich-PVC wird zur Leiterisolation genutzt. Die Art des Weichmachers beeinflusst die elektrischen Eigenschaften.

Die Wärmebeständigkeit von Polyvinylchlorid ist gering. Polyvinylchlorid kann oft nur bis 80 °C eingesetzt werden. Bei 160 °C ist es thermoplastisch, wenig oberhalb dieser Temperatur beginnt schon die Zersetzung. Die Beeinflussung der Eigenschaften von Polyvinylchlorid ist auf verschiedene Weise möglich (Tab. 19).

④

Tabelle 19 Möglichkeiten zur Variation der Eigenschaften von Polyvinylchlorid

Beeinflussungsmöglichkeit	Varierte Eigenschaften
Zugabe von Weichmachern	leder- bis gummiartige Beschaffenheit
Niedrige relative Molekülmasse < 30 000	gut lösliche Stoffe
Hohe relative Molekülmasse 100 000	schwerlösliche Stoffe
Zugabe von Farbstoffen	Farbe der Fertigprodukte
Zugabe von Stabilisatoren	Erhöhung der Temperaturbeständigkeit
Chlorierung	Verbesserung der Löslichkeit
Gemeinsame Polymerisation mit anderen Monomeren	Erhöhung der Festigkeit in der Kälte

Polyvinylchlorid hat in der Deutschen Demokratischen Republik den höchsten Produktionsanteil in der Plastikproduktion. PVC-Zwischenprodukte werden im Kombinat VEB Chemische Werke Buna in Schkopau und im VEB Chemiekombinat Bitterfeld hergestellt. Wegen der vielfachen Variation in den Eigenschaften, der Verarbeitungsmöglichkeit als Thermoplast und der Herstellung in großen Mengen ist Polyvinylchlorid in allen Bereichen der Volkswirtschaft vielseitig einsetzbar (Tab. 20).

⑤

▼ 43 Hart-PVC wird eine Woche lang in verschlossenen Reagenzgläsern der Einwirkung von Benzen, konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, 50%iger Kaliumhydroxidlösung beziehungsweise Äthanol ausgesetzt. Die Veränderungen von PVC sind zu beobachten.

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

▼ 45 **Vorsicht!** Ein Streifen Polyäthylen beziehungsweise Polystyren wird mit einer Tiegelflange in die Flamme gehalten. Hart-PVC wird im Reagenzglas erhitzt. Über die Öffnung ist angefeuchtetes Unitestpapier zu halten.

Tabelle 20 Ausgewählte Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten von Hart-PVC und Weich-PVC

Polyvinylchlorid	Eigenschaften	Verwendung	Beispiele
Hart-PVC	Korrosionsbeständigkeit, Schweißbarkeit	Rohrleitungen	Leitungen für Trinkwasser und Milch
	physiologische Unbedenklichkeit	Behälter	Chemikalienbehälter, Flaschen für Nahrungsmittel
	mechanische Festigkeit, Formbarkeit durch Umformen, Schweißbarkeit	Kältetechnik	Kühlschrankeinsätze, Behälter
	mechanische Festigkeit, Wetterbeständigkeit	Bauwesen	Dachentwässerung, Fassadenverkleidung
Weich-PVC	gute elektrische Isolierfähigkeit, beliebige Färbbarkeit, Abriebfestigkeit	Elektrotechnik	Mantel- und Aderisolation, Kabelummantelungen
	Formbarkeit durch Umformen, farbige Gestaltung, physiologische Unbedenklichkeit	Spielzeug	Puppen, Bälle
	Festigkeit und Elastizität, Undurchlässigkeit für Wasser, Bedruckbarkeit	Bekleidung Haushalt	Stiefel, Regenbekleidung, Tischdecken, Fußbodenbeläge

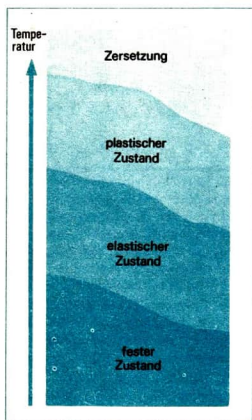


Abb. 32 Zustandsformen makromolekularer Stoffe

Unterscheidung von Polyäthylen, Polystyren und Polyvinylchlorid

Viele Plaste, wie Polyäthylen, Polystyren und Polyvinylchlorid, können durch einfache chemische Reaktionen unterschieden werden (Experiment 45, S. 83).

Hart-PVC zersetzt sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Polyäthylen und Polystyren sind brennbar. Das abtropfende Polyäthylen und die Probe selbst brennen von allein weiter. Charakteristisch ist der Geruch der Rauchschwaden beim Erhitzen von Polyäthylen, der an den Geruch einer verlöschenden Kerze erinnert.

Polyäthylen ist mitunter schon an seinem wachsartigen Griff zu erkennen.

35 Struktur, Eigenschaften und Verwendung von Elasten

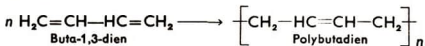
Elastische Stoffe haben die Eigenschaft, nach der Einwirkung einer verformenden Kraft wieder die ursprüngliche Gestalt anzunehmen. Makromolekulare Werkstoffe mit dieser Eigenschaft werden als **Elaste** bezeichnet. Bei den Elasten ist eine Verwendung wie bei den Thermoplasten unterhalb des Er-

weichungsbereiches am günstigsten, jedoch oberhalb der Temperatur, bei der schon Bewegungen einzelner Kettenabschnitte in den Makromolekülen möglich sind (Abb. 32). Elastische Eigenschaften lassen sich aus der Struktur der Makromoleküle und ihrer Gestalt erklären. Im ungedehnten Zustand nehmen die schwach vernetzten Makromoleküle von Elasten bevorzugt Knäuelgestalt ein. Diese Gestalt ist gegenüber der gestreckten Gestalt energetisch begünstigt, wenn zwischen den Makromolekülen nur sehr schwache zwischenmolekulare Kräfte auftreten. Bei einer Kraftereinwirkung werden die Makromoleküle eines Elasts leicht und schnell gestreckt. Nach Aufhören der Dehnung nehmen sie bei idealen Eigenschaften wieder Knäuelgestalt an (Abb. 33). Damit der elastische Körper nach der Dehnung wieder seine ursprüngliche Gestalt einnimmt, müssen die betreffenden Makromoleküle schwach vernetzt sein. Diese Struktur der Makromoleküle verhindert den Übergang der deformierten Makromoleküle in eine neue Struktur, in der die Makromoleküle eine andere Knäuelgestalt haben.

① ② ③

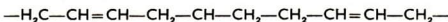
► **Elaste bestehen aus schwach vernetzten Makromolekülen, die bevorzugt Knäuelgestalt einnehmen. Die Elastizität der makromolekularen Stoffe ist auf Änderungen in der Gestalt der Makromoleküle zurückzuführen.**

Das bekannteste Beispiel für Elasten ist Gummi. Gummi wird meist aus Synthesekautschuk, zum Beispiel aus Buna 85 oder Buna S, hergestellt. Buna 85 ist Polybutadien, ein Polymerisat aus Buta-1,3-dien, mit einer relativen Molekülmasse von 85 000.



Der Handelsname **Buna** geht auf die Anfänge der Kautschuksynthese aus Buta-1,3-dien mit Hilfe von Natrium als Initiator zurück. Gegenwärtig werden Peroxide als Initiatoren verwendet.

Die Makromoleküle von Buna S bestehen aus zwei verschiedenen Grundbausteinen. Buna S wird durch gemeinsame Polymerisation von Buta-1,3-dien mit Styren unter Zusatz von Initiatoren hergestellt.



Aus Synthesekautschuk entsteht Gummi, wenn die Makromoleküle durch Schwefelatome schwach vernetzt werden. Die Reaktion, die zur Vernetzung der Makromoleküle führt, wird **Vulkanisation** genannt. Gummi ist vulkanisierter Kautschuk. Er enthält bis zu 50% Schwefel.

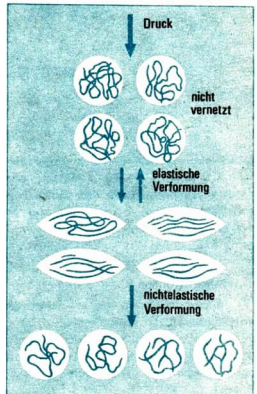
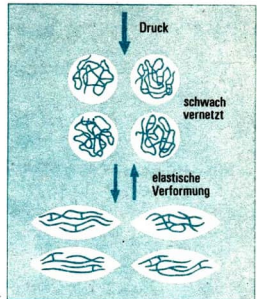


Abb. 33 Schematische Darstellung der elastischen und nichtelastischen Verformung

① Erläutern Sie die Vorgänge bei der elastischen Verformung!

② Bei der elastischen Verformung werden die Makromoleküle gestreckt. Welche Bewegung der Makromoleküle führt zur gestreckten Gestalt?

③ Welcher Zusammenhang besteht zwischen Struktur, Stärke zwischenmolekularer Kräfte und Gestalt der Makromoleküle eines Elasts und der Elastizität?

Tabelle 21 Polymerisation und Polykondensation

Reaktion	Polymerisation	Polykondensation
Reaktionsart	Addition	Substitution
Strukturmerkmale in den Molekülen der Monomere	reaktionsfähige Mehrfachbindungen	zwei oder mehrere funktionelle Gruppen
Nebenprodukte	keine	Abspaltung von niedrigmolekularen Stoffen
Beginn der Reaktion	Reaktion zwischen einzelnen Molekülen der Monomere	Reaktion aller Moleküle der Ausgangsstoffe
Reaktionsverlauf	schnelles Wachstum weniger Makromoleküle	stufenweiser Aufbau der Makromoleküle
Zwischenprodukte	instabil	stabil und weiterhin reaktionsfähig
Formgebung während der Makromolekülbildung	bedingt möglich	möglich
Prozentuale Zusammensetzung der Polymeren gegenüber den Monomeren	identisch	verändert
Ungefähre relative Molekülmasse	100 000	20 000
Beispiele für Reaktionsprodukte	Polyäthylen	Phenoplast

Durch Polymerisation und Polykondensation lassen sich Duroplaste, Thermoplaste und Elaste herstellen.

Die physikalischen Eigenschaften der makromolekularen Stoffe hängen wesentlich von der Vernetzung der Makromoleküle ab (Tab. 22).

⑧ ⑨ ⑩

Tabelle 22 Struktur der Makromoleküle und Eigenschaften von Thermoplasten, Elasten und Duroplasten

Werkstoffe	Struktur der Makromoleküle	Eigenschaft
Thermoplast	linear oder schwach verzweigt	meist hohe Zugfestigkeit
Elast	schwach vernetzt	hohe Elastizität
Duroplast	stark vernetzt	meist hohe Druckfestigkeit und Formbeständigkeit bei höheren Temperaturen

⑦ Welche Struktur können die Makromoleküle haben, wenn bei der Polykondensation einmal Monomere mit je zwei funktionellen Gruppen in den Molekülen und zum anderen Monomere mit je drei funktionellen Gruppen in den Molekülen reagieren?

