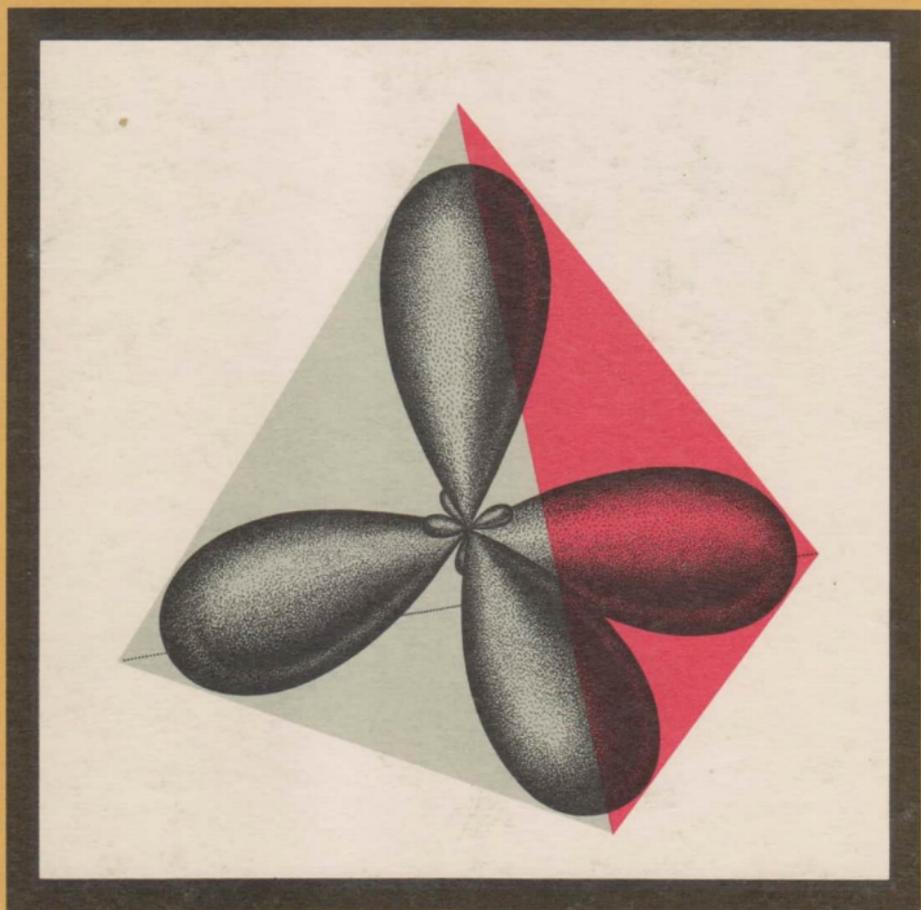


# CHEMIE

11



Kernladungszahl	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	J	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5	
	54	Xenon	Xe	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	

Kernladungszahl	Name	Symbol	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 Kurium	Cm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 7	2 6 1	2*
	97 Berkelium	Bk	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 9	2 6	2*
	98 Kalifornium	Cf	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 10	2 6	2*
	99 Einsteinium	Es	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 11	2 6	2*
	100 Fermium	Fm	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 12	2 6	2*
	101 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 Lawrenzium	Lr	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 1	2*
	104 Kurtschatowium	Ku	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 2	2*

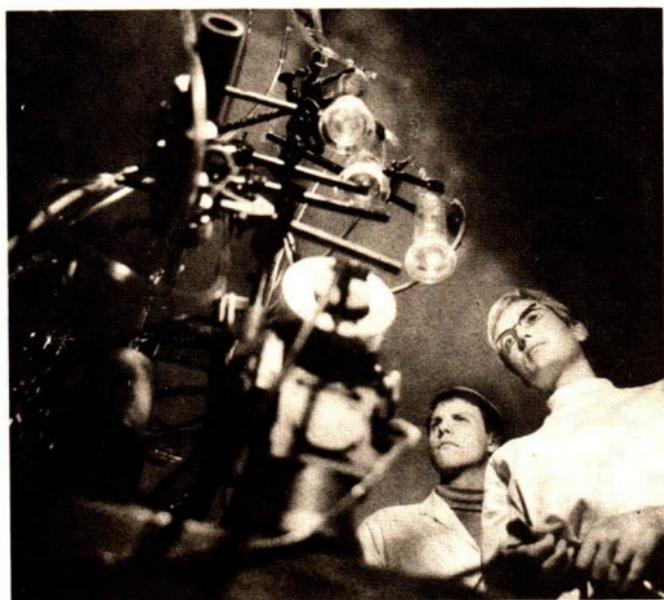
\* Bei diesen Elementen ist die Elektronenkonfiguration der Atome nicht gesichert.

## Elektronenkonfiguration der Atome im Grundzustand

# CHEMIE

---

Lehrbuch für Klasse 11



Volk und Wissen Volkseigener Verlag Berlin · 1978

**Autoren:**

Albert Hradetzky (Ermittlung der Summen- und Strukturformel)

Klaus-Dieter Schleinitz (Quantenmechanisches Atommodell; Atombindung)

Wolfgang Six (Kohlenhydrate; Eiweiße; Plaste, Elaste und Chemiefaserstoffe, Abschnitte 33, 34 und 38)

Rudolf Worm (Plaste, Elaste und Chemiefaserstoffe, Abschnitte 31, 32, 35, 36, 37 und 39)

Redaktionelle Bearbeitung: Werner Trebing, Edward Gutmacher

Vom Ministerium für Volksbildung der Deutschen Demokratischen Republik  
als Schulbuch bestätigt

**4. Auflage**

Ausgabe 1972

Lizenz-Nr. 203 · 1000/78 (DN 03 11 52-4)

LSV 0681

Zeichnungen: Fritz Hampel

Typografische Gestaltung: Atelier vvv

Printed in the German Democratic Republic

Gesamtherstellung: Grafischer Großbetrieb Völkerverfreundschaft Dresden (III/9/1)

Schrift: 9/10 p Gill Monotype

Redaktionsschluß: 10. Januar 1978

Bestell-Nr. 730 494 1

Schulpreis DDR: 2,10

# Inhalt

## Orbitalmodell der Atomhülle

1	Bestandteile der Atome . . . . .	7
2	Bedeutung von Modellvorstellungen in der wissenschaftlichen Forschung . .	8
3	Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen . . . . .	9
4	Orbitale . . . . .	12
	s-, p-, d- und f-Elektronen 12 s-, p-, d- und f-Orbitale 12	
5	Elektronenkonfiguration der Atome in den Elementen . . . . .	14
6	Wiederholung und Übung . . . . .	15

## Atombindung

7	Bindungsverhältnisse im Wasserstoffmolekül . . . . .	17
8	$\sigma$ -Bindung . . . . .	18
9	Bindungsverhältnisse in Alkanmolekülen . . . . .	20
	Grundzustand des Kohlenstoffatoms 20 Hybridisierung 20 Methanmolekül 22 Andere Alkanmoleküle 24	
10	Bindungsverhältnisse in Molekülen anderer Verbindungen . . . . .	25
	Chlorwasserstoffmolekül 25 Wassermolekül 26 Moleküle von Halogenalkanen 27	
11	Bindungsverhältnisse im Äthenmolekül . . . . .	29
12	$\pi$ -Bindung . . . . .	30
13	Bindungsverhältnisse im Äthinmolekül . . . . .	33
14	Aromatischer Bindungszustand . . . . .	34
15	Wiederholung und Übung . . . . .	37

## Ermittlung der Summen- und Strukturformel

16	Qualitative Elementaranalyse . . . . .	39
	Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff 39 Nachweis von Chlor 40 Nachweis von Stickstoff 40 Nachweis von Schwefel 41	
17	Quantitative Elementaranalyse . . . . .	42
	Masseprozent 42 Durchführung der quantitativen Elementaranalyse 42	
18	Ermittlung der molaren Masse . . . . .	45

19	Aufstellen der Summenformel . . . . .	47
20	Strukturaufklärung . . . . .	48
	Chemische Methoden der Strukturaufklärung 48 Physikalische Methoden der Strukturaufklärung 52	
21	Wiederholung und Übung . . . . .	55

### Kohlenhydrate

22	Glukose . . . . .	57
	Struktur des Moleküls 57 Eigenschaften 59	
23	Strukturmerkmale zusammengesetzter Kohlenhydrate . . . . .	60
24	Stärke . . . . .	61
	Struktur der Makromoleküle von Amylose und Amylopektin 61 Eigen- schaften 63	
25	Zellulose . . . . .	64
	Struktur des Moleküls 64 Eigenschaften 65	
26	Wiederholung und Übung . . . . .	68

### Eiweiße

27	Aminosäuren . . . . .	69
	Struktur und Namen 69 Eigenschaften 70	
28	Polypeptide . . . . .	71
	Struktur der Moleküle 71 Polypeptidabbau 72 Polypeptidsynthesen 72	
29	Proteine . . . . .	74
	Eiweißstrukturen 74 Eigenschaften und Nachweis der Proteine 77	
30	Wiederholung und Übung . . . . .	78

### Plaste, Elaste und Chemiefaserstoffe

31	Merkmale und Einteilung synthetischer makromolekularer Stoffe . . . . .	79
	Besonderheiten makromolekularer Stoffe 79 Einteilung synthetischer makromolekularer Stoffe 79	
32	Phenoplaste . . . . .	81
	Struktur der Moleküle von Phenol und Methanal 81 Polykondensation von Phenol und Methanal 82 Verarbeitung zu Fertigerzeugnissen 84	
33	Polyester . . . . .	84
	Struktur der Moleküle von Glykol und Terephthalsäure 85 Polykondensation von Glykol und Terephthalsäure 85 Eigenschaften und Verwendung von Polyestern 87	
34	Polyäthylen . . . . .	88
	Struktur der Moleküle von Äthen und Polyäthylen 88 Radikalische Polymeri- sation von Äthen 89 Eigenschaften und Verwendung von Polyäthylen 91	
35	Polyvinylchlorid . . . . .	92
	Struktur der Moleküle von Monochloräthen und Polyvinylchlorid 92 Poly- merisation von Monochloräthen 92 Eigenschaften und Weiterverarbeitung von Polyvinylchlorid 93	

<b>36</b>	<b>Synthetischer Kautschuk</b> . . . . .	<b>95</b>
	Struktur der Moleküle von Butadien-(1.3) und Polybutadien 95 Polymerisation von Butadien-(1.3) 97 Weiterverarbeitung des Polybutadiens 98 Zusammensetzung und Eigenschaften von Naturkautschuk und Synthesekautschuk 99 Das Kombinat VEB Chemische Werke Buna als wichtiger Produktionsbetrieb für Plaste und Elaste 100	
<b>37</b>	<b>Polyamide</b> . . . . .	<b>101</b>
	Struktur der Moleküle des $\epsilon$ -Kaprolaktams 101 Herstellung von Polyamiden aus $\epsilon$ -Kaprolaktam 101 Weiterverarbeitung des Polykaprolaktams zu Chemiefaserstoffen 102 Vollsynthetische und halbsynthetische Chemiefaserstoffe 103	
<b>38</b>	<b>Entwicklung der Produktion von Plasten, Elasten und Chemiefaserstoffen in der Deutschen Demokratischen Republik</b> . . . . .	<b>104</b>
<b>39</b>	<b>Wiederholung und Übung</b> . . . . .	<b>108</b>
	<b>Register</b> . . . . .	<b>109</b>

## Erläuterungen

- 1 **Lehrbuchabschnitte.** Das Buch ist in 39 Abschnitte gegliedert, von denen jeder inhaltlich einen abgeschlossenen Gedankengang darstellt. Diese Abschnitte sind fortlaufend nummeriert.

\* **Tabellen, Übersichten und Abbildungen** im Text sind fortlaufend nummeriert.