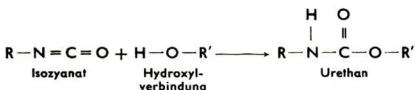
⑧ Erklären Sie die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von Duroplasten, Elasten und Thermoplasten aus der Struktur der Makromoleküle!

⑨ Ein makromolekularer Stoff, der aus linearen Makromolekülen mit sehr starken zwischenmolekularen Anziehungskräften besteht, hat die Eigenschaften eines Duroplasts. Erklären Sie diese Eigenschaften!

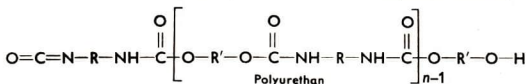
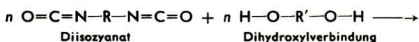
⑩ Folien aus Niederdruckpolyäthylen sind wegen ihrer Steife weniger in Gebrauch als Folien aus Hochdruckpolyäthylen. Erklären Sie Eigenschaft und Verwendung aus der Struktur der Makromoleküle und der Anordnung der Makromoleküle im makromolekularen Stoff!

37 Synthese von Polyurethanen

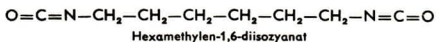
Unter den makromolekularen Werkstoffen nehmen Polyurethane, die unter der Abkürzung PUR bekannt sind, einen bedeutenden Platz ein. Mit Polyurethanen können Werkstoffeigenschaften erreicht werden, die mit anderen Thermoplasten, Elasten oder Duroplasten nicht zugänglich sind. Die Makromoleküle der Polyurethane entstehen aus Hydroxylverbindungen und Isozyanaten. In den Molekülen der Isozyanate kommen reaktionsfähige Mehrfachverbindungen vor, die Moleküle der Hydroxylverbindungen enthalten reaktionsfähige Wasserstoffatome. Das Additionsprodukt aus Isozyanaten und Hydroxylverbindungen heißt Urethan.



Da Makromoleküle nur entstehen, wenn in den Monomermolekülen mindestens zwei funktionelle Gruppen enthalten sind, werden als Monomere für die Synthese von Polyurethanen Polyisozyanate und Polyhydroxylverbindungen eingesetzt. Polyisozyanate enthalten zwei oder mehr Isozyanatgruppen und Polyhydroxylverbindungen zwei oder mehr Hydroxylgruppen in den Molekülen.



Von den Polyisozyanaten werden nur einige Stoffe technisch verwendet. Dazu gehört Hexamethylen-1,6-diisozyanat.



Polyisozyanate sind starke Gifte. Sie gehören zu den Giften der Abteilung I.

Von den Polyhydroxylverbindungen werden neben Glykol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ Glykol

meist höhermolekulare Stoffe eingesetzt.

► **Polyisozyanate und Polyhydroxylverbindungen sind Ausgangsstoffe für Polyurethane. Die Monomermoleküle enthalten reaktionsfähige Mehrfachbindungen beziehungsweise reaktionsfähige Wasserstoffatome.**

① Entwickeln Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Äthen und bestimmen Sie die typischen Strukturmerkmale!

② Vergleichen Sie die reaktionsfähigen Mehrfachbindungen in den Molekülen der Diisozyanate und des Äthens!

③ Begründen Sie, weshalb Glykol, aber nicht Äthanol zu den polyadditionsfähigen Stoffen gehört!

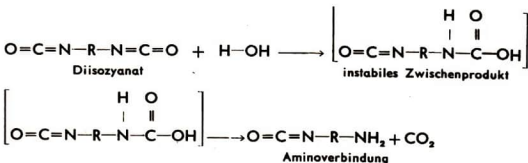
Die Reaktion zur Bildung der Polyurethane unterscheidet sich von der Polymerisation und Polykondensation. Sie wird **Polyaddition** genannt. Neben dem Polyaddukt entstehen keine weiteren Produkte. Die Makromoleküle werden stufenweise aufgebaut. Alle Monomermoleküle sind vom Beginn an der Reaktion beteiligt. Dabei können die funktionellen Gruppen eines Moleküls nacheinander reagieren. Das ermöglicht die Isolierung von stabilen Zwischenprodukten, die weiterhin reaktionsfähig sind und eine Formgebung durch Umformen unter gleichzeitiger Makromolekülbildung gestatten.

① ② ③

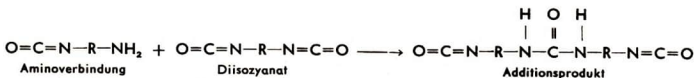
Die Polyaddition ist eine gut steuerbare Reaktion, die quantitativ verläuft. Im Vergleich zu vielen Polykondensations- und Polymerisationsreaktionen läuft die Polyaddition bei normalem Druck und bei normaler Temperatur ab, so daß der gewünschte makromolekulare Stoff am Einsatzort hergestellt werden kann.

► Die Polyaddition ist eine Reaktion zur Herstellung makromolekularer Stoffe. Die Makromoleküle werden bei der Polyaddition stufenweise aufgebaut.

Da zur Herstellung der Polyurethane Ausgangsstoffe verwendet werden, deren Moleküle reaktionsfähige Wasserstoffatome enthalten, ist bei der Polyaddition ein Übergang von Wasserstoffatomen von einem Monomermolekül auf ein anderes Monomermolekül festzustellen. ④ ⑤ ⑥ ⑦
Von großer Bedeutung für die Synthese der Polyurethane ist die Reaktion der Polyisocyanate mit Wasser.



Das primäre Additionsprodukt ist instabil und zerfällt unter Bildung von Kohlendioxid in Stoffe mit Aminogruppen in den Molekülen. In den Aminogruppen sind reaktionsfähige Wasserstoffatome enthalten, die Aminogruppen reagieren wie Hydroxylgruppen mit den funktionellen Gruppen in den Molekülen der Diisocyanate.



Das Wachstum der Makromoleküle der Polyurethane wird durch die Bildung von Aminogruppen nicht unterbrochen. Die Reaktion der Polyisocyanate mit Wasser beeinträchtigt

④ Erläutern Sie die Strukturmerkmale polyadditionsfähiger Stoffe am Beispiel von Ausgangsstoffen für die Herstellung der Polyurethane!

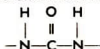
⑤ Erläutern Sie das Prinzip der Polyaddition am Beispiel der Synthese von Polyurethanen!

⑥ Vergleichen Sie Polyaddition und Polykondensation bezüglich Reaktionsart und Anzahl der Reaktionsprodukte!

⑦ Vergleichen Sie Polyaddition und Polymerisation bezüglich Reaktionsart und chemischer Zusammensetzung von Monomermolekülen und entsprechenden Makromolekülen!

① Welches Volumen Kohlendioxid im Normzustand entsteht aus überschüssigem Polyisocyanat, dem 1 g Wasser zugesetzt wurde?

② Die Moleküle der Aminoverbindung und der Isoyanate reagieren unter Bildung der charakteristischen Atomgruppierung



Von welchem niedrigmolekularen Stoff ist diese Atomgruppe abzuleiten?

③ Erläutern Sie die Bildung von Polyurethan-Schaumstoffen!

die Beständigkeit der Polyisocyanate. Polyisocyanate müssen vor Luftfeuchtigkeit geschützt werden. ① ②

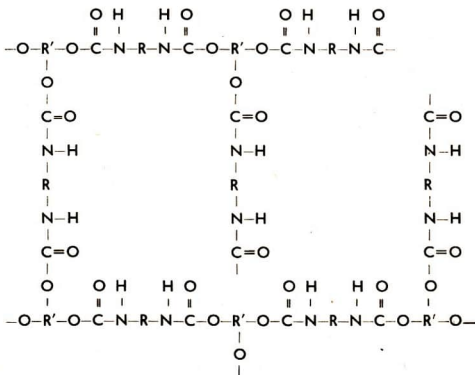
Durch Zusatz von Wasser zu den Ausgangsstoffen ist die Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen möglich. Wird den Ausgangsstoffen eine berechnete Menge Wasser zugefügt, so entsteht bei der Polyaddition Kohlendioxid, das als Treibgas bei der Herstellung des Schaumstoffs wirkt. Nach einem anderen Verfahren entsteht Schaumstoff durch Zusatz einer niedrigsiedenden organischen Flüssigkeit, wie Trichlorfluormethan. Während der exothermen Reaktion verdampft die Flüssigkeit und treibt das Reaktionsprodukt zum Schaumstoff auf.

► **Polyurethan-Schaumstoffe entstehen bei der Polyaddition, wenn die Reaktionsprodukte durch ein Treibgas aufgetrieben werden.**

Bei der Bildung der Polyurethan-Schaumstoffe muß die Reaktionsgeschwindigkeit für die Umsetzung der Ausgangsstoffe gesteuert werden. Die Aushärtung des Stoffgemisches, die Treibmittelwirksamkeit sowie die Schaumstabilität sind genau aufeinander abzustimmen. Dazu sind Zusätze notwendig, die den gebildeten Schaum so lange stabil halten, bis die Aushärtung des Stoffgemisches erfolgt ist. ③

38 Struktur und Eigenschaften von Polyurethanen

Polyurethane aus Glykol und Diisocyanaten bestehen aus linearen Makromolekülen. Reagieren Hydroxylverbindungen, deren Moleküle drei Hydroxylgruppen enthalten, mit Diisocyanaten, so entstehen Makromoleküle mit Seitenketten, die schließlich zu vernetzten Polyurethanen führen.



Vernetzte Polyurethane entstehen auch, wenn Polyisocyanate mit mehr als zwei Isoyanatgruppen im Molekül mit Glykol oder entsprechenden hochmolekularen Hydroxylverbindungen reagieren. Je nach Anzahl der funktionellen Gruppen in den Molekülen der Ausgangsstoffe entstehen lineare oder vernetzte Polyurethane, wobei Vernetzungsstellen entweder von der Hydroxylverbindung oder vom Polyisocyanat oder von beiden Ausgangsstoffen ausgehen können (Tab. 23). Durch geeignete Wahl der Ausgangsstoffe kann das Netzwerk eng oder weit sein.

Tabelle 23 Struktur und Eigenschaften der Polyurethane

Anzahl der Isoyanatgruppen in den Molekülen der Polyisocyanate	Anzahl der Hydroxylgruppen in den Molekülen der Polyhydroxylverbindungen	Struktur der Makromoleküle	Eigenschaften
2	2	linear	Thermoplast
2	3 oder mehr	vernetzt	Elast
3 oder mehr	2	vernetzt	beziehungs-
3 oder mehr	3 oder mehr	stark vernetzt	weise Duroplast

► **Lineare beziehungsweise vernetzte Polyurethane entstehen durch Polyaddition aus Hydroxylverbindungen und Polyisocyanaten mit je zwei beziehungsweise mehreren funktionellen Gruppen in den Molekülen. Die Struktur der Polyurethane ist abhängig von der Struktur der Ausgangsstoffe.**

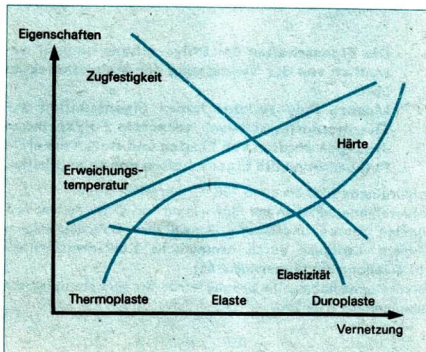


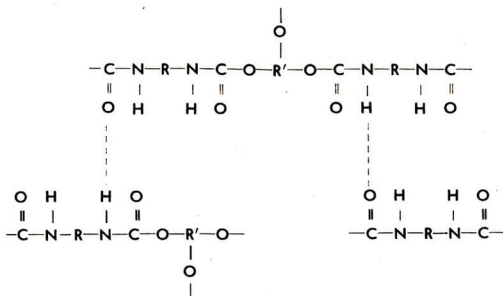
Abb. 34 Qualitativer Verlauf von Eigenschaftswerten und der Vernetzung bei Polyurethanen

Von der Struktur der Makromoleküle hängen die Eigenschaften der betreffenden makromolekularen Stoffe ab. Lineare Polyurethane sind Thermoplaste, wenig vernetzte Polyurethane Elaste und Polyurethane mit stark vernetzten Makromolekülen Duroplaste. Thermoplaste, Elaste und Duroplaste aus Polyurethanen haben die allgemeinen Eigenschaften dieser Werkstoffe (Abb. 34, S. 91).

Da die Vernetzung der Makromoleküle in den Polyurethanen durch die Ausgangsstoffe variierbar ist, können Polyurethane mit gewünschten Eigenschaften, „Polyurethane nach Maß“, hergestellt werden.

① ② ③ ④ ⑤

Von den zwischenmolekularen Wechselwirkungen beeinflussen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Makromolekülen der Polyurethane die Eigenschaften des Stoffes. Wenn in einem schwach vernetzten Polyurethan-Elast das Netzwerk durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen verdichtet wird, gehen die elastischen Eigenschaften zurück.



► Die Eigenschaften der Polyurethane hängen wesentlich von der Vernetzung der Makromoleküle ab.

Lineare Polyurethane haben Eigenschaften der Thermoplaste, schwach vernetzte Polyurethane die Eigenschaften von Elasten und stark vernetzte Polyurethane die Eigenschaften von Duroplasten.

▼ 46 Etwa 0,1 g PUR-Weichschaum beziehungsweise PUR-Hartschaum werden in Reagenzgläser mit Wasser, konzentrierter Schwefelsäure, Äthanol beziehungsweise Benzen gegeben. Nach 30 min werden die Veränderungen an den Schaumstoffproben untersucht.

Polyurethane sind bis etwa 100 °C thermisch stabil. Polyurethane behalten bei Einwirkung von Ölen, Fetten, verdünnten Säuren und Basen, Benzin ihre Gebrauchseigenschaften. Lediglich durch aromatische Kohlenwasserstoffe tritt Quellung ein (Experiment 46).

Polyurethane haben eine braune Farbe. Sie sind physiologisch unbedenklich. ④

39 Eigenschaften und Verwendung von Polyurethanen

Die Ausgangsstoffe für die Herstellung der Polyurethane werden in der Deutschen Demokratischen Republik im VEB Synthesewerk Schwarzheide produziert und in Straßensilofahrzeugen oder in Fässern zu den Verarbeitungsbetrieben transportiert. ⑦

Polyurethane, die aus linearen Makromolekülen bestehen, werden thermoplastisch zu Artikeln hoher Präzision, wie zum Beispiel zu Zahnrädern und Lagern, verarbeitet. Polyurethane, die aus vernetzten Makromolekülen bestehen, sind als Schaumstoffe, Gießharze, synthetisches Leder, Klebstoffe und Lacke geeignet.

Polyurethan-Schaumstoffe

Etwa 80% der Weltproduktion an Polyurethanen sind Schaumstoffe. Je nach Härte werden die Schaumstoffe in Hart- und Weichschaumstoffe eingeteilt. Hartschaumstoffe bestehen aus eng vernetzten Makromolekülen und gehören zu den duroplastischen Werkstoffen. Sie werden aus kurzkettingen Hydroxylverbindungen und Polyisocyanaten hergestellt. Als Treibmittel für die Schaumbildung dient häufig eine niedrigsiedende organische Flüssigkeit. Da das Treibgas in den geschlossenen Zellen verbleibt, erhält das Material auf Grund der geringen Wärmeleitfähigkeit des Treibgases hervorragende Wärmeisolationseigenschaften, die eine Verwendung von PUR-Hartschaum beim Bau von Kühlräumen und Rohrisolierungen ermöglichen. Durch den Einsatz von PUR-Hartschaumisolierungen in Kühlschränken kann das Kühlvolumen bei gleichen Außenabmessungen erhöht werden. Bei der Leichtbau-Verbundkonstruktion ist PUR-Hartschaum mit harten Deckschichten zum Beispiel aus Aluminium verbunden. ⑧

Hartschaumstoffe werden wegen ihrer geringen Dichte vielfältig im Boots- und Schiffbau, zum Beispiel für das Ausschäumen von Bojen, Booten, hohlen metallischen Schiffsmasten, Sinkkästen in Rettungsbooten und für die Herstellung von Rettungsringen, verwendet. ⑨

Besonders gute mechanische Eigenschaften, wie zum Beispiel hohe Festigkeit bei geringer Masse, haben die Hartschaumstoffe mit verdichteter Außenhaut. Reagieren die Ausgangsstoffe für die Herstellung der Polyurethane in geschlossenen, temperierten Formwerkzeugen unter Verdichtung, so entsteht ein Formteil, dessen Dichte von der Mitte zu den Rändern zunimmt und eine geschlossene Außenhaut hat. Hartschaumstoffe mit geschlossener Außenhaut werden in der Möbelindustrie zum Beispiel für Polstermöbelschalen verwendet.

PUR-Weichschaumstoffe sind wenig vernetzt. Die Schaumbildung erfolgt durch Kohlendioxid, das durch zugesetztes

① Stellen Sie die Formel für einen Strukturausschnitt von vernetzten Polyurethanen auf, die aus Triisocyanat

$$O=C=N-R-N=C=O$$


und Glykol entstehen!

② Vergleichen Sie die Lage der Vernetzungsstellen in Polyurethanen aus Triisocyanat und Glykol mit denen aus Diisocyanat und Hydroxylverbindungen mit 3 funktionellen Gruppen in den Molekülen!

③ Erläutern Sie den Zusammenhang zwischen der Struktur und thermoplastischen, elastischen sowie duroplastischen Eigenschaften der Polyurethane!

④ Vergleichen Sie physikalische Eigenschaften der Duroplaste, Elaste und Thermoplaste aus Polyurethanen (/ Abb. 34, S. 91)!

⑤ Begründen Sie die Zugehörigkeit der stark vernetzten Polyurethane zu den Duroplasten auf Grund der Härte (/ Abb. 34, S. 91)!

⑥ Erläutern Sie den Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen auf Eigenschaften von Polyurethanen!

⑦ Weshalb müssen die Ausgangsstoffe für Polyurethane in getrennten Gefäßen zu den Verarbeitungsbetrieben transportiert werden?

⑧ Erläutern Sie an Beispielen den vorteilhaften Einsatz von PUR-Schaumstoff zur Wärmeisolierung!

⑨ Weshalb ist der Einsatz von Hartschaumstoffen mit einer Dichte von $20 \dots 250 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ besonders günstig für den Boots-, Schiff-, Fahrzeugbau und bei der Produktion von Möbeln?

Wasser aus dem Polyisocyanat abgespalten wird. Zum Ende der Reaktion steigt durch zunehmende Vernetzung der Gasdruck in der Zelle so an, daß die Zellen platzen und das Kohlendioxid entweicht. Weichschaumstoffe sind meist offenporig. In Abhängigkeit von der Struktur der Ausgangsstoffe lassen sich PUR-Weichschaumstoffe in unterschiedlicher Dichte, Elastizität und verschiedenen Weichheitsgraden herstellen. ①

Weichschaumstoffe sind Halbfabrikate für die Polstermöbelindustrie. In der Textilindustrie werden luftdurchlässige Weichschaumstoffolien, die mit textilem Trägermaterial verklebt sind, zur Veredlung und Verbesserung der Trageigenschaften von Textilien ausgenutzt. Durch eine offenporige Zellenstruktur erhält das Material schallschluckende Eigenschaften. Dadurch ist der Werkstoff in der Schallsolationstechnik zur Lärmbekämpfung in Werkhallen, Büroräumen und Verkaufseinrichtungen geeignet. Auch als Verpackungsmaterial haben sich Weichschaumstoffe bewährt.

① Erklären Sie die unterschiedlichen Eigenschaften von Hart- und Weichschaumstoffen aus der Struktur der Makromoleküle und der Struktur des Schaumes!

② Weshalb sollen die Hände beim Streichen mit PUR-Lack durch Handschuhe geschützt werden? Weshalb ist eine gute Belüftung des Raumes beim Arbeiten mit PUR-Lack notwendig?

③ Weshalb müssen Fenster mit PUR-Zweikomponentenlack bei trockenem Wetter gestrichen werden?

④ Stellen Sie Verwendungsmöglichkeiten für Polyurethane im Haushalt und in Betrieben zusammen und begründen Sie den Einsatz von Polyurethanen an Stelle von anderen Werkstoffen!

⑤ Auf Grund welcher Eigenschaften können Polyurethane sogar als Gewebeimplantate in der Medizin verwendet werden?

⑥ Stellen Sie die Strukturformeln der entsprechenden Monomere für Polystyren, Polyvinylchlorid, Polyakrylnitril, Buna S, Polyamid auf und ordnen Sie die makromolekularen Stoffe Polymerisaten und Polykondensaten zu!

⑦ Vergleichen Sie einen Strukturausschnitt aus den Makromolekülen eines Polyamids und eines Polyurethans miteinander! Welche zwischenmolekularen Wechselwirkungen treten bei den Makromolekülen der Polyamide auf?

Polyurethan-Gießharze

Bei der Gießharztechnik entsteht ein fester makromolekularer Stoff ohne Poren. PUR-Gießharze können eng oder weit vernetzt sein, so daß die Werkstoffe hart oder elastisch sind. Nachteilig ist die relativ niedrige Dauertemperaturbeständigkeit der PUR-Gießharze, die unter 80 ... 140 °C liegt. PUR-Gießharze werden als Korrosionsschutz im Fahrzeugbau, für Beschichtungen von Fußböden, Treppen, Dächern, Fahrbahnbelägen, Flugzeugrollbahnen sowie als rutschfeste Beschichtungen der Schiffsdecke verwendet.

Als Sportbodenbelag sind PUR-Gießharze unter Zusatz von Füllstoffen auf Asphalt- oder Betonuntergrund besonders geeignet. Beschichtungen aus Polyurethanen haben eine hohe Beständigkeit.