**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.

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

▶ **Zusammenfassungen und Merkstoff**

■ **Beispiele zur Erläuterung des Textes**

\* **Informationswissen**

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

# Orbitalmodell der Atomhülle

## Bestandteile der Atome

1

Die Atome bestehen aus dem Atomkern und der Atomhülle. Im Atomkern befinden sich die Protonen und Neutronen. Der Kern des Wasserstoffatoms besteht lediglich aus einem Proton. Die **Protonen** sind positiv geladen und bedingen die Kernladung des Atoms. Die Anzahl der Protonen eines Atoms ist gleich der Kernladungszahl des betreffenden Elements. Die **Neutronen** haben keine elektrische Ladung. ① ② (↗ S. 9)

Im Atomkern ist fast die gesamte Masse des Atoms konzentriert. Protonen und Neutronen haben die angenäherte relative Masse 1. Ihre Anzahl ergibt die gerundete relative Masse des Kerns. Die Summe der Protonen und Neutronen wird **Massenzahl** genannt. Die **absoluten Atommassen** sind sehr klein ( $A = 10^{-24} \dots 10^{-22} \text{ g}$ ). Deshalb wird für chemische Berechnungen die **relative Atommasse** von Elementen verwendet.

Die chemischen Eigenschaften der Elemente werden hauptsächlich durch die Elektronen in der Atomhülle bestimmt. Die Anzahl der Elektronen in der Atomhülle ist gleich der Protonenanzahl des betreffenden Atoms im Atomkern.

Die Elektronen sind in der Atomhülle nach ihrem **Energieinhalt** geordnet. Elektronen mit gleichem oder nahezu gleichem Energieinhalt werden zu einer Elektronenschale zusammengefaßt und einem Energieniveau zugeordnet. Die Elektronenschale ist der Raum des wahrscheinlichsten Aufenthalts der betreffenden Elektronen. ③ ④ ⑤ (↗ S. 9) Die chemischen Eigenschaften der Hauptgruppenelemente werden durch die **Außen-elektronen** bestimmt. Bei den Nebengruppenelementen haben neben den Außen-elektronen der Atome auch andere Elektronen Einfluß auf die chemischen Eigenschaften.

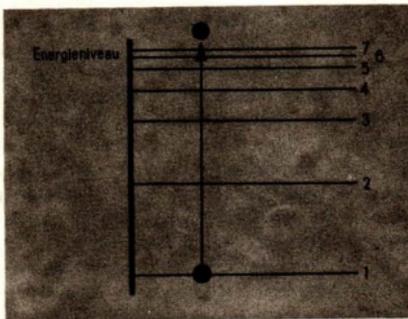


Abb. 1 Das Elektron im Wasserstoffatom hat im Grundzustand des Atoms das Energieniveau der 1. Schale. Bei Energiezufuhr geht das Wasserstoffatom aus dem Grundzustand in angeregte Zustände über.

Diejenige Besetzung der Elektronenschalen mit Elektronen, die dem geringsten Energieinhalt entspricht, wird als **Grundzustand** des Atoms bezeichnet. Die Elektronen der einzelnen Niveaus können jedoch bei Energiezufuhr einen anderen Energieinhalt erreichen, die Elektronen gehen dabei in andere Elektronenschalen über. Aus dem Grundzustand werden die Atome in **angeregte Zustände** übergeführt. Bei weiterer Energiezufuhr erfolgt schließlich die Abspaltung eines oder mehrerer Elektronen aus dem Atom (Abb. 1, S. 7). ⑥

## Bedeutung von Modellvorstellungen in der wissenschaftlichen Forschung

2

Die Voraussetzung zur genauen Beschreibung der Struktur chemischer Verbindungen und damit zur Erklärung vieler chemischer Reaktionen ist eine möglichst exakte Beschreibung der Elektronen in der Atomhülle eines Atoms und der Wechselwirkung der Elektronen mit den Elektronen anderer Atome. Aus theoretischen Überlegungen und experimentellen Untersuchungen folgt, daß es nicht möglich ist, Ort und Impuls eines Elektrons gleichzeitig genau zu bestimmen (*Heisenbergsche Unbestimmtheitsbeziehung*). Jede experimentelle Beeinflussung des Elektrons, etwa in Art einer „Momentaufnahme“, führt im Augenblick der Einwirkung auf das Elektron zu einer Veränderung entweder seines Ortes oder seines Impulses, weil das zu beobachtende Teilchen und das Mittel zur Beobachtung (z. B. ein Lichtblitz) miteinander in Wechselwirkung treten (↗ Physik, Lehrbuch für Klasse 11, S. 47). Hinzu kommt noch, daß das Elektron nicht nur als Teilchen, sondern auch als Welle aufzufassen ist (*Louis de Broglie, 1924*). Trotzdem sind Aussagen über die Atomhülle möglich. Hierzu dienen **Modellvorstellungen**.

Ein Modell bildet die Abstraktion des vorhandenen Wissens auf einem bestimmten Gebiet. Mit dem Modell kann die Vielfalt der Probleme des betreffenden Systems vereinfacht dargestellt werden. Unwesentliches wird fortgelassen, Widersprechendes ist auszusondern. Da das Modell über seine gesicherten Grundlagen hinaus keine weiteren Aussagen ermöglicht, regt es zu weiterer Forschung an und trägt auf diese Weise dazu bei, daß es später durch ein besseres Modell ersetzt wird, das mehr aussagt, mehr erklärt und zu neuen Fragen anregt. Diese Grundsätze gelten allgemein für die Darstellung der objektiven Realität in Modellen. Modelle haben somit eine große Bedeutung für den wissenschaftlichen Erkenntnisprozeß. ⑦

Die Entwicklung moderner Vorstellungen über den Bau der Atome wurde eingeleitet, als 1912 der englische Physiker *Ernest Rutherford* das Kern-Hülle-Modell des Atoms aufstellte. ⑧

Der dänische Physiker *Niels Bohr* schrieb 1913 den Elektronen in der Atomhülle bestimmte Kreisbahnen zu, die durch ihre unterschiedliche Energie gekennzeichnet waren. Sein Modell gestattete es, viele physikalische Beobachtungen am Wasserstoffatom zu erklären. Es versagte jedoch bei der Anwendung auf Atome anderer Elemente. Auch gewisse Verfeinerungen, die am *Bohrschen Atommodell* in der Folgezeit vorgenommen wurden, konnten dessen Mängel nicht beseitigen. Die Gründe hierfür sind prinzipieller Natur. Es zeigte sich, daß im Bereich der Mikrophysik eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten gilt, die in der Makrophysik praktisch keine Bedeutung hat. ⑨  
Vorstellungen des deutschen Physikers *Werner Heisenberg* und des französischen Physikers *Louis de Broglie* führten zu der Erkenntnis, daß zwischen dem Bereich der Makrophysik einerseits und dem Bereich der Mikrophysik andererseits keine grund-

- ① Welche Erscheinung konnte durch die Entdeckung der Neutronen erklärt werden?
- ② Weshalb sind Kernladungszahl und Ordnungszahl gleichgroß?
- ③ Vergleichen Sie die Bezeichnung der Elektronenschalen mit der Bezeichnung der Energieniveaus!
- ④ Wie groß ist die maximale Aufnahmefähigkeit der einzelnen Elektronenschalen?
- ⑤ Zeichnen Sie die Energieniveauschemas für die Atomhülle von Atomen der Elemente Bor, Fluor, Kalium, Phosphor und Kalzium!
- ⑥ Zeigen Sie an einem Energieniveauschema die Möglichkeiten für den Übergang des Wasserstoffatoms aus dem Grundzustand in angeregte Zustände!
- ⑦ Nennen Sie Beispiele für die Anwendung von Modellvorstellungen in Natur und Gesellschaft!
- ⑧ Welches Experiment führte in seiner richtigen Ausdeutung durch Rutherford zur Aufstellung des Kern-Hülle-Modells für das Atom?
- ⑨ Vergleichen Sie das Atommodell von Rutherford mit dem Atommodell von Bohr! (✓ Physik, Lehrbuch für Klasse 11, S. 60)

sätzlichen Unterschiede bestehen. In Abhängigkeit von der Masse der Teilchen existiert ein kontinuierlicher Übergang zwischen den beiden Bereichen der Physik.

Auf der Grundlage dieser Überlegungen und weiterführender Untersuchungen wurden von Heisenberg, dem deutschen Physiker Pascal Jordan sowie dem österreichischen Physiker Erwin Schrödinger 1925 bis 1926 mathematische Modelle für die Wechselwirkung zwischen Protonen und Elektronen im Atom entwickelt. Die dadurch möglich gewordene exakte Beschreibung der Atome und Moleküle erfolgt durch das quantenmechanische Atommodell.

Das quantenmechanische Atommodell ermöglicht es, auf der Basis spektroskopischer Untersuchungen durch die Lösung von Wellenfunktionen (Schrödinger-Gleichung) Energie und Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen zu berechnen.

Das theoretische Modell von Heisenberg ist sehr abstrakt und nicht zu veranschaulichen. Deshalb werden auf der Grundlage des quantenmechanischen Atommodells vereinfachte Vorstellungen an Hand von **Orbitalmodellen** erklärt. Bei der Interpretation der Orbitalmodelle muß jedoch darüber Klarheit bestehen, daß auch die gegenwärtig benutzten Modellvorstellungen eine tiefere Ausdeutung und damit weitere Vervollkommnung erfahren werden.

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

## Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen

3

Aus experimentellen Untersuchungen und der Unbestimmtheitsbeziehung folgt, daß der Weg eines Elektrons um den Kern prinzipiell nicht verfolgt werden kann. Es ist aber möglich, Räume um den Atomkern zu ermitteln, in denen sich Elektronen mit größter Wahrscheinlichkeit aufhalten. Für das Wasserstoffatom ist es gelungen, diese Räume für die **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** auf der Grundlage experimenteller Ergebnisse zu berechnen. Zur Veranschaulichung dient ein Gedankenexperiment.

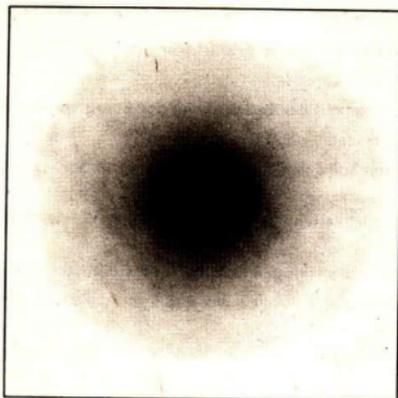


Abb. 2 Das Elektron im Wasserstoffatom kann sich zu verschiedenen Zeitpunkten in unterschiedlicher Entfernung vom Atomkern aufhalten.

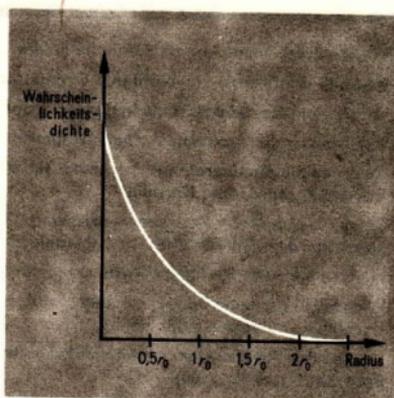


Abb. 3 Die Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons nimmt mit zunehmendem Abstand vom Atomkern ab.

Es wird angenommen, daß für das Elektron im Wasserstoffatom in gleichen Zeitabständen eine exakte Bestimmung der Entfernung möglich ist. Der Abstand vom Atomkern wird jeweils durch einen Punkt gekennzeichnet. Auf diese Weise entsteht eine Anzahl von Einzelbildern, auf denen das Elektron jeweils in unterschiedlicher Entfernung vom Kern und in unterschiedlicher Richtung in der Ebene zu finden ist. Auf Grund dieser statistischen Betrachtung kann nur die Wahrscheinlichkeit angegeben werden, das Elektron in diesem oder jenem Abstand vom Atomkern anzutreffen. Eine Entscheidung, ob sich das Elektron zu einem Zeitpunkt an einem ganz bestimmten Ort im Raum befindet, ist nicht möglich. Für das Elektron des Wasserstoffatoms im Grundzustand ergibt sich bei Berücksichtigung der spektroskopischen Untersuchungsergebnisse ein kugelförmiges Gebilde, das nach außen nicht scharf begrenzt ist (Abb. 2).

Die Möglichkeit, ein Elektron im Raum anzutreffen, wird als Aufenthaltswahrscheinlichkeit bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron an einem bestimmten Ort im Raum anzutreffen, ist unterschiedlich. Die unterschiedliche Schwärzung gibt die unterschiedliche Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons wieder. Unter der Wahrscheinlichkeitsdichte ist die Wahrscheinlichkeit zu verstehen, mit der sich ein Elektron in infinitesimalen Volumeneinheiten im Raum um den Atomkern befindet. Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist in der Nähe des Kerns relativ groß, weil die Anzahl der Volumeneinheiten klein ist (Abb. 3).

Zur anschaulichen Beschreibung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons wird die **radiale Wahrscheinlichkeitsdichte** verwendet. Sie ergibt sich nach dem obigen Gedankenexperiment aus der Häufigkeit, mit der ein Elektron in einem bestimmten Abstand vom Kern anzutreffen ist. Die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons vom Wasserstoffatom im Grundzustand hat im Abstand  $r_0 = 0,53 \cdot 10^{-8}$  cm vom Atomkern ein Maximum, weil zwar die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einer der Volumeneinheiten anzutreffen, exponentiell mit dem Kernabstand abnimmt, die Anzahl der Volumeneinheiten aber mit  $r^3$  wächst (Abb. 4).

- ① Begründen Sie den unterschiedlichen Verlauf der radialen Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons im Wasserstoffatom im Grundzustand und im angeregten Zustand!
- ② Informieren Sie sich über das Größenverhältnis zwischen Kern und Hülle von Atomen!

Die bisherigen Ausführungen beziehen sich auf das Wasserstoffatom im Grundzustand. Das Elektron im Wasserstoffatom kann jedoch bei Energiezufuhr von außen höhere Energieniveaus besetzen. Im einfachsten Fall ergeben sich für den Verlauf der radialen Wahrscheinlichkeitsdichte als Funktion des Abstands vom Kern zwei beziehungsweise drei Maxima (Abb. 5 und 6). Aus den bisherigen Betrachtungen wird deutlich, daß Atome nach außen hin keinen scharfen Abschluß haben. Für das Wasserstoffatom im Grundzustand wird als Grenze für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons der Radius  $r = 1,4 \cdot 10^{-8}$  cm (gerechnet vom Atommittelpunkt) gewählt. Der entsprechende Raum wird als Orbital bezeichnet. ① ②

Das Wort Orbital bedeutet sinngemäß „bahnartiger Zustand“. Damit ist dieses Wort zur Kennzeichnung der Räume für die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen nicht exakt. Es wird jedoch allgemein verwendet.

► Als Orbitale werden die Räume im Atom bezeichnet, in denen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen am größten ist.

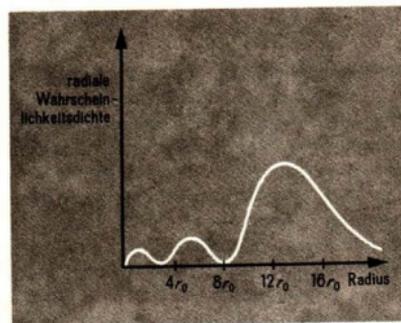
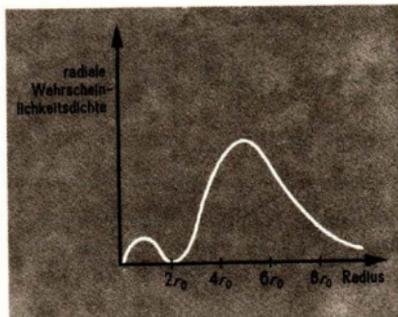
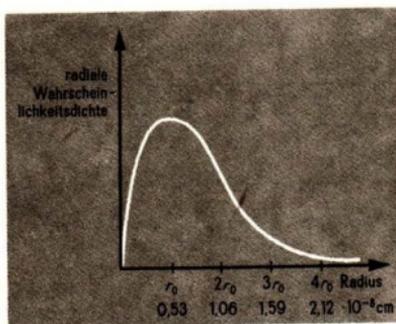


Abb. 4, 5, 6 Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Wasserstoffatom kann durch die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte veranschaulicht werden. Das Maximum der radialen Wahrscheinlichkeitsdichte liegt im Grundzustand und im angeregten Zustand bei verschiedenen Abständen vom Kern des Wasserstoffatoms.

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

Bei den Elektronen der 2., 3. und 4. Schale wurden experimentell feinere Unterschiede im Energieinhalt gefunden. Diese Energieniveaus lassen sich deshalb in Unterniveaus aufteilen. Zur Bezeichnung der Unterniveaus dienen die Buchstaben *s*, *p*, *d* und *f*. Diese Bezeichnungen sind historisch entstanden und von „sharp“, „principal“, „diffus“, „fundamental“ abgeleitet. Die Wortwahl ist aus der heutigen Sicht ohne physikalische Bedeutung. Die Elektronen, deren Energieinhalt den Unterniveaus entspricht, werden *s*-, *p*-, *d*- beziehungsweise **f-Elektronen** genannt. In den Bezeichnungen für die einzelnen Elektronen ist außerdem die Nummer des Energieniveaus enthalten (Tab. 1).

Tabelle 1 Zuordnung der *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Elektronen zu Energieniveaus

Nummer des Energieniveaus	maximale Elektronenanzahl	Aufteilung der Elektronen	Bezeichnung der Elektronen
1	2	2	1s
2	8	2 6	2s 2p
3	18	2 6 10	3s 3p 3d
4	32	2 6 10 14	4s 4p 4d 4f

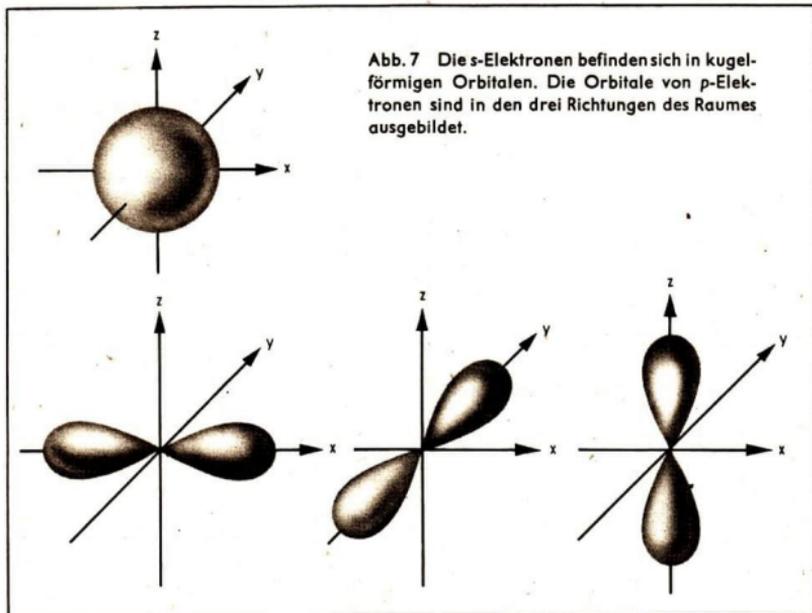
Aus Tabelle 1 folgt zugleich die maximale Anzahl der Elektronen, die den *s*-, *p*-, *d*- beziehungsweise *f*-Niveaus – unabhängig von der Nummer des Energieniveaus – zugeordnet werden kann. ① ②

► Bei den Elektronen können *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Elektronen unterschieden werden.

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

Die Berechnung der Räume für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen ist für die Atome mit mehreren Elektronen exakt nicht möglich, da der mathematische Aufwand zu groß wird. Durch eine Verallgemeinerung der Berechnungen für das Orbital des Wasserstoffatoms sind aber zusammen mit experimentellen Ergebnissen sehr genaue Aussagen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen von Atomen mit mehreren Elektronen möglich. Ebenso wie beim Wasserstoffatom wird auch für die Atome anderer Elemente die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in den einzelnen Schalen durch entsprechende Orbitale gekennzeichnet. Die betreffenden Orbitale werden *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Orbitale genannt. Jedes Orbital kann maximal 2 Elektronen enthalten. Für die beiden Elektronen der 1. Schale gibt es ein *s*-Orbital, für die 8 Elektronen der 2. Schale ein *s*- und drei *p*-Orbitale, für die 18 Elektronen der 3. Schale

- ① Wieviel  $2p$ -Elektronen besitzt das Kohlenstoff-, Sauerstoff- beziehungsweise Neonatom?
- ② Welche Atome haben außer den Elektronen der 1. und 2. Schale jeweils noch zwei  $3s$ -Elektronen? Welches Atom enthält daneben noch fünf  $3p$ -Elektronen?
- ③ Zeichnen Sie die drei  $p$ -Orbitale eines Energieniveaus schematisch in ein Koordinatensystem, und bezeichnen Sie die Achsen!
- ④ Ändert sich das Energieniveau der  $p$ -Elektronen, wenn die Bezeichnung der Koordinatenachsen beispielsweise durch Drehung vertauscht wird? Begründen Sie Ihre Antwort!



neben dem einen  $s$ - und den drei  $p$ -Orbitalen noch fünf  $d$ -Orbitale. Bei der 4. Schale kommen zu diesen Orbitalen noch sieben  $f$ -Orbitale hinzu (↗ Elektronenkatalog am Anfang des Buches).

- **In den verschiedenen Schalen können die Elektronen unterschiedliche Orbitale besetzen. Je nach Anzahl der Elektronen in der betreffenden Schale sind das neben einem  $s$ -Orbital jeweils drei  $p$ -, fünf  $d$ - und sieben  $f$ -Orbitale.**

Die Aufenthaltsräume der  $p$ -,  $d$ - und  $f$ -Elektronen nehmen kompliziertere Formen als die  $s$ -Orbitale an (Abb. 7). Die drei möglichen  $p$ -Orbitale einer Schale sind energetisch gleichwertig, nur ihre Ausrichtung im Raum ist verschieden. Entsprechend der Richtung der Koordinaten erfolgt die Bezeichnung der betreffenden Orbitale als  $p_x$ -,  $p_y$ - und  $p_z$ -Orbital. ③ ④

Mit Hilfe des quantenmechanischen Atommodells können die möglichen Energieniveaus und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für alle Elektronen berechnet werden. Dabei ist es unerheblich, wieviel Elektronen zur Besetzung der betreffenden Orbitale vorliegen. Im Modell werden auch die unbesetzten Orbitale berücksichtigt. Nicht besetzte Orbitale spielen bei der chemischen Bindung mit anderen Atomen eine große Rolle.