Gießfähige Elaste sind Werkstoffe, die Eigenschaften von Duroplasten haben und im Maschinen- und Werkzeugbau, in Anlagen- und Apparatebau sowie in der Braunkohlenindustrie verwendet werden.

Polyurethan-Leder

Mit Polyurethanen beschichtete Gewebe und Trägermaterialien aus Naturfaser- und Chemiefaserstoffen werden für die Bekleidungs-, Täschnerwaren- und Schuhwarenindustrie eingesetzt. Das Material läßt sich einfärben, lackieren, knautschen und schweißen. Geringer Abrieb, Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit und ein textiler bis lederartiger Griff sind die besonderen Eigenschaften von PUR-Leder. Synthetisches Oberleder auf PUR-Basis wurde von Forschungsinstituten der Deutschen Demokratischen Republik und der

Sowjetunion im Rahmen eines Regierungsabkommens gemeinsam entwickelt und hat den Handelsnamen Ekraled-PUR. Die Polyurethane lassen sich aus einer Lösung ausfällen. Dadurch entsteht eine mikroporöse Struktur, die zum Beispiel eine der wichtigsten ledertypischen Eigenschaften, die hohe Wasserdampfdurchlässigkeit, bewirkt (Abb. 35).

Polyurethan-Klebstoffe

Mit den PUR-Klebstoffen, die hart, elastisch oder weich eingestellt sind, können besonders Leder und poröse Materialien verbunden werden. Die Festigkeit der Klebeverbindungen hängt wesentlich von der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ab.

Polyurethan-Lacke

PUR-Lacke sind besonders fest haftende und widerstandsfähige Anstrichmittel, da die Makromolekülbildung beziehungsweise die weitgehende Vernetzung direkt auf dem Untergrund erfolgt. Der Lackfilm ist elastisch bis spröde beziehungsweise weich bis hart.

Bei PUR-Zweikomponentensystemen werden die Hydroxylverbindungen und die Polyisocyanate getrennt aufbewahrt und kurz vor der Verwendung vermischt. PUR-Zweikomponentenlacke sind äußerst widerstandsfähig. Die PUR-Lacke eignen sich als licht- und witterungsbeständige Außenanstriche für Fenster, als Korrosionsschutzlacke und als Unterwasseranstrich im Schiffbau. ② ③ ④ ⑤

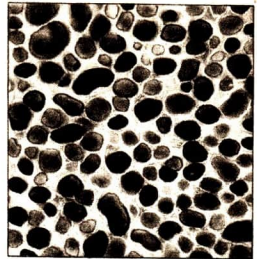


Abb. 35 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mikroporöser Strukturen

40 Synthetische makromolekulare Stoffe

Synthetische makromolekulare Stoffe werden durch Polymerisation, Polykondensation beziehungsweise Polyaddition hergestellt. In Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad der Makromoleküle entstehen Stoffe mit den Eigenschaften von Thermoplasten, Elasten oder Duroplasten. Wegen der geringen Vernetzungsmöglichkeiten bei der Polymerisation gegenüber der Polykondensation und Polyaddition sind Duroplaste meist Polykondensate oder Polyaddukte.

Durch Polymerisation, Polykondensation beziehungsweise Polyaddition entstehen auch die Chemiefaserstoffe. Da die Fasern und Seiden dieser Stoffe eine hohe Zugfestigkeit in Richtung des Fadens haben müssen, sind Polymere mit Makromolekülen linearer Struktur als Chemiefaserstoffe besonders geeignet. In den Makromolekülen von Chemiefaserstoffen wirken starke zwischenmolekulare Anziehungskräfte. Polyamide aus ϵ -Kaprolaktam und Polyakrylnitril sind die besten Chemiefaserstoffe. ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪

⑧ Welche Unterschiede bestehen in der chemischen Zusammensetzung zwischen Dederon und Wolpryla?

⑨ Vergleichen Sie die Härte, Zugfestigkeit und Elastizität von Duroplasten, Elasten und Thermoplasten miteinander!

⑩ Begründen Sie den vorteilhafteren Einsatz von Niederdruckpolyäthylen gegenüber Hochdruckpolyäthylen zur Herstellung von Eimern, Körben und Wannen!

⑪ Stellen Sie Strukturmerkmale, entsprechende Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten für Polyurethane zusammen!

Struktur, Eigenschaften und Verwendung natürlicher makromolekularer Stoffe

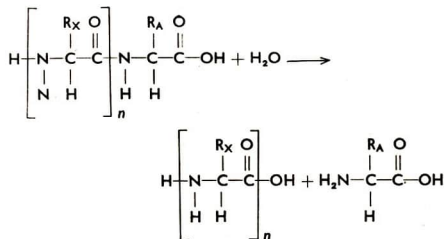
Unter den natürlichen makromolekularen Stoffen Proteine, Stärke und Zellulose haben die Proteine die größte Bedeutung. Schon der Name Protein — abgeleitet aus dem Griechischen „ich nehme den ersten Platz ein“ — ist sehr treffend gewählt, weil ohne Proteine kein Leben existiert.

Die Erforschung der Proteinsynthesen dient nicht nur der Untersuchung der Lebensvorgänge und der Vererbung oder der Lösung medizinischer Probleme, sondern sie ist die Voraussetzung für die technische Nutzung dieser wissenschaftlichen Erkenntnisse. Durch die Erfolge der Eiweißforschung können auch Fragen der menschlichen und tierischen Ernährung gelöst werden.

Die Struktur der Proteine des tierischen und pflanzlichen Organismus ist sehr kompliziert. Dennoch bestehen auch bei natürlichen makromolekularen Stoffen gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften. Die Untersuchung dieser Zusammenhänge bei den Proteinen ist auch bei einfachen Spaltprodukten, den 2-Aminosäuren, möglich.

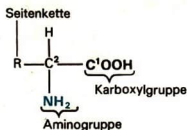
41 Struktur und Eigenschaften von 2-Aminosäuren

Die Proteine werden durch Hydrolyse in Polypeptide und 2-Aminosäuren gespalten.



▼ 47 Eiklar eines Hühnerreis wird mit der vierfachen Menge Wasser versetzt. Einige Kubikzentimeter der getrübbten Lösung sind mit wässriger Kaliumhydroxidlösung zu erhitzen. Die entstehenden Dämpfe werden mit Lackmuspapier geprüft. Die Flüssigkeit ist nach Verdünnen mit Wasser und Filtration auf Bleiazetatpapier zu tropfen.

Die entstehenden 2-Aminosäuren enthalten mindestens eine Karboxylgruppe und eine Aminogruppe in den Molekülen. Die sauren Eigenschaften der Aminosäuren sind durch die Aminogruppe in den Molekülen stark abgeschwächt. Die Aminosäuren reagieren in wässriger Lösung neutral oder nur schwach sauer. Durch Erhitzen der 2-Aminosäuren tritt in basischer Lösung eine Zersetzung unter Bildung von Ammoniak und Sulfiden ein (Experiment 47).



Neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff kommt auch Schwefel in einigen Aminosäuren vor. Etwa 20 verschiedene 2-Aminosäuren (Tab. 24) sind besonders häufig in Proteinen enthalten.

① ② ③ ④

Bei der Hydrolyse der Proteine entstehen 2-Aminosäuren mit einer ganz bestimmten räumlichen Struktur.

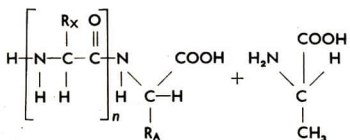
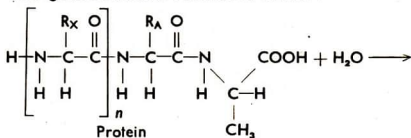


Tabelle 24 2-Aminosäuren $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COOH}$ in den Proteinen

Name	Strukturformel	Seitenkette R	Kurzbezeichnung
Glyzin (Aminoessigsäure)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$-\text{H}$	Gly
Alanin (2-Aminopropansäure)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array} $	$-\text{CH}_3$	Ala
Glutaminsäure (2-Aminopentandisäure)	$ \begin{array}{c} (\text{CH}_2)_2-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array} $	$-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Glu
Lysin (2,6-Diaminohexansäure)	$ \begin{array}{c} (\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array} $	$-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$	Lys

① Erläutern Sie das Prinzip der Hydrolyse von Proteinen!

② Bei der Hydrolyse von 100 g eines Proteins entsteht ein Gemisch von Aminosäuren mit einer Gesamtmasse von 100,45 g. Erklären Sie die auftretende Massendifferenz!

③ Erläutern Sie an Beispielen die Begriffe Protein und Polypeptid!

④ Welche chemischen Elemente enthält das untersuchte Eiweiß (Experiment 47)?

Die Moleküle des Alanins sind wie die Moleküle des Methans tetraedrisch aufgebaut. Aus der Tetraederstruktur des Alaninmoleküls ergibt sich noch ein spiegelbildliches, aber nicht identisches Alaninmolekül (Abb. 36). Da vom Alanin unter-

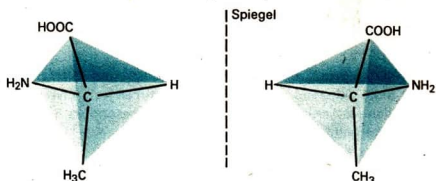
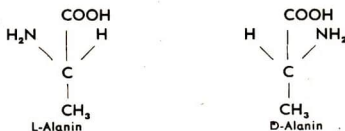


Abb. 36
Bild und Spiegelbild von Alanin

schiedliche Moleküle existieren, die sich in der räumlichen Anordnung der Atomgruppen am Kohlenstoffatom 2 unterscheiden, gibt es auch zwei verschiedene Stoffe, L-Alanin und D-Alanin.



► **2-Aminosäuren, deren Moleküle nicht mit ihrem Spiegelbild identisch sind, existieren in zwei Stoffen mit unterschiedlicher räumlicher Struktur der Moleküle.**

In vielen Fällen läßt sich schon aus der Strukturformel die Existenz von Stoffen unterschiedlicher räumlicher Struktur vermuten, wenn Kohlenstoffatome mit vier unterschiedlichen Atomgruppen enthalten sind. Da die räumliche Wiedergabe von Strukturformeln umständlich ist, wird das tetraedrische Molekül in eine Ebene projiziert (Abb. 37). Befindet sich die Karboxylgruppe oben und zeigt die Aminogruppe nach links, so wird die räumliche Struktur des Moleküls als L-Form, der entsprechende Stoff zum Beispiel als L-Alanin bezeichnet. Bei entsprechender Lage der Aminogruppe auf der rechten Seite liegt die D-Form beziehungsweise D-Alanin vor.

► **Moleküle von D- und L-Aminosäuren unterscheiden sich nur in der räumlichen Anordnung der Atomgruppen am Kohlenstoffatom 2.**

Bei der Hydrolyse von Proteinen entstehen immer L-Aminosäuren. Zwischen der Struktur der Moleküle und den Eigenschaften der 2-Aminosäuren besteht ein enger Zusammenhang. Dabei werden nur bestimmte Eigenschaften von der räumlichen Struktur der Moleküle beeinflusst. Beim Erhitzen zerfallen 2-Aminosäuren. Es entsteht unabhängig von der

① Begründen Sie mit Hilfe von Modellen, daß die Moleküle von D-Alanin und L-Alanin unterschiedliche Moleküle sind!