## Elektronenkonfiguration der Atome in den Elementen 5

Die Besetzung der einzelnen Orbitale mit Elektronen erfolgt nach steigendem Energieinhalt der Elektronen. Jedem Orbital entspricht ein Unterniveau im Energieniveauschema. Die Reihenfolge der Niveaus im Energieniveauschema folgt aus umfangreichen experimentellen Untersuchungen. So haben die Elektronen des 4s-Niveaus einen geringeren Energieinhalt als die Elektronen des 3d-Niveaus (Abb. 8). Der Einbau der 4s-Elektronen erfolgt noch vor der Auffüllung der 3d-Orbitale. Da das 3d-Niveau niedriger als das 4p-Niveau liegt, werden bei einer weiteren Besetzung mit Elektronen zunächst die 3d-Orbitale aufgefüllt. So folgen im Periodensystem der Elemente auf das Kalzium Elemente, bei denen 3d-Orbitale in den Atomen mit Elektronen aufgefüllt werden. Auch

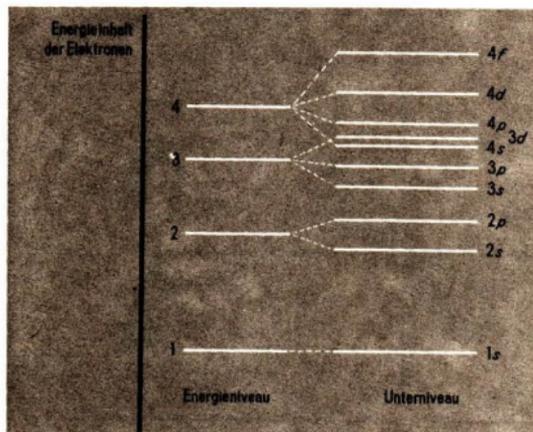


Abb. 8 Die Energieniveaus können in Unterniveaus gegliedert werden. Für die Besetzung der Orbitale ist die Reihenfolge im Energieniveauschema entscheidend.

in den Atomen von Nebengruppenelementen sind die Elektronen nach dem geringsten Energieinhalt angeordnet. Damit kann das Periodensystem der Elemente aus der Besetzung der Orbitale in der Atomhülle der betreffenden Elemente abgeleitet werden.

① ② ③

Aus magnetischen Messungen folgt, daß energetisch gleichwertige Orbitale jeweils erst mit einem Elektron besetzt werden.

Das wird symbolisiert durch gleichgerichtete Pfeile in Rechtecken.



2p Besetzung der 2p-Orbitale mit jeweils einem Elektron

Enthalten alle Orbitale des gleichen Unterniveaus ein Elektron, so kann jedes Orbital

- ① Welche Orbitale sind in den Atomen der Elemente Argon, Kalium und Kalzium besetzt?
- ② Zeichnen Sie das Energieniveauschema für das Skandiumatom! Heben Sie dabei das gegenüber dem Kalziumatom neu hinzugekommene Elektron hervor!
- ③ Bei welchen Elementen sind die 3d-Orbitale der Atome mit zehn Elektronen voll besetzt?
- ④ Die Atome welcher Elemente haben im Grundzustand die folgende Elektronenkonfiguration:  
a)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  b)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$  c)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ ?
- ⑤ Geben Sie die Symbole der Elektronenkonfiguration des Galliumatoms an!

mit einem zweiten Elektron besetzt werden. Für doppelt besetzte Orbitale erfolgt die Veranschaulichung durch entgegengesetzte Pfeile.



Besetzung des 2s-Orbitals und eines 2p-Orbitals mit zwei Elektronen,  
Besetzung von zwei 2p-Orbitalen mit einem Elektron

Dadurch ergibt sich eine anschauliche Darstellung der **Elektronenkonfiguration** der Atome von Elementen (Tab. 2, S. 16).

**Die Anordnung der Elektronen eines Atoms in den einzelnen Orbitalen wird als Elektronenkonfiguration bezeichnet.**

Die Elektronenkonfiguration wird in Form von Symbolen angegeben. Begonnen wird stets mit der Nummer der Elektronenschale, es folgt das Orbitalsymbol. Die Anzahl der vorhandenen Elektronen in den Orbitalen wird als hochgestellte Zahl angegeben. ④ ⑤

Nummer der Elektronenschale

Orbitalsymbol

Anzahl der Elektronen



Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms

## Wiederholung und Übung

6

1. Informieren Sie sich über den Durchmesser des Wasserstoffatoms und dessen Verhältnis zur Größe des Protons! Wie groß wäre der Kerndurchmesser, wenn ein Durchmesser des Wasserstoffatoms von 360 m (Höhe des Berliner Fernsehturms) angenommen würde?
2. Vergleichen Sie den Vorgang der Ionisierung mit dem Vorgang der Anregung von Elektronen durch Energiezufuhr am Beispiel des Wasserstoffatoms!
3. Geben Sie die Elektronenkonfiguration von Atomen folgender Elemente an: Helium, Beryllium, Bor, Sauerstoff, Neon!
4. Zeigen Sie am Beispiel der Ablösung der Modellvorstellungen von *Rutherford* und *Bohr* durch das quantenmechanische Atommodell die Bedeutung von Modellvorstellungen im Erkenntnisprozess!

Tabelle 2 Elektronenkonfiguration von Atomen im Grundzustand

Element-symbol	Besetzung der Orbitale	Elektronen-konfiguration
H	$\uparrow$ 1s	$1s^1$
He	$\uparrow\downarrow$ 1s	$1s^2$
Li	$\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow$ 2s	$1s^2 2s^1$
Be	$\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$ 2s	$1s^2 2s^2$
B	$\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow$ 2p	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	$\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow$ $\uparrow$ 2p	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	$\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ 2p	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	$\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ 2p	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	$\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ 2p	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	$\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ 2p	$1s^2 2s^2 2p^6$
Na	$\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ 2p $\uparrow$ 3s	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Mg	$\uparrow\downarrow$ 1s $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ 2p $\uparrow\downarrow$ 3s	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

# Atombindung

Die Bindung zwischen Atomen oder Ionen kann durch Atombindung, Ionenbeziehung oder Metallbindung erfolgen. Zwischen diesen Grenzfällen der chemischen Bindung gibt es verschiedene Übergangsformen. Viele Eigenschaften der Elemente und Verbindungen können durch die Elektronenkonfiguration der Atome in den betreffenden Elementen erklärt werden. Zur Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse in Molekülen sind Orbitalmodelle der Atome und Moleküle geeignet. Die Orbitalmodelle ermöglichen das Verständnis für die Atombindung in Molekülen anorganischer und organischer Verbindungen.

## Bindungsverhältnisse im Wasserstoffmolekül

7

Die Räume für die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen in Atomen werden **Atomorbitale** genannt. Atomorbitale, die nur ein Elektron enthalten, können ein weiteres Elektron aufnehmen. Treten zwei Wasserstoffatome miteinander in Wechselwirkung, so wird die Besetzung der Atomorbitale dadurch erreicht, daß die beiden  $1s$ -Orbitale einander durchdringen (Abb. 9). Folge dieser Durchdringung ist die Verbindung der Wasserstoffatome zum Wasserstoffmolekül. Es kommt zur Ausbildung eines **Molekülorbitals**.

► **Die gegenseitige Durchdringung von Atomorbitalen führt zu Molekülorbitalen.**

In diesem Molekülorbital gehören die zwei Elektronen zu beiden Atomkernen, das Molekülorbital stellt eine andere Qualität als die bloße Addition der ursprünglichen Atomorbitale dar. Das Molekülorbital im Wasserstoffmolekül ist rotationssymmetrisch zur Verbindungslinie zwischen den beiden Atomkernen ausgebildet. Die Aufenthalts-

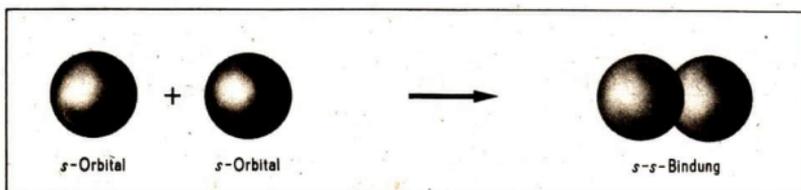


Abb. 9 Das Molekülorbital des Wasserstoffmoleküls ist aus zwei  $1s$ -Orbitalen hervorgegangen.

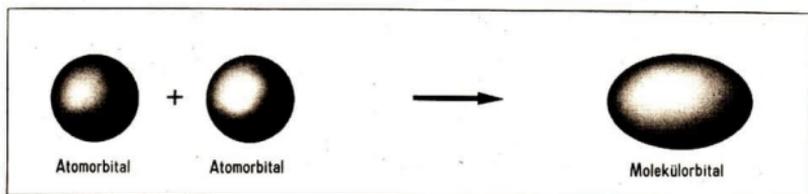


Abb. 10 Aus den Atomorbitalen der beiden Wasserstoffatome entsteht ein Molekülorbital.

wahrscheinlichkeit für die beiden Elektronen im Molekülorbital ist zwischen den Atomkernen am größten. Außerhalb dieses Bereiches besteht ebenfalls eine gewisse Wahrscheinlichkeit für den Aufenthalt der beiden gemeinsamen Elektronen (Abb. 10). In den weiteren Abbildungen wird auf die Darstellung solcher Molekülorbitale verzichtet, um die Durchdringung der Atomorbitale deutlicher zeigen zu können.

► **Bei der Durchdringung von zwei s-Orbitalen kommt es zur Ausbildung einer s-s-Bindung.**

Eine Bindung zwischen mehreren Atomen ist nur dann zu erwarten, wenn die Elektronen in den Molekülorbitalen einen geringeren Energieinhalt als in den Atomorbitalen besitzen. Bei der Durchdringung von Atomorbitalen wird Energie abgegeben. Diese **Bindungsenergie** ist um so größer, je stärker die Durchdringung ist. Die vollständige Durchdringung der Atomorbitale wird allerdings durch die Abstoßung der gleichgeladenen Atomkerne verhindert, so daß bei der gegenseitigen Annäherung von Atomen die Bindungsenergie ein Maximum durchläuft.

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

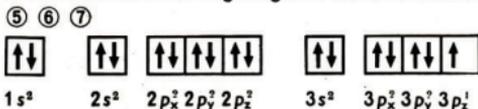
Eine Atombindung zwischen zwei Atomen wird am einfachsten durch einen Strich zwischen den beiden Elementsymbolen dargestellt. Der Strich kennzeichnet die beiden Elektronen des Molekülorbitals. ① ② ③ ④

■ **Wasserstoffmolekül H—H**

**$\sigma$ -Bindung**

**8**

Die Atombindung im Chlormolekül ist ein Beispiel für die Durchdringung von p-Orbitalen. Im Chloratom liegt folgende Elektronenkonfiguration vor:



Danach ist das  $3p_z$ -Orbital nur mit einem Elektron besetzt. Bei der Durchdringung der  $3p_z$ -Orbitale zweier Chloratome entsteht das Molekülorbital des Chlormoleküls. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der bindenden Elektronen im Chlormolekül ist wie beim Wasserstoffmolekül zwischen den Atomkernen am größten (Abb. 11).

- ① Erläutern Sie die Ionenbeziehung an einem Beispiel!
- ② Kennzeichnen Sie das Wesen der Metallbindung!
- ③ Wie erfolgt die Kennzeichnung eines doppelt besetzten Orbitals? (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)
- ④ Vergleichen Sie die Darstellung der Atombindung auf der Grundlage des Orbitalmodells in den Abbildungen 9 und 10! (↗ S. 17 und 18)
- ⑤ Informieren Sie sich an Hand von Tabelle 2 (↗ S. 16) über die Elektronenkonfiguration der Atome von Elementen, die nur einfach besetzte p-Orbitale haben!
- ⑥ Geben Sie die Elektronenkonfiguration des Bromatoms in Symbolen an!
- ⑦ Welche Atome besitzen Oktettkonfiguration? Welches Atom besitzt dieselbe Elektronenkonfiguration wie das Chlorid-Ion?
- ⑧ Warum kann zwischen zwei Atomen nur eine  $\sigma$ -Bindung auftreten?

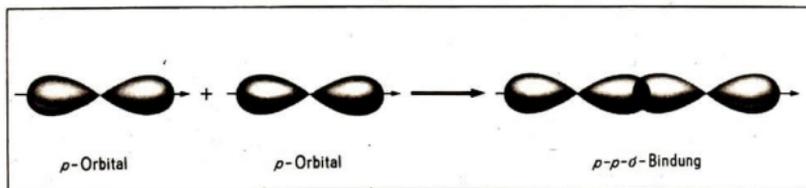


Abb. 11 Im Molekülorbital des Chlormoleküls durchdringen zwei p-Orbitale einander.