② Erklären Sie mit Hilfe von Modellen, daß die Umwandlung von D-Formen in L-Formen nur durch Spaltung von Atombindungen in den Molekülen möglich ist!

③ Erklären Sie mit Hilfe einer Modellbetrachtung, daß Glyzin weder in einer D-Form noch in einer L-Form existiert!

④ Leiten Sie aus den Strukturformeln von-Glutaminsäure und Lysin die Existenz von D-Formen und L-Formen ab!

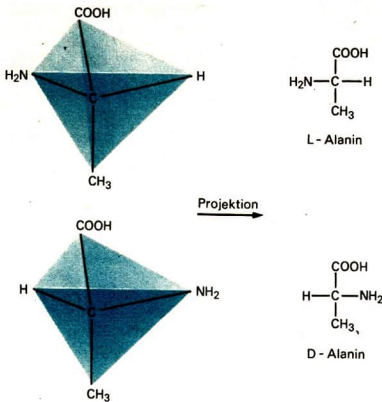


Abb. 37 Projektion der räumlichen Strukturformel in die Papierebene

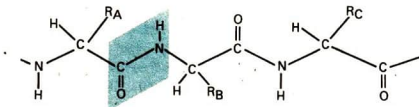
räumlichen Struktur der Moleküle Kohlendioxid. Sind dagegen Reaktionen von der räumlichen Struktur der Moleküle abhängig, so reagieren D-Aminosäuren und L-Aminosäuren unterschiedlich. Einige Enzyme spalten zum Beispiel nur aus D-Aminosäuren oder nur aus L-Aminosäuren Kohlendioxid ab.

► **D- und L-Aminosäuren unterscheiden sich in solchen Eigenschaften voneinander, die von der räumlichen Struktur der Moleküle abhängig sind.**

① ② ③ ④ ⑤ ⑥

42 Struktur von Proteinen

Proteine und synthetische makromolekulare Stoffe haben das gleiche Aufbauprinzip. Grundbausteine sind für die Moleküle der Proteine Molekülreste von L-Aminosäuren, die zwar verschiedene, aber räumlich immer gleich orientierte Seitenketten enthalten. In der gestreckten Gestalt der Makromoleküle liegen die Seitenketten jedes ersten und dritten Grundbausteins immer auf der gleichen Seite des Makromoleküls. ⑦



In den linearen Makromolekülen sind die Molekülreste von L-Aminosäuren wie im Polyamid über die Karbonsäure-

⑤ Begründen Sie, daß D-Alanin und L-Alanin verschiedene Stoffe sind!

⑥ Vergleichen Sie die Hydrolyse der Proteine mit der thermischen Zersetzung von Polystyren und dem Abbau der Stärke zu Glukose!

⑦ Vergleichen Sie die Struktur der Moleküle bei Polypeptiden und bei Polyamiden!

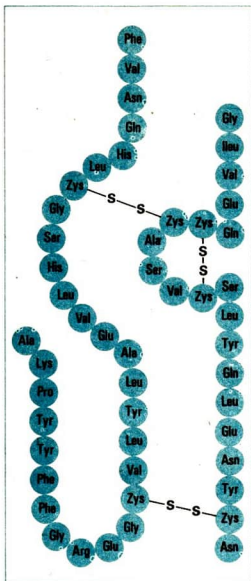


Abb. 38 Primärstruktur von Insulin

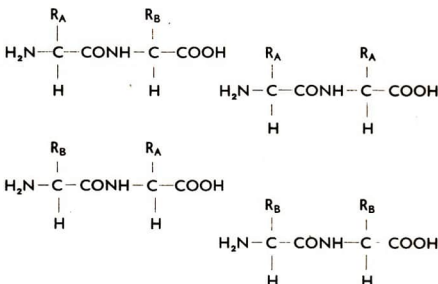
- ① Erläutern Sie an Beispielen die Begriffe Dipeptid, Polypeptid und Eiweiß!
- ② Stellen Sie die Strukturformeln für alle möglichen Tripeptide auf, die aus zwei verschiedenen L-Aminosäuren gebildet werden können!
- ③ Berechnen Sie aus der durchschnittlichen relativen Molekülmasse der Grundbausteine von 117,7 die relative Molekülmasse des Insulins (Abb. 38, S. 100)! Begründen Sie die Zuordnung von Insulin zu Polypeptiden!
- ④ Berechnen Sie unter Verwendung der Anzahl der Grundbausteine des Insulins die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten für ein Polypeptid, dessen Makromoleküle wie Insulin 17 verschiedene Molekülreste von L-Aminosäuren enthalten!

amidgruppen ($-\text{CO}-\text{NH}-$), die bei den Proteinen Peptidbindung genannt wird, verbunden.

► **Die meist linearen Makromoleküle der Proteine bestehen aus Grundbausteinen von L-2-Aminosäuren, die über die Peptidbindung miteinander verbunden sind.**

Proteine mit wenigen Grundbausteinen in den Molekülen sind Peptide. Je nach der Anzahl der Molekülreste von L-Aminosäuren in den Molekülen werden Dipeptide, Tripeptide, Tetrapeptide und schließlich Polypeptide unterschieden. Die eigentlichen Proteine haben eine relative Molekülmasse von mehr als 10000.

Bei Proteinmolekülen, die aus 20 verschiedenen Grundbausteinen von L-Aminosäuren und aus insgesamt 100 Grundbausteinen bestehen, sind 20^{100} Strukturen möglich, wenn die Reihenfolge der einzelnen Aminosäurereste nicht festgelegt ist. Selbst bei einem Dipeptid mit 2 verschiedenen Aminosäuren sind vier Strukturen der Dipeptidmoleküle möglich.



Die Reihenfolge der Molekülreste von L-Aminosäuren in den Makromolekülen ist die **Primärstruktur** der Protein- und Polypeptidmoleküle. Sie wird durch die Art und Anzahl der Grundbausteine in den Makromolekülen gekennzeichnet. Aus der Primärstruktur des Insulinmoleküls (Abb. 38) geht hervor, daß Molekülreste von 17 verschiedenen L-Aminosäuren am Aufbau der Makromoleküle beteiligt sind. Die beiden Ketten werden durch Disulfidbindungen ($-\text{S}-\text{S}-$), die durch Reaktion schwefelhaltiger Grundbausteine entstehen, verbunden.

► **Durch die Primärstruktur wird die Reihenfolge (Sequenz) der Molekülreste von L-2-Aminosäuren in den Molekülen der Proteine und Polypeptide angegeben. Die unterschiedliche Reihenfolge verschiedener Grundbausteine in den Molekülen bedingt die Vielzahl der Proteine und Polypeptide.** ① ② ③ ④ ⑤

Die Makromoleküle der Proteine liegen keinesfalls immer in langgestreckter Form vor. Sie können in verschiedener Art geknäuelt, aufgerollt oder gefaltet sein. Sie haben eine räumliche Struktur. Häufig ist die Struktur der Makromoleküle eine Wendel oder Helix (Abb. 39). Die Molekülreste der L-Aminosäuren sind spiralförmig angeordnet, die Molekülgestalt ist mit einer Schraube vergleichbar. Da alle Molekülreste von Aminosäuren den gleichen räumlichen Bau haben, sind alle Seitenketten in der Helix gleich orientiert. Die Seitenketten im Makromolekül sind nach außen gerichtet. Bei der α -Helix entfallen 3,6 Molekülreste von Aminosäuren auf eine Windung der rechtsgängigen Wendel. Daneben gibt es noch weitere **Helixstrukturen**, die sich durch den Windungssinn, die Ganghöhe und die Anzahl der Grundbausteine je Windung unterscheiden. Alle Helixstrukturen werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den CO- und NH-Gruppen verschiedener Peptidbindungen des gleichen Proteins stabilisiert. Proteine mit Helixstrukturen in den Makromolekülen sind am Aufbau der tierischen Wolle beteiligt. Die Naturseide besteht aus Proteinen, deren Makromoleküle **Faltblattstruktur** haben (Abb. 40). Die Falblattstruktur entsteht durch Zusammenlagerung von gestreckten Polypeptidketten, die parallel oder antiparallel zueinander verlaufen können. Die Stabilität der Falblattstruktur ist ebenfalls auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Atomgruppen der Peptidbindungen benachbarter Ketten zurückzuführen. Solche Falblattstrukturen sind innerhalb bestimmter Abschnitte eines Makromoleküls oder zwischen verschiedenen Makromolekülen möglich. Die Seitenketten befinden sich wegen des Aufbaus der Proteine aus Aminosäuren gleicher räumlicher Struktur abwechselnd oberhalb und unterhalb des gefalteten Blattes. Die Falblattstruktur ist bei Proteinen mit Seitenketten kleinen Raumbedarfs in den Makromolekülen, wie zum Beispiel Methylgruppen und Wasserstoffatomen, begünstigt. Bei größeren Seitenketten in den Makromolekülen kommt die Helixstruktur häufiger vor. Falblattstruktur und Helixstruktur sind **Sekundärstrukturen** der Proteinmoleküle. ⑥

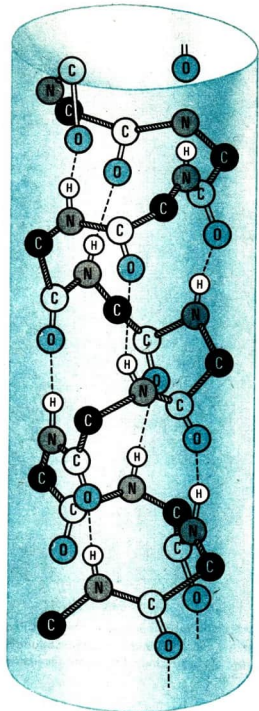


Abb. 39 Helixstruktur eines Proteins

- Die Sekundärstruktur der Proteinmoleküle ist die räumliche Anordnung der Makromoleküle. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb eines Makromoleküls beziehungsweise zwischen verschiedenen Makromolekülen kommen Helixstrukturen beziehungsweise Falblattstrukturen zustande.

Ein Proteinmolekül mit Helixstruktur kann gefaltet, es kann darüber hinaus verzweigt und mit weiteren Makromolekülen in einem biologisch spezifisch wirksamen Verband enthalten sein. In den Proteinmolekülen liegen also recht komplizierte räumliche Strukturen vor, die als **Tertiärstruktur** der Proteinmoleküle bezeichnet werden. Die Tertiärstruktur ist auf

⑤ Bei der Hydrolyse ergeben 100 g eines Proteins 0,89 g L-Alanin. Wie groß ist die relative Molekülmasse des Proteins, wenn aus einem Makromolekül ein Molekül L-Alanin entsteht?