- **Bei der Durchdringung von zwei p-Orbitalen entlang der Verbindungsline zwischen den Atomkernen kommt es zur Ausbildung einer p-p-Bindung.**

Auch die Durchdringung von p-Orbitalen führt zu einer rotationssymmetrischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Molekülorbital. Die Atombindung im Molekül ist entlang einer gedachten Achse zwischen den betreffenden Atomkernen ausgebildet. Eine solche Atombindung wird als  $\sigma$ -Bindung bezeichnet. Zwischen zwei Atomen kann es nur eine  $\sigma$ -Bindung geben. ⑧

- **Eine Atombindung, bei der das Molekülorbital rotationssymmetrisch um die Verbindungsline zwischen den Atomkernen liegt, heißt  $\sigma$ -Bindung.**

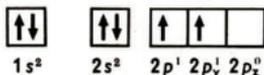
- Wasserstoffmolekül: s-s- $\sigma$ -Bindung  
Chlormolekül: p-p- $\sigma$ -Bindung

Ebenso wie bei der s-s- $\sigma$ -Bindung wird auch bei der p-p- $\sigma$ -Bindung das bindende Elektronenpaar durch einen Strich zwischen den beiden Elementensymbolen dargestellt. Auch andere Elektronenpaare können durch Striche angegeben werden.

- Chlormolekül  $|\underline{\text{Cl}}-\underline{\text{Cl}}|$

## Grundzustand des Kohlenstoffatoms

Das quantenmechanische Atommodell ermöglicht ein tiefes Verständnis für die Bindungsverhältnisse in Molekülen organischer Verbindungen. Das Kohlenstoffatom hat im Grundzustand folgende Elektronenkonfiguration (Abb. 12):



Dieser Grundzustand des Kohlenstoffatoms ist allerdings nur unter besonderen experimentellen Bedingungen im gasförmigen Aggregatzustand zu erreichen. Im Grundzustand befindet sich im  $2p_x$ - und  $2p_y$ -Orbital jeweils ein Elektron, während das  $2p_z$ -Orbital unbesetzt ist. Da  $\sigma$ -Bindungen bei der Durchdringung von einfach besetzten Atom-

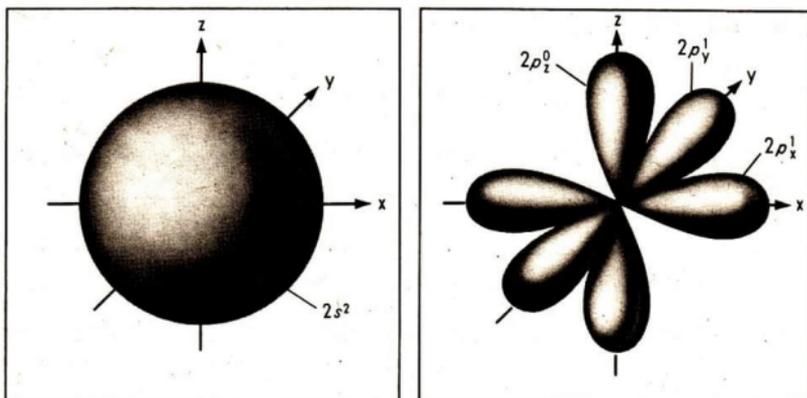


Abb. 12 Die Außenelektronen des Kohlenstoffatoms befinden sich im Grundzustand im  $2s$ -Orbital und in zwei  $2p$ -Orbitalen. Ein  $2p$ -Orbital enthält keine Elektronen.

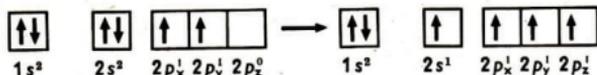
orbitalen entstehen, müßte die einfachste Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindung die Formel  $CH_2$  haben. Durch Experimente wurde jedoch für den einfachsten Kohlenwasserstoff die Formel  $CH_4$  nachgewiesen. Untersuchungen haben außerdem ergeben, daß die vier Wasserstoffatome im Methanmolekül völlig gleichartig an das Kohlenstoffatom gebunden sind. Dabei befindet sich das Kohlenstoffatom im Zentrum eines regelmäßigen Tetraeders, dessen Ecken von den Wasserstoffatomen besetzt werden. Zur Erklärung dieser experimentellen Ergebnisse muß das Orbitalmodell erweitert werden. ①

## Hybridisierung

Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs im Methan kann nur so erklärt werden, daß die Kohlenstoffatome beim Übergang in den gebundenen Zustand über vier einfach besetzte Orbitale, d. h. vier ungepaarte Elektronen, verfügen. Dieser Zustand tritt auf, wenn ein

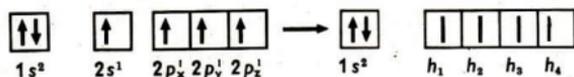
- ① Informieren Sie sich über die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Methans!
- ② Erläutern Sie den Begriff der Anregung von Elektronen in einem Atom an Hand des Energieniveauschemas!
- ③ Wodurch unterscheiden sich die drei möglichen  $p$ -Orbitale eines Energieniveaus? (✓ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)

2s-Elektron durch Energiezufuhr von außen das freie 2p-Orbital besetzt. Dadurch geht das Kohlenstoffatom in einen angeregten Zustand über:



Die notwendige Energie für den Übergang aus dem 2s- in das noch freie 2p-Orbital entstammt der Bindungsenergie, die bei der Umsetzung der Atome der reagierenden Stoffe frei wird. ② ③

Durch die Anregung bei Energiezufuhr hat das Kohlenstoffatom vier ungepaarte Elektronen erhalten. Sie befinden sich jedoch in Orbitalen, die deutlich verschieden sind: ein 2s-Orbital, drei 2p-Orbitale. Diese verschiedenen Orbitale werden unter dem Einfluß der Atome der reagierenden Stoffe zu vier neuen, in Form und Energieinhalt identischen Orbitalen umgewandelt.



Die Veranschaulichung der Besetzung solcher **Hybridorbitale** mit Elektronen erfolgt häufig durch Striche an Stelle von Pfeilen.

- Die Umwandlung von Atomorbitalen eines Atoms mit ursprünglich verschiedenem Energieinhalt und verschiedener Form in gleiche Orbitale wird als **Hybridisierung** bezeichnet. Die entstehenden Orbitale sind **Hybridorbitale**.

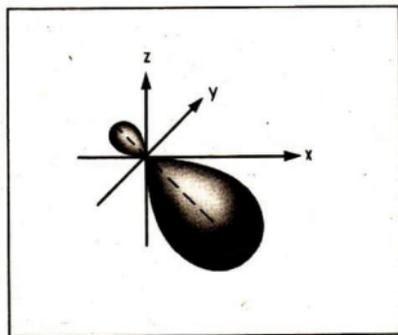


Abb. 13 Die vier  $2sp^3$ -Hybridorbitale entstehen aus einem 2s-Orbital und drei 2p-Orbitalen. Hybridorbitale unterscheiden sich in Energieinhalt, Form und Raumanordnung von s- und p-Orbitalen.

Die Hybridisierung von einem  $2s$ -Orbital und drei  $2p$ -Orbitalen führt zu vier  $2sp^3$ -Hybridorbitalen. Bei der Bezeichnung von Hybridorbitalen wird mit der ersten Zahl die Elektronenschale angegeben. Die Buchstaben sind die Symbole der betreffenden Atomorbitale, durch die hochgestellte Zahl wird die Anzahl der betreffenden Atomorbitale gekennzeichnet. Die vier  $2sp^3$ -Hybridorbitale sind also Orbitale der zweiten Elektronenschale, die aus einem  $2s$ -Orbital und drei  $2p$ -Orbitalen gebildet wurden.

Mit der Angleichung des Energieinhalts unterschiedlicher Orbitale ändern sich auch Form und Richtung der Hybridorbitale (Abb. 13, S. 21). Hybridisierung kann auch bei Atombindungen zwischen Atomen anderer Elemente zugrunde gelegt werden, sie ist keine Besonderheit von Molekülen in Kohlenstoffverbindungen. Auch die Atome des elementaren Kohlenstoffs liegen unter normalen Bedingungen nicht im Grundzustand, sondern in hybridisierten Zuständen vor. ①

### Methanmolekül

Die vier  $2sp^3$ -Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms im Methanmolekül sind energetisch völlig gleichwertig. Sie sind im Raum nach den Eckpunkten eines regelmäßigen Tetraeders ausgerichtet (Abb. 14). Die Verbindungslinien zwischen dem Mittelpunkt des Tetraeders und den vier Eckpunkten werden als **Symmetrieachsen** der  $2sp^3$ -Hybridorbitale bezeichnet. Diese räumliche Anordnung stellt den energieärmsten und damit stabilsten Zustand von Hybridorbitalen des Kohlenstoffatoms in seinen Verbindungen dar, das Kohlenstoffatom befindet sich im **tetraedrischen Zustand**.

Die Möglichkeit, mit Hilfe der Hybridisierung die experimentell gefundene Tetraederstruktur des Methans zu erklären, bestätigt die Anwendbarkeit des Modells.

► Die **Symmetrieachsen** der vier  $2sp^3$ -Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms im Methanmolekül weisen nach den Eckpunkten eines regelmäßigen Tetraeders.

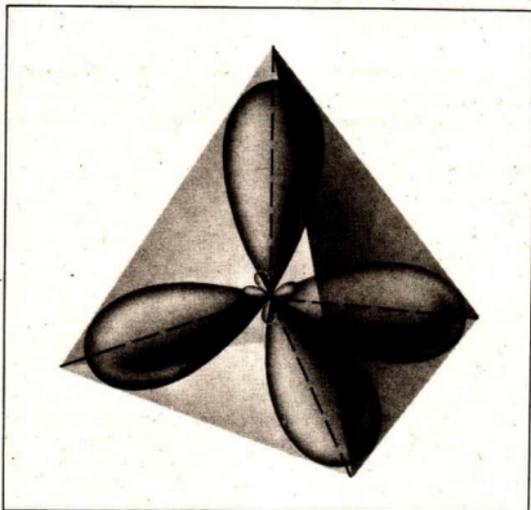


Abb. 14 Im tetraedrischen Zustand enthält das Kohlenstoffatom vier  $2sp^3$ -Hybridorbitale.

- ① Welche  $sp^3$ -Hybridorbitale können von einem Siliziumatom ausgebildet werden? (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)
- ② Welchen Bindungswinkel schließen  $sp^3$ -Hybridorbitale in Molekülen von Kohlenstoffverbindungen ein?

Im Methanmolekül liegt eine Durchdringung der vier einfach besetzten  $2sp^3$ -Hybridorbitale vom Kohlenstoffatom mit den  $1s$ -Orbitalen der vier Wasserstoffatome vor. Die beteiligten Hybrid- und Atomorbitale werden als **Bindungsorbitale** (Valenzorbitale) bezeichnet (Abb. 15). Die Durchdringung der Bindungsorbitale führt im Methanmolekül zu rotationssymmetrischen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen (Abb. 16). Die Verbindungslinien zwischen dem Atomkern des Kohlenstoffatoms und den Atomkernen von zwei Wasserstoffatomen im Methanmolekül schließen einen Winkel von  $109,47^\circ$  ein. Solche Winkel zwischen drei Atomen eines Moleküls werden **Bindungswinkel** genannt. ②

► Im Methanmolekül ist jede Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung eine  $sp^3-s$ - $\sigma$ -Bindung.