⑥ Welcher Art ist die Sekundärstruktur der Makromoleküle im Naturseidenfaden, wenn der Anteil von Molekülresten des Glyzins und des L-Alanins besonders groß ist?

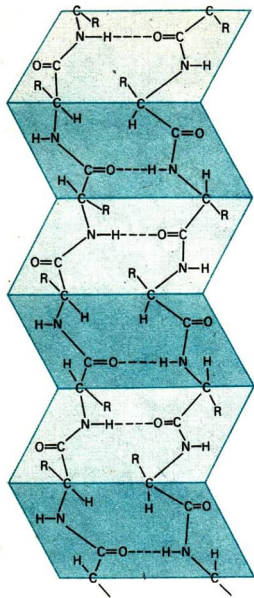


Abb. 40 Falblattstruktur eines Proteins, die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien eingezeichnet

Wechselwirkungen der Seitenketten eines Makromoleküls oder mehrerer Makromoleküle zurückzuführen.

► **Die Tertiärstruktur der Proteinmoleküle ist die räumliche Anordnung aller Molekülteile innerhalb eines Proteinmoleküls.**

Wenn eine α -Helix gefaltet ist und die Faltungen alle in einer Ebene liegen, so ist als Tertiärstruktur ein ebenes Gebilde vorhanden (Abb. 41). Myoglobin, ein Protein, das wie Hämoglobin Sauerstoff binden kann und im Muskel zum Sauerstofftransport dient, besteht aus verzweigten Makromolekülen, deren α -Helix unregelmäßig gefaltet ist (Abb. 42). Als Tertiärstruktur liegt ein kugelförmiges Gebilde vor. Neben der Struktur des Myoglobins konnte bisher nur die Tertiärstruktur der Hämoglobinmoleküle vollständig aufgeklärt werden.

Die Entwicklung von Modellen für die Struktur von Proteinmolekülen ist das Verdienst des amerikanischen Wissenschaftlers *Linus Pauling*. Aus Röntgenstrukturuntersuchungen leitete *Pauling* die Modellvorstellungen über die Helixstruktur und Falblattstruktur von Eiweißmolekülen ab. Besondere Verdienste hat sich *Pauling* auch um die Theorie der chemischen Bindung erworben. Die Elektronegativitätstabelle zur Beurteilung der Art und der Stabilität einer chemischen Bindung ist von ihm entwickelt worden. Im Jahre 1954 wurden seine Arbeiten mit der Verleihung des Nobelpreises für Chemie gewürdigt. *Pauling* ist Ehrenmitglied zahlreicher wissenschaftlicher Akademien und Ehrendoktor der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin.

Pauling ist nicht nur ein hervorragender Wissenschaftler, sondern auch ein aktives Mitglied der amerikanischen Friedensbewegung. Im Jahre 1958 überreichte *Pauling* den Vereinten Nationen einen Appell von 11 000 Wissenschaftlern aus 49 Ländern zur Einstellung der Atomwaffenversuche. Um die Gefahr der radioaktiven Verseuchung besser beweisen zu können, führte er zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten aus und wies nach, daß Strontium 90 Knochenkrebs und Leukämie, Jod 131 Schilddrüsenkrebs und Kohlenstoff 14 sowie Zäsium 137 andere furchtbare Krankheiten hervorrufen. *Pauling* hat energischen Protest gegen die Herstellung der Neutronenbombe erhoben.

▼ 48 Eine Eiweißlösung wird mit Natriumhydroxidlösung versetzt. Dann ist tropfenweise Kupfer(II)-sulfatlösung zuzusetzen.

▼ 49 Eiweißlösung wird vorsichtig erhitzt.

▼ 50 Eiweißlösung ist mit Äthanol zu versetzen.

▼ 51 Eiweißlösung wird mit verdünnter Salpetersäure versetzt!

43 Eigenschaften der Proteine

Proteine verschiedener Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur haben unterschiedliche physikalische, chemische und biologische Eigenschaften.

In den globulären Proteinen liegen einzelne Makromoleküle vor, die zu meist kugelförmigen Gebilden gefaltet sind. Durch das günstige Verhältnis zwischen Volumen und Oberfläche der Makromoleküle ist die Berührungsfläche zwischen

globulären Proteinmolekülen klein, so daß nur schwache zwischenmolekulare Kräfte wirksam werden. Das führt zur Wasserlöslichkeit der Proteine.

Globuläre Proteine können durch die Biuretreaktion (Experiment 48) nachgewiesen werden. Viele globuläre Proteine sind selbst oder in Verbindung mit einem Nichteiweißanteil Enzyme. Die spezifische Wirkung der Enzyme, entweder nur D- oder L-Alanin unter Kohlendioxidabspaltung zu zersetzen, hängt wesentlich mit der Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur der betreffenden Proteinmoleküle zusammen. Dabei müssen Enzymoberfläche und räumliche Struktur von D- oder L-Alanin bei einer ablaufenden Reaktion wie Schlüssel und Schloß zueinander passen. Schon eine geringe Änderung der Primärstruktur des Enzymmoleküls kann die entsprechende katalytische Wirkung verhindern.

Tritt zum Beispiel in den Hämoglobinmolekülen eine Änderung der Primärstruktur ein, indem von den insgesamt 300 Seitenketten in den Grundbausteinen eine Seitenkette in den Molekülresten von Glutaminsäure durch eine andere ersetzt wird, so sinkt die Löslichkeit derart ab, daß der Sauerstofftransport nicht mehr möglich ist. Das ist die Ursache einer Blutkrankheit, der Sichelzellenanämie. Andererseits ist eine biologische Funktion wie der Sauerstofftransport im Blut durch Hämoglobin nicht notwendig an eine bestimmte Primärstruktur der Proteinmoleküle gebunden. So unterscheiden sich die Proteinmoleküle im Hämoglobin des Menschen mit 146 Molekülresten von L-Aminosäuren von den Hämoglobinmolekülen des Gorillas in einem Grundbaustein, beim Schwein in 10 und beim Pferd in 26 Grundbausteinen. Die Unterschiede in der Primärstruktur der Proteinmoleküle sind ein Ausdruck der Evolution der Lebewesen. Da es etwa 10 Millionen Jahre dauert, bis ein Grundbaustein der L-Aminosäuren bleibend verändert wird, sind die Proteine als „Uhren der Evolution“ bei der Entwicklung des Lebens zu betrachten.

Die meisten löslichen Proteine haben die Eigenschaft der **Denaturierung**. Bei der Denaturierung wird die Tertiär- und Sekundärstruktur zerstört. Das ist durch Erhitzen, Zugabe von Säuren oder organischen Lösungsmitteln möglich (Experimente 49, 50, 51). Mit der räumlichen Struktur der Proteinmoleküle ändern sich auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften. So wird zum Beispiel die Löslichkeit der Proteine beim Hartwerden der Eier während des Kochens und beim Gerinnen der Milch herabgesetzt. Denaturierte Proteine lassen sich im Vergleich zu nicht denaturierten leichter durch Enzyme und Säuren hydrolysieren. Durch Auflösen der Wasserstoffbrückenbindungen in den Proteinmolekülen entfallen sich die Polypeptidketten, und alle Peptidbindungen können aufgespalten werden. Da die Primärstruktur der Proteinmoleküle bei der Denaturierung unverändert bleibt, kann die Denaturierung von Proteinen unter bestimmten Bedingungen rückgängig gemacht

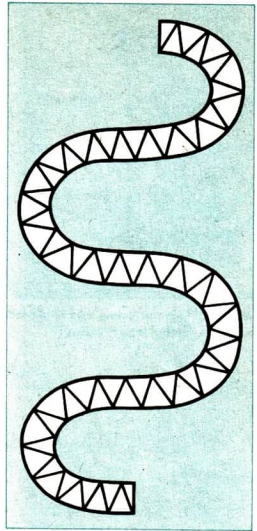


Abb. 41 Ebene Faltung einer Helix

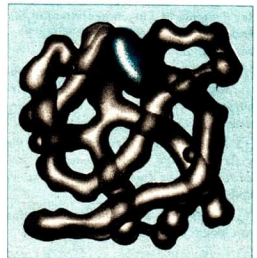


Abb. 42 Tertiärstruktur des Myoglobinmoleküls

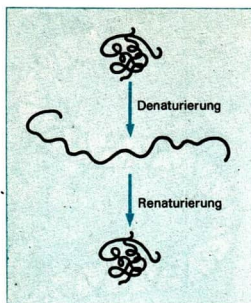


Abb. 43 Denaturierung und Rückreaktion eines globulären Proteins

werden (Renaturierung) (Abb. 43). Ein solcher Vorgang wird als reversibel bezeichnet.

► **Denaturierung ist ein Vorgang, bei dem durch chemische oder physikalische Einflüsse die biologische Wirkung eines Proteins verändert wird.**

① ② ③

Fibrilläre Proteine haben fadenartige Struktur. Wenn die Makromoleküle durch viele Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind, nimmt die Löslichkeit der Stoffe in Wasser ab. Damit ist eine wichtige Eigenschaft der Gerüstsubstanzen in tierischen Geweben zu erklären. Der Übergang von lockeren Helixstrukturen in engere Helixstrukturen beziehungsweise von schraubenförmigen in gestreckte Strukturen und umgekehrt läuft im lebenden Organismus bei der Bewegung der Muskeln unter Lösen und erneutem Bilden von Wasserstoffbrückenbindungen ab.

Am Aufbau der Haare sind Proteine mit Helixstruktur beteiligt. In feuchter Wärme lassen sich die Wollhaare auf die doppelte Länge strecken. Dabei werden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Windungen einer Helix gelöst und zwischen verschiedenen Polypeptidketten in einer Faltblattstruktur neu ausgebildet. Die Unterschiede zwischen tierischer Wolle und Naturseide lassen sich zum großen Teil auf die kleineren Seitenketten in den Molekülresten der L-Aminosäuren des Naturseidfadens und der daraus folgenden Faltblattstruktur zurückführen. Die Zähigkeit der Sehnen wird durch den Einbau solcher Aminosäuren erreicht, die über die Seitenkette zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen in den Makromolekülen ausbilden können. ④ ⑤ ⑥

► **Viele chemische, physikalische und biologische Eigenschaften der Proteine sind aus der Primärstruktur, Sekundärstruktur und Tertiärstruktur der Proteinmoleküle zu erklären.**

44 Bedeutung von Eiweißsynthesen

Die erste chemische Polypeptidsynthese gelang im Jahre 1903 durch *Emil Fischer*. Er erhielt ein Polypeptid mit Makromolekülen aus 18 Molekülresten von L-Aminosäuren. Durch die Entwicklung neuer Analysenverfahren, wie der Gaschromatografie, der Dünnschicht- und Papierchromatografie sowie der Elektrophorese, gelang 1963 die Synthese des Insulins und 1969 die Synthese des Enzyms Ribonuklease, das aus 124 Molekülresten von L-Aminosäuren besteht.