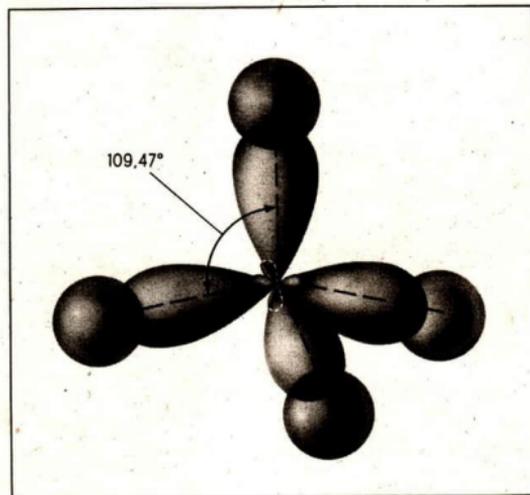
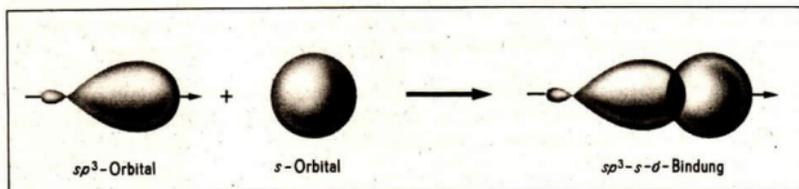


Abb. 15 Im Methanmolekül stehen als Bindungsorbitale  $2sp^3$ - und  $1s$ -Orbitale zur Verfügung.

Abb. 16 Orbitalmodell des Methanmoleküls

## Andere Alkanmoleküle

In den Molekülen von Alkanen sind Kohlenstoffatome untereinander verbunden. Diese Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen sind das Ergebnis der Durchdringung von  $2sp^3$ -Hybridorbitalen der Kohlenstoffatome. Sie haben wie die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung Rotationssymmetrie und sind demzufolge  $\sigma$ -Bindungen (Abb. 17). Infolge der Rotationssymmetrie können sich die Kohlenstoffatome um die Verbindungslinie zwischen den Atomkernen drehen, ohne daß die Atombindung verändert wird. Die **freie Drehbarkeit** zweier Kohlenstoffatome gegeneinander gilt für alle Kohlenstoffatome in Molekülen, die durch Einfachbindung miteinander verbunden sind. ①

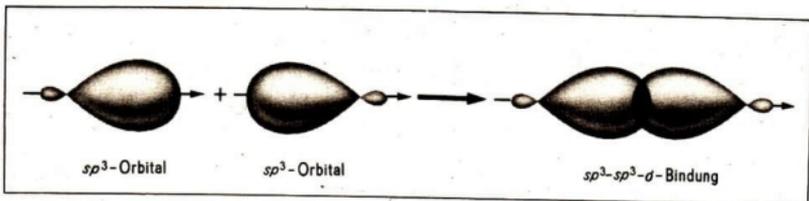


Abb. 17 Die Kohlenstoffatome in Alkanmolekülen enthalten  $2sp^3$ -Hybridorbitale als Bindungsorbitale.

► In Alkanmolekülen ist jede Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung eine  $sp^3-sp^3-\sigma$ -Bindung, jede Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung eine  $sp^3-s-\sigma$ -Bindung.

Da die  $2sp^3$ -Hybridorbitale des Kohlenstoffatoms nach den Eckpunkten eines regelmäßigen Tetraeders gerichtet sind, schließen auch zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen in Alkanmolekülen einen Bindungswinkel von  $109,47^\circ$  ein (Abb. 18). ②

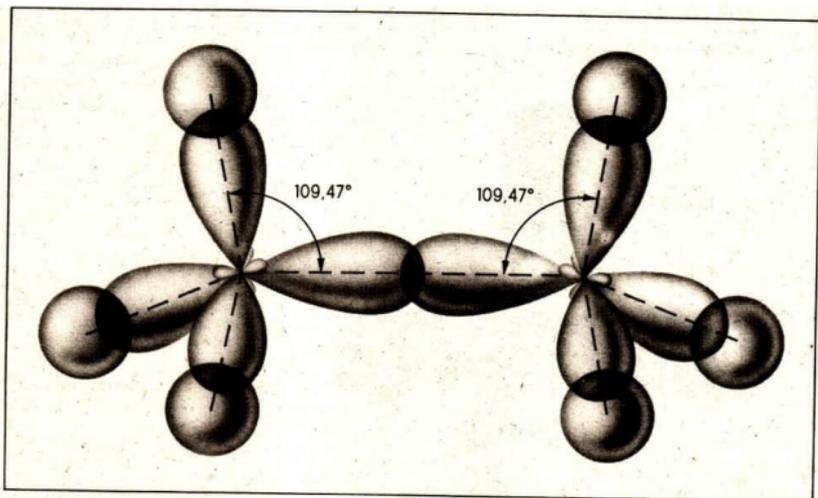


Abb. 18 Orbitalmodell des Ethanmoleküls

- ① Welche Verbindungen werden zu einer homologen Reihe zusammengefaßt?
- ② Welche Ausrichtung der Kohlenstoffatome innerhalb eines Alkanmoleküls folgt aus dem tetraedrischen Bindungswinkel? (↗ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 28)
- ③ Welche Stoffe können bei der Hitzespaltung von Dekan entstehen?

Werden Alkane höheren Temperaturen ausgesetzt, so kommt es zur Aufspaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen in den Molekülen. Die Spaltprodukte enthalten in Kohlenstoffatomen ein oder mehrere Orbitale, die nicht mit anderen Orbitalen verbunden und daher nur einfach besetzt sind. Derartige Atomgruppen mit ungepaarten Elektronen sind im allgemeinen äußerst instabil und werden als **Radikale** bezeichnet. Die Reaktionsfähigkeit von Alkylradikalen wird bei der Hitzespaltung von Alkanen zur Herstellung von Petrochemikalien ausgenutzt. ③



▶ Bei der Zersetzung von Alkanen entstehen aus den Alkanmolekülen Radikale, die Kohlenstoffatome mit einfach besetzten Orbitalen enthalten.

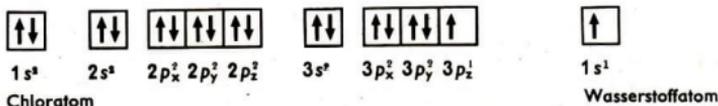
## Bindungsverhältnisse in Molekülen anderer Verbindungen

10

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

### Chlorwasserstoffmolekül

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



Die Durchdringung der betreffenden Bindungsorbitale führt zu einem Molekülorbital, das rotationssymmetrisch um die Verbindungslinie zwischen den Atomkernen angeordnet ist (Abb. 19, S. 26). Auf Grund des größeren Elektronegativitätswerts des Chlors gegenüber dem Wasserstoff ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der bindenden Elektronen in der Nähe des Atomkerns vom Chloratom größer als in der Nähe des Kerns vom Wasserstoffatom. Dadurch bildet sich im Bereich des Chloratoms ein negativer Ladungsschwerpunkt aus, im Bereich des Wasserstoffatoms entsteht ein positiver Ladungsschwerpunkt.

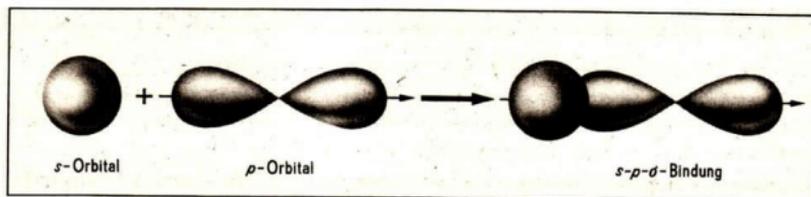


Abb. 19 Das Molekülorbital im Chlorwasserstoffmolekül ist aus einem  $1s$ - und einem  $3p$ -Orbital entstanden.

Es tritt also eine teilweise oder partielle Elektronenverschiebung im Molekül auf.

① ② ③ ④

► Im Chlorwasserstoffmolekül liegt eine  $s-p-\sigma$ -Bindung vor. Das Chlorwasserstoffmolekül ist ein Dipol.

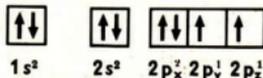
In Dipolmolekülen fallen die Ladungsschwerpunkte nicht zusammen.



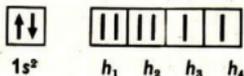
Mit den Zeichen  $\delta^+$  und  $\delta^-$  soll angedeutet werden, daß das Wasserstoffatom und das Chloratom nur teilweisen Ionencharakter haben. Die Bindung zwischen dem Wasserstoff- und Chloratom ist eine **polare Atombindung**.

### Wassermolekül

Auch die Struktur des Wassermoleküls kann aus den Vorstellungen über Hybridorbitale erklärt werden. Das Sauerstoffatom hat im Grundzustand folgende Elektronenkonfiguration:



Bei der Hybridisierung entstehen aus den  $2s$ - und  $2p$ -Orbitalen vier  $2sp^3$ -Hybridorbitale:



Im Gegensatz zum Kohlenstoffatom im Methanmolekül sind aber zwei dieser Hybridorbitale schon durch je zwei Elektronen besetzt. Nur zwei Hybridorbitale sind einfach besetzt und können zur Ausbildung von  $\sigma$ -Bindungen dienen. Im Wassermolekül sind die beiden Wasserstoffatome durch  $s-sp^3-\sigma$ -Bindungen mit dem Sauerstoffatom verbunden. Untersuchungen haben ergeben, daß der Bindungswinkel im Wassermolekül  $104,45^\circ$  beträgt. Er ist also kleiner als der Bindungswinkel im regelmäßigen Tetraeder. Das ist damit zu erklären, daß im Gegensatz zum Methanmolekül beim Wassermolekül zwei Ecken des Tetraeders nicht mit anderen Atomen besetzt sind. Die entsprechenden

- ① In welchen Molekülen tritt eine  $p-p$ - $\sigma$ -Bindung auf? Geben Sie jeweils die Nummer der Elektronenschale an, zu der die  $p$ -Elektronen gehören!
- ② Erläutern Sie, in welchen der angegebenen Moleküle eine Verschiebung der Ladungsschwerpunkte vorhanden ist: Wasserstoffmolekül, Bromwasserstoffmolekül, Brommolekül, Jodwasserstoffmolekül, Jodmolekül!
- ③ Warum ist der Ladungsschwerpunkt beim Chlorwasserstoffmolekül in Richtung des Chloratoms verschoben?
- ④ Worin besteht der Unterschied zwischen einer Atombindung mit partiellem Ionencharakter und einer Ionenbeziehung?

$2sp^3$ -Hybridorbitale enthalten je zwei Elektronen, die dem Sauerstoffatom entstammen. Dadurch kommt eine Verzerrung des regelmäßigen Tetraeders und eine Verringerung des Bindungswinkels zwischen dem Sauerstoffatom und den beiden Wasserstoffatomen zustande. Die Vorstellungen über die Hybridisierung erlauben somit auch beim Wassermolekül eine Deutung der Bindungsverhältnisse. Die Struktur des Wassermoleküls kann wie folgt dargestellt werden:



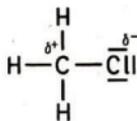
Wegen seines gewinkelten Baus fallen im Wassermolekül die Schwerpunkte der positiven Ladungen der beiden Wasserstoffatome und der negativen Ladung des Sauerstoffatoms nicht zusammen.

► **Im Wassermolekül liegt zwischen dem Sauerstoffatom und den beiden Wasserstoffatomen jeweils eine polare  $s-sp^3$ - $\sigma$ -Bindung vor. Das Wassermolekül ist ein Dipol.**

### Moleküle von Halogenalkanen

- 1 ▾ Monobromäthan und Monojodäthan werden mit wässriger Silbernitratlösung geschüttelt. Das Stoffgemisch ist anschließend zu erwärmen.

In den Molekülen von Halogenalkanen ist die Kohlenstoff-Halogen-Bindung auf Grund der Durchdringung des einen  $2sp^3$ -Hybridorbitals vom Kohlenstoffatom mit dem einfach besetzten  $p_z$ -Orbital des Halogenatoms zustande gekommen, es liegt eine  **$sp^3-p$ - $\sigma$ -Bindung** vor. Ähnlich wie im Chlorwasserstoff- und Wassermolekül bildet sich auch in den Molekülen von Halogenalkanen zwischen dem Kohlenstoff- und Halogenatom ein positiver und ein negativer Ladungsschwerpunkt aus. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der beiden bindenden Elektronen ist in der Nähe des Atomkerns vom Halogenatom größer als am Kern des Kohlenstoffatoms:



► In den Molekülen von Halogenalkanen ist die Kohlenstoff-Halogen-Bindung eine polare  $sp^3$ - $p$ - $\sigma$ -Bindung. ① ② ③

Die Polarität der Atombindung in den Molekülen bedingt verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften der organischen Stoffe. Da die Kohlenstoff-Halogen-Bindung im Gegensatz zur Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung partiellen Ionencharakter hat, ist eine Abspaltung des Halogenatoms als Anion leichter als die Trennung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung von Ionen möglich. Das wird aus einem Vergleich der Bindungsenergie für die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung und die Kohlenstoff-Halogen-Bindung deutlich (Tab. 3). Die Bindung zwischen Kohlenstoff- und Chloratomen ist stärker als die Bindung zwischen Kohlenstoff- und Bromatomen. Die Kohlenstoff-Jod-Bindung ist noch schwächer als die Bindung zwischen Kohlenstoff- und Bromatomen (Experiment 1). Diese Änderung der Bindungsenergie ist darin begründet, daß die  $p$ -Orbitale des Jodatoms viel größer als die  $p$ -Orbitale des Chloratoms sind. Deshalb ist in einem vergleichbaren Volumenelement des  $p$ -Orbitals vom Jodatome die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons geringer als beim Chloratom. Bei der Durchdringung der Orbitale von Kohlenstoff- und Halogenatomen ist somit die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Durchdringungsraum zwischen dem Chloratom und dem Kohlenstoffatom größer als zwischen dem Jodatome und dem Kohlenstoffatom (Abb. 20).

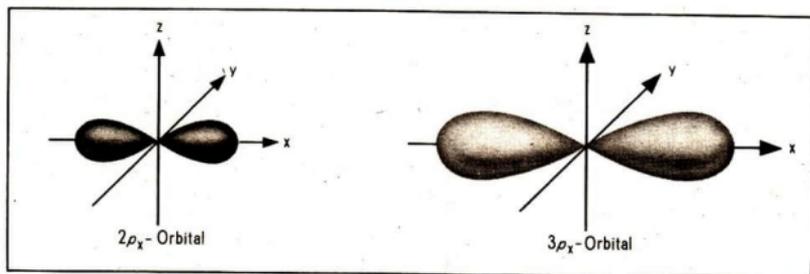


Abb. 20 Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen ist in einer Volumeneinheit des  $3p$ -Orbitals geringer als in der gleichen Volumeneinheit des  $2p$ -Orbitals.

Tabelle 3 Mittlere Bindungsenergie der Einfachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen und Atomen anderer Elemente

Bindung	Bindungsenergie in kcal · mol <sup>-1</sup> für 25 °C
Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung	98
Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung	83
Kohlenstoff-Chlor-Bindung	80
Kohlenstoff-Brom-Bindung	68
Kohlenstoff-Jod-Bindung	52

Auf die verschiedenen Bindungsverhältnisse in Molekülen von Alkanen und Halogenalkanen sind auch die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zurückzuführen, unter denen Substitutionsreaktionen bei Alkanen und Halogenalkanen ablaufen. ④

- ① Wie können Halogenalkane dargestellt werden?
- ② Ist das Tetrachlormethanmolekül ein Dipol? Begründen Sie Ihre Antwort!
- ③ Begründen Sie mit Hilfe der Elektronegativitätswerte der betreffenden Elemente, weshalb die Moleküle der Monohalogenalkane Dipole sind!
- ④ Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Substitutionsreaktion von Methan zu Monochlormethan auf! Welche Substitutionsreaktion läuft zwischen Monochlormethan und Kaliumhydroxidlösung ab? Vergleichen Sie die Reaktionsbedingungen für beide Reaktionen!
- ⑤ Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Brom mit Äthen an! Ordnen Sie die Reaktion den Arten chemischer Reaktionen zu!

## Bindungsverhältnisse im Äthenmolekül

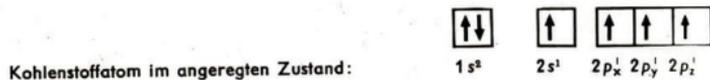
11

2  
▼ **Vorsicht!** In einem Ständzylinder wird Äthen mit Bromwasser geschüttelt. ⑤

Äthen ist eine ungesättigte organische Verbindung und kann durch Additionsreaktionen in verschiedene Stoffe umgewandelt werden (Experiment 2).

Zwischen den beiden Kohlenstoffatomen im Äthenmolekül besteht eine Doppelbindung. Einfachbindungen und Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen unterscheiden sich durch die Bindungsenergie voneinander. Die Vorstellungen über das quantenmechanische Atommodell können zur Erklärung dieser Unterschiede zwischen Einfachbindungen und Doppelbindungen in Molekülen herangezogen werden.

Beim Kohlenstoffatom bestehen verschiedene Hybridisierungsmöglichkeiten. So kann auch zwischen zwei  $2p$ -Orbitalen und einem  $2s$ -Orbital eine Hybridisierung zustande kommen:



Bei der  **$sp^2$ -Hybridisierung** ergeben sich drei  $2sp^2$ -Hybridorbitale sowie ein einfach besetztes  $2p_z$ -Orbital. Die Form der  $2sp^2$ -Hybridorbitale stimmt mit der Form der  $2sp^3$ -Hybridorbitale weitgehend überein (Abb. 13, S. 21), ihre räumliche Anordnung ist jedoch anders. Die drei  $2sp^2$ -Hybridorbitale ordnen sich bei der Ausbildung von Atombindungen zwischen Kohlenstoffatomen in einer Ebene an und schließen wegen ihrer Gleichwertigkeit jeweils einen Bindungswinkel von  $120^\circ$  ein. Diese Anordnung von Bindungsorbitalen in Molekülen wird als **trigonaler Zustand** des Kohlenstoffatoms

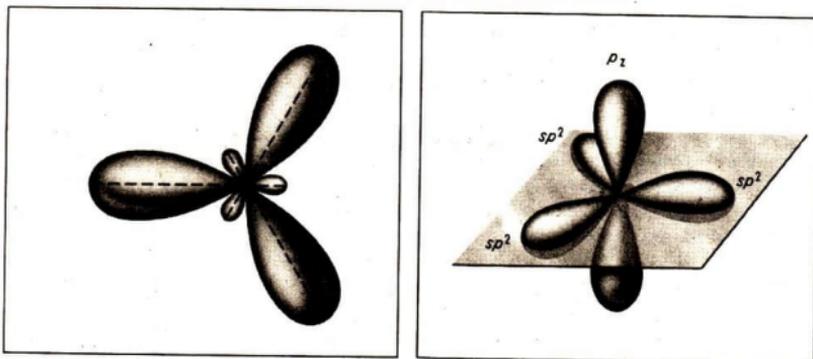


Abb. 21 und 22 Im trigonalen Zustand des Kohlenstoffatoms befinden sich die drei  $2sp^2$ -Hybridorbitale in einer Ebene. Das  $2p_z$ -Orbital ist senkrecht zur Ebene der  $2sp^2$ -Hybridorbitale ausgerichtet.

bezeichnet. Das  $2p_z$ -Orbital ist senkrecht zur Ebene der drei  $2sp^2$ -Hybridorbitale ausgerichtet. Es hat die gleiche Symmetrie zu allen Hybridorbitalen, was den experimentellen Untersuchungsergebnissen entspricht (Abb. 21 und 22). ①

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

Die  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome im Äthenmolekül enthalten zwei qualitativ unterschiedliche Bindungsorbitale: drei  $2sp^2$ -Hybridorbitale, ein  $2p_z$ -Orbital. Analog den Bindungsverhältnissen in den Alkanmolekülen sind im Äthenmolekül die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen  $\sigma$ -Bindungen:  $sp^2$ -s- $\sigma$ -Bindungen. Mit dem dritten  $2sp^2$ -Hybridorbital jedes Kohlenstoffatoms kommt die  $\sigma$ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen zustande, es entsteht eine  $sp^2$ - $sp^2$ - $\sigma$ -Bindung. Die zweite Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen im Äthenmolekül stellt eine besondere Form der Durchdringung der beiden einfach besetzten  $2p_z$ -Orbitale dar.

## $\pi$ -Bindung

12

Außer der rotationssymmetrischen Durchdringung von Orbitalen bestehen weitere Möglichkeiten zur Durchdringung von Orbitalen, die nicht die Symmetrie von  $\sigma$ -Bindungen haben. Im Äthenmolekül ist zwischen den beiden Kohlenstoffatomen bereits eine  $\sigma$ -Bindung enthalten. Sie bestimmt die Ausrichtung der anderen Orbitale und damit auch die Durchdringungsmöglichkeit zwischen den beiden nicht hybridisierten  $2p_z$ -Orbitalen. Auf Grund der Form der  $2p$ -Orbitale und des Abstands der beiden Kohlenstoffatome kann die Durchdringung der  $2p_z$ -Orbitale nur gering sein (Abb. 23). Die Bindung ist daher weniger stabil als eine  $\sigma$ -Bindung. Das entstehende Molekülorbital ist symmetrisch zu einer Ebene, die durch die Atomkerne hindurchgeht und senkrecht zur Ebene der  $\sigma$ -Bindungen steht. Das so entstehende Molekülorbital wird als  $\pi$ -Orbital, die Bindung als  $\pi$ -Bindung bezeichnet (Abb. 24).

- ① Wie groß ist der Bindungswinkel zwischen den  $2sp^3$ -Hybridorbitalen in Molekülen gesättigter organischer Verbindungen? ( $\nearrow$  Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 28)
- ② Wie können Doppelbindungen nachgewiesen werden?

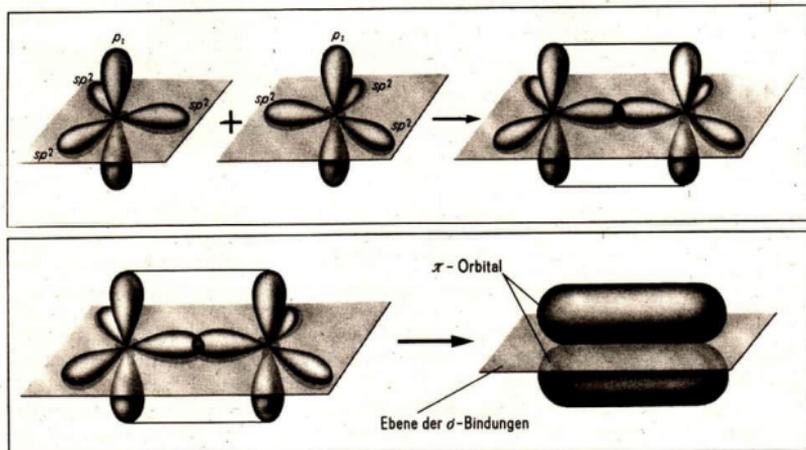
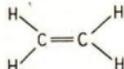


Abb. 23 und 24 Durch die Lage der  $\sigma$ -Bindungen im Äthenmolekül ist die Richtung der  $\pi$ -Bindung festgelegt. Bei der  $\pi$ -Bindung ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen symmetrisch zu einer Ebene.

- Eine Atombindung, bei der das Molekülorbital symmetrisch zu einer Ebene liegt, heißt  $\pi$ -Bindung. Die Ebene der  $\pi$ -Bindung geht durch die Verbindungslinie zwischen den Atomkernen hindurch. In der Verbindungslinie zwischen den Atomkernen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen des  $\pi$ -Orbitals gleich Null.