Synthetisches Insulin kann genau wie das natürliche Insulin den Kohlenhydratstoffwechsel regulieren. Da die biologische Wirkung des Proteins eng mit der Molekülgestalt der Makromoleküle zusammenhängt, gibt es keine „magische Lebenskraft“, die das Molekülgerüst in der Zelle formt. Vielmehr

① Durch welche physikalischen und chemischen Einwirkungen wird die Denaturierung bei löslichen Proteinen ausgelöst?

② Erklären Sie die Änderung der Eigenschaften bei der Denaturierung der Proteine in Zusammenhang mit der Änderung der Molekülgestalt der Proteinmoleküle!

③ Weshalb verläuft eine Denaturierung irreversibel, wenn durch Erhitzen die Primärstruktur der Proteinmoleküle verändert wurde?

④ In welcher Hinsicht erfüllen die Makromoleküle der Proteine die Anforderungen an die Struktur eines Faserstoffs?

⑤ Welche Eigenschaften werden von einem Faserstoff erwartet?

⑥ Vergleichen Sie die Struktur und die entsprechenden Eigenschaften von Wolle und Naturseide!

wird die Sekundär- und Tertiärstruktur als die stabilste Anordnung der Polypeptidkette durch die Primärstruktur der Proteinmoleküle bestimmt.

Neben der chemischen Synthese ist eine enzymatische Synthese von Polypeptiden und Proteinen möglich. Über viele komplizierte Zwischenprodukte laufen enzymatische Vorgänge im Organismus ab. Beim Eiweißstoffwechsel erfolgt ein Abbau von Nahrungseiweiß durch Enzyme in Aminosäuren, die zum Teil weiter abgebaut oder zum Aufbau von körpereigenem Eiweiß verwendet werden.

Mikroorganismen sind in der Lage, komplizierte organische Stoffe aufzubauen. Das wird in der mikrobiologischen Industrie zur Produktion von Eiweiß, Aminosäuren, Enzymen, Antibiotika und anderen Produkten ausgenutzt. So werden gegenwärtig industriell hergestellte Enzyme in verschiedenen Gebieten als Biokatalysatoren eingesetzt. In der Medizin sind bei Verdauungsstörungen Medikamente, die Verdauungsenzyme enthalten, geeignet. In der pharmazeutischen Industrie dienen Enzyme für die Gewinnung einer Ausgangssubstanz für zahlreiche synthetische Penizilline. Zur Abtrennung von L-Aminosäuren, die bei der Synthese im Gemisch mit D-Aminosäuren entstehen, wird die spezifische Reaktionsfähigkeit der Enzyme genutzt. Enzyme ermöglichen in der Brauindustrie die Verzuckerung der Stärke, das heißt die Spaltung in Monosaccharide.

Der Mangel an Eiweißnahrung in vielen Ländern der Erde hat zu Mangelkrankheiten geführt, die sich in einer hohen Sterblichkeit im Säuglings- und Kleinkindalter auswirkt. Die Erschließung neuer Nahrungsquellen für Eiweiß gehört zu den vordringlichen Aufgaben der Biologie, der Landwirtschaft und der Chemie. ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫

In den sozialistischen Ländern wird im Rahmen des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe gemeinsam an der Erhöhung des Nährwertes vorhandener und der Entwicklung neuer hochwertiger Nahrungsmittel gearbeitet. Das Komplexprogramm von 1971 für die weitere Vertiefung und Vervollkommnung der Zusammenarbeit und Entwicklung der sozialistischen ökonomischen Integration der Mitgliedsländer des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe enthält hierzu konkrete Festlegungen. Die Erfolge der Polypeptid- und Eiweißforschung beeinflussen die wissenschaftlich-technische Entwicklung in vielen Bereichen der Volkswirtschaft. Durch Zugabe von synthetischen L-Aminosäuren ist es möglich, ungünstig zusammengesetzte Proteine, denen also wichtige L-Aminosäuren fehlen, zu verbessern. So muß im Getreideeiweiß die essentielle Aminosäure L-Lysin ergänzt werden. Die Mengen an pflanzlichem und tierischem Eiweiß reichen für die menschliche Ernährung schon gegenwärtig nicht mehr aus. Daher werden Experimente durchgeführt, das Plankton der Weltmeere sowie Zellulose und Erdölprodukte zur Erzeugung von tierischem Eiweiß zu nutzen. So ist durch Zucht von Hefen in der Paraffinfraktion des Erdöls die Produktion

⑦ Erklären Sie die Möglichkeit des reversiblen Verlaufs der Denaturierung!

⑧ Werten Sie die Annahme einer „magischen Lebenskraft“ vom Standpunkt des dialektischen Materialismus!

⑨ Die Verluste bei der Umwandlung von pflanzlichem in tierisches Eiweiß betragen mitunter 90%. Werten Sie die Gewinnung von „synthetischer Milch“ aus Luzerne und „Hühnerfleisch“ aus Sojabohnen!

⑩ Welche Stickstoffquelle wird für die Herstellung von Hefe-eiweiß eingesetzt?

⑪ Aus welcher Stickstoffverbindung in den Strohpellets werden in den Wiederkäuern Proteine synthetisiert?

⑫ Zeigen Sie das Wirken des Gesetzes von der Einheit und dem Kampf der Gegensätze am Beispiel der Bildung eines Dipeptids aus zwei unterschiedlichen 2-Aminosäuren!

von Eiweiß möglich. Dieses Eiweiß kann bereits 1980 so gereinigt werden, daß es als Viehfutter geeignet ist.

► **Polypeptide und Proteine können synthetisch hergestellt werden. Proteine sind Stoffwechselprodukte. Die Erforschung der Eiweißsynthese hat besondere Bedeutung für die Landwirtschaft und Medizin.**

① Nennen Sie Beispiele für Thermoplast, Duroplast, Elast, Chemiefaserstoffe!

② Welche Anforderungen an die Struktur der Makromoleküle müssen in makromolekularen Stoffen erfüllt sein, wenn diese die Eigenschaften von Thermoplasten, Faserstoffen, Elasten oder Duroplasten haben?

③ Stellen Sie die Grundbausteine in natürlichen und synthetischen makromolekularen Stoffen zusammen!

④ Erläutern Sie den Zusammenhang zwischen der Struktur der Makromoleküle und ihren Eigenschaften am Beispiel der Phenoplaste!

⑤ Proteine erhalten durch Reaktion mit Methanal Eigenschaften eines Duroplasts, der Kunsthorn genannt wird. Welche Struktur der Makromoleküle liegt im Kunsthorn vor?

⑥ Erklären Sie, daß Polyamide sowohl Eigenschaften der Faserstoffe als auch der Thermoplaste haben!

⑦ Polyäthylen und Polyvinylchlorid werden auch als Faserstoffe verwendet. Welche Anordnung der Makromoleküle muß vorliegen?

⑧ Die Makromoleküle der Zellulose können völlig gestreckte Gestalt annehmen und sich einander stark nähern. Bei den Makromolekülen der Stärke ist das nicht der Fall, sie sind auch zum Teil verzweigt.

Weisen Sie nach, daß Zellulose ein Faserstoff ist!

⑨ Stellen Sie Einsatzmöglichkeiten für Polyurethane, Phenoplaste, Polyäthylen, Polyvinylchlorid, Zellulose und Proteine zusammen!

⑩ Begründen Sie den sinnvollen Einsatz sowohl der natürlichen als auch der synthetischen makromolekularen Stoffe bezüglich der Rohstoffe, der Materialökonomie und der Umweltprobleme!

45 Natürliche und synthetische makromolekulare Stoffe

Natürliche und synthetische makromolekulare Stoffe sind Werkstoffe (Tab. 25). ① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩

Tabelle 25 Struktur und Eigenschaften makromolekularer Stoffe

Polymere	Monomere	Struktur der Makromoleküle	Eigenschaft
Polyäthylen	Äthen	linear oder verzweigt	Thermoplast
Polyvinylchlorid	Vinylchlorid	linear	Thermoplast Hart-PVC Weich-PVC
Polystyren	Styren	linear	Thermoplast
Polyurethane	Polyisocyanate Polyhydroxyverbindungen	linear	Thermoplast
Polyakrylnitril	Akrylnitril	linear	Thermoplast/ Faserstoff
Polykaprolaktam	<i>ε</i> -Kaprolaktam	linear	Thermoplast/ Faserstoff
Buna S	Buta-1,3-dien Styren	schwach vernetzt	Elast
Polyurethan	Polyisocyanate Polyhydroxyverbindungen	schwach vernetzt	Elast
Polyurethan	Polyisocyanate Polyhydroxyverbindungen	stark vernetzt	Duroplast
Phenoplaste	Phenol Methanal	stark vernetzt	Duroplast
Proteine		linear	Faserstoff
Zellulose		linear	Faserstoff
Stärke		linear oder verzweigt	

46 Wiederholung und Übung

1. Stellen Sie wesentliche Strukturmerkmale und Eigenschaften von niedrigmolekularen und makromolekularen Stoffen gegenüber!
2. Erläutern Sie an Beispielen die Begriffe Thermoplaste, Duroplaste, Elaste und Chemiefaserstoffe!
3. Erklären Sie, daß Eigenschaften makromolekularer Stoffe auch von der Molekülgestalt abhängig sind!
4. Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Struktur der Makromoleküle sowie ihrer Anordnung im Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylen und den Eigenschaften dieser Stoffe?
5. Erläutern Sie den Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften bei Hart-PVC und Weich-PVC!
6. Welche Anforderungen werden an einen makromolekularen Faserstoff gestellt?
7. Nennen Sie Beispiele für Thermoplaste, Duroplaste, Elaste und Faserstoffe! Begründen Sie die Verwendung entsprechender makromolekularer Stoffe als Thermoplaste, Duroplaste, Elaste und Faserstoffe aus charakteristischen Strukturmerkmalen der Makromoleküle!
8. Vergleichen Sie die synthetischen und natürlichen makromolekularen Stoffe in Hinblick auf den Zusammenhang von Struktur und Eigenschaften!
9. Erklären Sie die Erscheinung der Denaturierung von Eiweißen!
10. Kennzeichnen Sie die Reaktionen, die zu makromolekularen Stoffen führen!
11. Stellen Sie in einer Tabelle synthetische makromolekulare Stoffe zusammen und geben Sie die Strukturformeln der Monomere, die Zugehörigkeit zu Polymerisaten, Polykondensaten und Polyaddukten, die Struktur der Makromoleküle, die Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten an!

Lösungen zu den Aufgaben

- S. 9 ⑥ $V_{\text{CO}_2} = 0,7 \text{ l}$
 ⑦ $m_{\text{CuO}} = 9,6 \text{ g}$
- S. 12 ① $n_{\text{KOH}} = 2 \text{ mol}$
 $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,5 \text{ mol}$
 $n_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,4 \text{ mol}$
 $n_{\text{NaOH}} = 0,005 \text{ mol}$
 ② $M_{\text{C}_4\text{H}_6} = 78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $M_{\text{HCHO}} = 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 $M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 ③ $m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = 284 \text{ g}$
 $m_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} = 470 \text{ g}$
- S. 14 ① Relative Formelmassen:
 Äthanol = 46
 Glukose = 180
 Methansäure = 46
 ② C_4H_{10}
- S. 17 ① a) $V_{\text{O}} = 75,1 \text{ ml}$
 b) $V_{\text{O}} = 74,9 \text{ ml}$
- S. 18 ① $m_{\text{C}} = 0,015 \text{ g}$
 ③ $m_{\text{C}} = 0,06 \text{ g}$
 $m_{\text{H}} = 0,01 \text{ g}$
 $m_{\text{O}} = 0,08 \text{ g}$
- S. 20 ③ a) CH_2O
 b) CH_2
- S. 21 ④ $M = 45,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 ③ $m = 0,079 \text{ g}$
 ⑥ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
 ⑦ C_6H_{16}
 ⑧ $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$
 ⑨ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
- S. 25 ③ $V = 56 \text{ ml}$
- S. 28 3. $n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = 1 : 2 : 1$
 5. C_6H_{12}
 6. $M = 30 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 8. Äthandiol
- S. 46 ② b) $m_{\text{KMnO}_4} = 2,1 \text{ g}$
 $m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 5,4 \text{ g}$
- S. 67 ③ $m_{\text{Cu}^{2+}} = 21,8 \text{ mg}$
- S. 73 ④ $M = 42000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- S. 90 ① $V = 1,24 \text{ l}$
- S. 100 ③ Relative Molekülmasse: 6002,7
 ④ Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten: $17^{31} = 5,66 \cdot 10^{42}$
- S. 101 ③ Relative Molekülmasse: 10000

Register

A

- Alkanale 24
 - Bestimmung der Aldehydgruppen 24
- Alkanole 24
 - Bestimmung der Hydroxylgruppen 24
- Alkansäuren 25
 - Bestimmung der Karboxylgruppen 25
- 2-Aminosäuren 96
 - Struktur und Eigenschaften 96
- Äthanol 16
 - molare Masse 20
 - quantitative Elementaranalyse 16
 - Summenformel 21
 - Verhältnisformel 19
- Atombau 29 ... 46
 - von Haupt- und Nebengruppenelementen 29 ... 35
 - und Eigenschaften von Haupt- und Nebengruppenelementen 35 ... 46
 - und Periodensystem der Elemente 33
- Atombindung 48 52 54
 - koordinative Bindung 62
 - polare Atombindung 53
- Atomgitter 55
- Atomhülle 30 ... 33
 - Aufbau 30
 - Elektronenkonfiguration 31
 - Energieniveauschemas 30
- Atomkristalle 55
- Aufschluß von Aluminiumoxid 66

B

- Biuretreaktion 103

C

- Chemiefaserstoff 95
- chemische Bindung 47
 - Atombindung 48 52 54
 - in Komplexen 60
 - Ionenbeziehung 48
 - koordinative Bindung 62
 - Metallbindung 50
 - Wasserstoffbrückenbindung 53

Chlor 9

- Nachweis in Chloriden 9
- Nachweis in organischen Stoffen 9

D

- Denaturierung 103
- diamantartige Stoffe 54
- Dipolmoleküle 49 53
- Dissoziation von Komplexen 64 65
- Duroplaste 78

E

- Eiweißsynthesen 104
- Elast 84
 - Buna 85
- elektrische Leitfähigkeit 50
- Elektronegativitätswerte 48
- Elektronen 30
 - Energie 30
 - maximale Anzahl 31
 - s-, p-, d- und f-Elektronen 31
- Elektronenkonfiguration 31 40 63
- Elektronenübergang bei Redoxreaktionen 42
- Elementaranalyse, quantitative 15
 - experimentelle Durchführung 16
 - Berechnung der Masse Kohlenstoff 17
 - Berechnung der Masse Sauerstoff 19
 - Berechnung der Masse Wasserstoff 18
- Energieniveauschema 30
 - Energieniveau 30
 - Unterniveau 30
- Erweichungsbereich 73

F

- Fischer, Emil 104
- Fixieren 65
- Formel 12
 - Summenformel 12
 - Verhältnisformel 12
- Formelmasse, relative 13

G

Grundbaustein 70

H

Haftatom 59

Hämoglobin 66

Hauptgruppen des Periodensystems 34

Hauptgruppenelemente 33

I

Initiator 77

Ionenbeziehung 48

Ionengitter 48

Ionenkristall 48

K

Kohlenstoff 8

– Nachweis in Karbonaten 8

– Nachweis in organischen Stoffen 8

Kombinat VEB Chemische Werke Buna 86

Komplexe 58

– chemische Bindung 60

– Dissoziation 64 65

– Ladung 58

– Stabilität 63

komplexe Anionen 58

komplexe Kationen 58

komplexe Moleküle 58

Komplexverbindungen 57 ... 68

– Bedeutung 65

– Benennung 59

– Bestandteile 57

– Eigenschaften 63

Koordinationszahl 58

koordinative Bindung 62

korrespondierende Redoxpaare 38

kristalliner Bereich 71

Kristallstruktur 48 55

– Atomkristall 55

– Ionenkristall 48

– Metallkristall 50

– Molekülkristall 52

L

Ladung von Komplexen 58

Langperiodensystem 34

Lanthanide 34

Liebig, Justus v. 15

Liganden 58

Linienspektren 30

M

makromolekulare Stoffe 54 69 ... 107

– anorganische makromolekulare Stoffe 74

– Aufbau 70

– Besonderheiten 72

– natürliche makromolekulare Stoffe 75

96 ... 107

– organische makromolekulare Stoffe 74

– synthetische makromolekulare Stoffe 75

76 ... 95

Makromoleküle 55 70

Metallbindung 48 50

Metallgitter 50

Metallkristall 50

metallische Stoffe 50

metallischer Glanz 50

molare Masse 14

– Berechnung 21

– experimentelle Ermittlung 20

Molekülgitter 52

Molekülkristalle 52

Molekülsubstanzen 52

– polare Molekülsubstanzen 53

Monomer 70

N

Nachweis funktioneller Gruppen 24 26

– Aldehydgruppe 24

– Hydroxylgruppe 24

– Karboxylgruppe 25

– Übersicht 26

Nachweis von Elementen in anorganischen
und organischen Stoffen 10

Nachweis von Kupfer und Eisen 65

Nachweis von Mehrfachbindungen 25

Nebengruppen des Periodensystems 34

Nebengruppenelemente 33

Nomogramme zur Umrechnung gemessener
Volumen auf den Normzustand 16

O

- Ordnungszahl 33
- Oxydationsmittel 38
- Oxydationszahlen bei Hauptgruppenelementen 35
- Oxydationszahlen bei Nebengruppenelementen 37

P

- Pauling, Linus 102
- Peptidbindung 100
- Periodensystem der Elemente 33
 - Kurzperiodensystem 33
 - Langperiodensystem 34
- Phenoplast 77
- Polyaddition 89
- Polyäthylen 80
 - Hochdruckpolyäthylen 80
 - Niederdruckpolyäthylen 80
- Polykondensation 77
- Polymer 70
- polymere Stoffe 54
- Polymerisation 77
- Polyphosphate 74
- Polysilikate 74
- Polystyren 70 84
- Polyurethane 88
 - Eigenschaften und Verwendung 93
 - Struktur und Eigenschaften 91
 - Synthese 88
- Polyurethan-Gießharze 94
- Polyurethan-Klebstoffe 95
- Polyurethan-Lacke 95
- Polyurethan-Leder 94
- Polyurethan-Schaumstoffe 93
- Polyvinylchlorid 81
 - Hart-PVC 82
 - Weich-PVC 82
- Propanol 22 23
 - molare Masse 22
 - quantitative Elementaranalyse 22
 - Summenformel 22
 - Verhältnisformel 22
- Proteine 99 ... 106
 - Eigenschaften 102
 - Struktur 99
- Proteinstrukturen 99
 - Primärstruktur 100
 - Sekundärstruktur 101
 - Tertiärstruktur 102

R

- Reaktionen mit Elektronenübergang 42
- Redoxreaktionen 38
 - Aufstellen von Reaktionsgleichungen 42
 - Interpretieren von Redoxreaktionen 43
 - pH-Wert-abhängige Redoxreaktionen 44
- Redoxreaktionen mit Kaliumdichromat 45
- Redoxreaktionen mit Kaliumpermanganat 44
- Redoxreaktionen mit Methansäure 46
- Redoxreaktionen von Eisensalzen 38
- Reduktionsmittel 38

S

- salzartige Stoffe 48
- Schmelztemperaturen 49 52 54
 - diamantartiger Stoffe 54
 - metallischer Stoffe 52
 - Molekülsubstanzen 52
- salzartiger Stoffe 49
- Schwefel 10
 - Nachweis in organischen Stoffen 10
 - Nachweis in Sulfiden 10
 - Nachweis in Sulfaten 10
- Siedetemperaturen 49 50 52 54
 - diamantartiger Stoffe 54
 - metallischer Stoffe 50 52
 - Molekülsubstanzen 52
 - salzartiger Stoffe 49
- Stabilität von Komplexen 63
- Stärke 75
- Stickstoff 9
 - Nachweis in Ammoniumsalzen 9
 - Nachweis in organischen Stoffen 9
- Stoffe 48
 - diamantartige Stoffe 54
 - makromolekulare Stoffe 54
 - metallische Stoffe 50
 - Molekülsubstanzen 52
 - polymere Stoffe 54
 - salzartige Stoffe 48
- Struktur der Stoffe 48
- Strukturmerkmale von Stoffen 23 ... 28
 - Ermittlung aus physikalischen Eigenschaften 27
 - Ermittlung durch chemische Reaktionen 24
- Summenformel 12
 - Schritte zur Ermittlung 14 22

T

Thermoplaste 79

U

Umrechnung gemessener Volumen auf den
Normzustand 16
ungesättigte organische Stoffe 25
– Bestimmung von Mehrfachbindungen 25
Unterniveaus, 30

V

Valenzelektronen 34
van der Waalsche Kräfte 52
VEB Chemiekombinat Bitterfeld 83
VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ 79
VEB Plasta Kunstharz- und Preßmassefabrik
Erkner 79
VEB Plasta Kunstharz- und Preßmassefabrik
Espenhain 79
VEB Synthesewerk Schwarzheide 93
Verhältnisformel 12
– Berechnung 19
Vulkanisation 85

W

Wasserstoff 8
– Nachweis in organischen Stoffen 8
– Nachweis in Säurelösungen 8
Wasserstoffbrückenbindung 53
Wärmeleitfähigkeit 50
Weichmacher 82
Werner, Alfred 59

Z

Zellulose 75
Zentralatom 58
Zentralion 58
zwischenmolekulare Kräfte 52 55
Zusammensetzung von Stoffen 8 ... 22
– qualitative 8 ... 11
– quantitative 11 ... 22

Abbildungsnachweis

Eckehard Grieshammer, Schöneiche bei
Berlin (Innentitelbild),
Volker Ettelt, Berlin (Abb. 1)

Kurzwort: 031 154 Lehrb. Chemie KI11
Schulpreis DDR: 2,10