$\pi$ -Bindungen können nur gemeinsam mit einer  $\sigma$ -Bindung auftreten. Mit der Ausbildung der  $\pi$ -Bindung geht die freie Drehbarkeit zwischen den betreffenden Kohlenstoffatomen verloren (Abb. 25, S. 32). Die Bindungsverhältnisse im Äthenmolekül werden durch folgende Strukturformel dargestellt: ②



- Im Äthenmolekül besteht zwischen den beiden Kohlenstoffatomen eine  $\sigma$ -Bindung als Ergebnis der Durchdringung je eines  $2sp^2$ -Hybridorbitals und eine  $\pi$ -Bindung als Ergebnis der Durchdringung je eines  $2p_z$ -Orbitals. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen sind  $sp^2$ -s- $\sigma$ -Bindungen. Atombindungen, bei denen gleichzeitig eine  $\sigma$ - und eine  $\pi$ -Bindung auftreten, heißen Doppelbindungen.

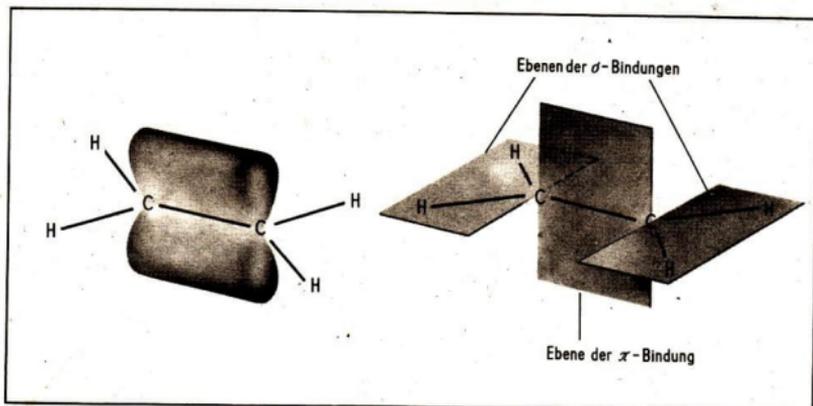
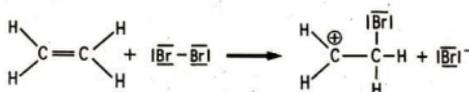


Abb. 25 Senkrecht zur Ebene der  $\sigma$ -Bindungen ist die Ebene der  $\pi$ -Bindung im Äthenmolekül ausgerichtet.

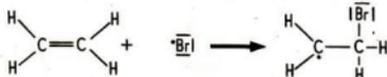
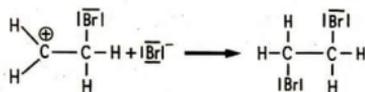
Infolge der geringen Durchdringung der  $2p_z$ -Orbitale zur  $\pi$ -Bindung im Äthenmolekül laufen Additionsreaktionen bei ungesättigten organischen Verbindungen unter einfacheren Reaktionsbedingungen als Substitutionsreaktionen bei gesättigten organischen Verbindungen ab. Wirken auf Äthen andere Stoffe ein, so kann sich unter dem Einfluß der Teilchen der reagierenden Stoffe entweder ein polarer oder ein radikalischer Zustand des Äthenmoleküls ausbilden. Das soll am Beispiel der Addition von Brom an Äthen verdeutlicht werden:

In verschiedenen Lösungsmitteln, zum Beispiel in Wasser, verläuft die Addition von Brom nach einem ionischen Mechanismus über mehrere Stufen: ①

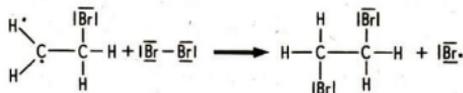
Bei der Reaktion von Äthen mit Brom entsteht zunächst ein positiv geladenes Zwischenprodukt. Es folgt die Anlagerung von Bromid-Ionen.



Im gasförmigen Aggregatzustand verläuft die Reaktion nach einem radikalischen Mechanismus. Durch Einwirkung des Lichtes werden Brommoleküle gespalten. Die so entstandenen Bromradikale lösen eine Kette von einzelnen Reaktionen aus: ②



Beide Mechanismen für die Addition von Brom an Äthen sind vereinfachte Darstellungen der tatsächlich ablaufenden Prozesse.



- ① Erläutern Sie das Wesen der Additionsreaktion an einem selbstgewählten Beispiel!
- ② Was verstehen Sie unter dem Begriff „Radikal“?
- ③ Informieren Sie sich über die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Äthins!
- ④ Geben Sie die einzelnen Teilschritte für die Hybridisierung, ausgehend vom Grundzustand des Kohlenstoffatoms, an! (✓ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)

## Bindungsverhältnisse im Äthinmolekül

13

Im Äthinmolekül liegt zwischen den beiden Kohlenstoffatomen eine Dreifachbindung vor. ③



Die Eigenschaften des Äthins lassen darauf schließen, daß im Äthinmolekül nicht nur  $\sigma$ -Bindungen vorhanden sind. Neben der  $sp^3$ - und  $sp^2$ -Hybridisierung besteht für das Kohlenstoffatom in Molekülen von Verbindungen noch die Möglichkeit zur  **$sp$ -Hybridisierung**. ④



Kohlenstoffatom im  $sp$ -hybridisierten Zustand:  $1s^2$      $h_1$     $h_2$     $2p_y^1$     $2p_z^1$

Die Symmetrieachsen der beiden  $2sp$ -Hybridorbitale eines Kohlenstoffatoms im Äthinmolekül fallen derart zusammen, daß ihre Richtung einander entgegengesetzt ist. Der Winkel zwischen ihnen beträgt  $180^\circ$ . Diese Anordnung der  $2sp$ -Hybridorbitale wird als **digonaler Zustand** des Kohlenstoffatoms bezeichnet. Die beiden unveränderten  $2p$ -Orbitale sind sowohl zueinander als auch zu den beiden Hybridorbitalen senkrecht angeordnet, so daß sich eine hohe Symmetrie des Moleküls ergibt (Abb. 26).

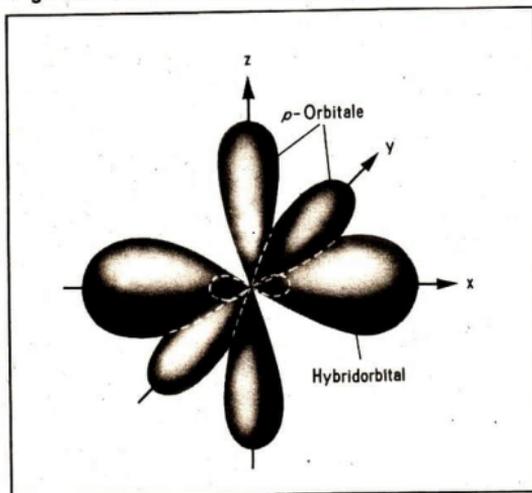


Abb. 26 Im digonalen Zustand enthält das Kohlenstoffatom zwei  $2sp$ -Hybridorbitale und zwei  $2p$ -Orbitale.

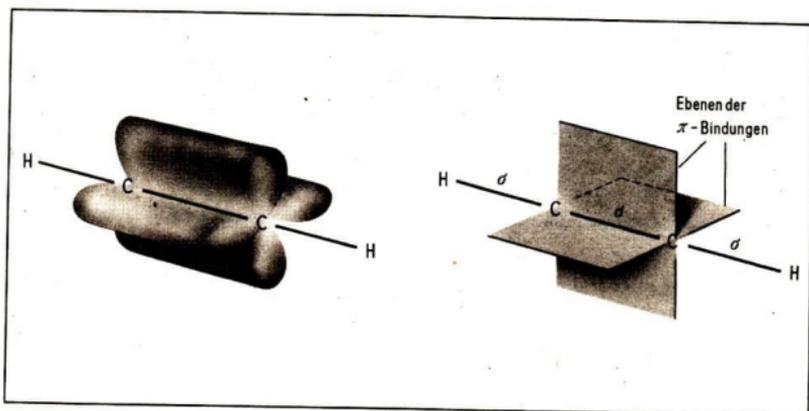


Abb. 27 Die Lage der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen führt zu einer linearen Anordnung der Atome im Äthinmolekül.

Im Äthinmolekül erfolgt die Durchdringung je eines  $2sp$ -Hybridorbitals zur  $sp-sp-\sigma$ -**Bindung** zwischen den Kohlenstoffatomen.  $\sigma$ -Bindungen werden ebenfalls zu den beiden Wasserstoffatomen ausgebildet. Die zwei  $2p$ -Orbitale durchdringen einander paarweise zu Molekülorbitalen, die sowohl zueinander als auch zur Verbindungslinie zwischen den Atomkernen senkrecht angeordnet sind, so daß  $\pi$ -Bindungen vorliegen (Abb. 27). Die Dreifachbindung im Äthinmolekül setzt sich daher aus einer  $\sigma$ -Bindung und zwei  $\pi$ -Bindungen zusammen.

Im Äthinmolekül bestehen zwischen den beiden Kohlenstoffatomen eine  $\sigma$ -Bindung als Ergebnis der Durchdringung je eines  $2sp$ -Hybridorbitals und zwei  $\pi$ -Bindungen als Ergebnis der Durchdringung je zweier  $2p$ -Orbitale. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen sind  $sp-s-\sigma$ -Bindungen.

## Aromatischer Bindungszustand

14

**Vorsicht!** Etwas Benzol wird mit der doppelten Menge Bromwasser versetzt und geschüttelt.

**Vorsicht!** Benzol, Eisenspäne und trockenes Brom werden im Reagenzglas leicht erwärmt.

Benzol  $C_6H_6$  ist die einfachste aromatische Verbindung. Das Benzolmolekül besteht aus sechs ringförmig angeordneten Kohlenstoffatomen, an die jeweils ein Wasserstoffatom gebunden ist. ① ② ③

Jedes Kohlenstoffatom im Benzolmolekül befindet sich im  $sp^2$ -hybridisierten Zustand. Zwischen zwei Kohlenstoffatomen tritt eine  $sp^2-sp^2-\sigma$ -Bindung auf. Die  $2sp^2$ -Hybridorbitale sind in einer Ebene angeordnet, das Benzolmolekül hat die Form eines ebenen, regelmäßigen Sechsecks. Das dritte  $2sp^2$ -Hybridorbital eines jeden Kohlenstoffatoms bildet jeweils mit einem Wasserstoffatom eine  $sp^2-s-\sigma$ -Bindung. Jedem Kohlenstoffatom steht damit noch das  $2p_z$ -Orbital zur Verfügung.

Diese sechs einfach besetzten  $2p_z$ -Orbitale führen zu einer Durchdringung unter Bildung eines  $\pi$ -Elektronensextetts (Abb. 28, 29 und 30, S. 35 und 36). ④ ⑤

- ① Wer stellte die erste Strukturformel des Benzols auf?
- ② Vergleichen Sie das Ergebnis der Reaktion von Brom mit Benzol mit der Reaktion von Brom mit Äthen beziehungsweise Äthin!
- ③ Unter welchen Reaktionsbedingungen ist eine Addition von Wasserstoff an Benzol möglich? Welche Verbindung entsteht bei der vollständigen Hydrierung von Benzol?
- ④ Begründen Sie, daß beim ringförmigen Zusammenschluß von sechs  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen ein ebenes Sechseck entstehen muß!
- ⑤ Leiten Sie die Orbitalbesetzung für die  $sp^2$ -Hybridisierung aus der Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffatoms im Grundzustand ab! Welcher Unterschied besteht zwischen der  $\pi$ -Bindung im Äthenmolekül und den  $\pi$ -Bindungen im Benzolmolekül?

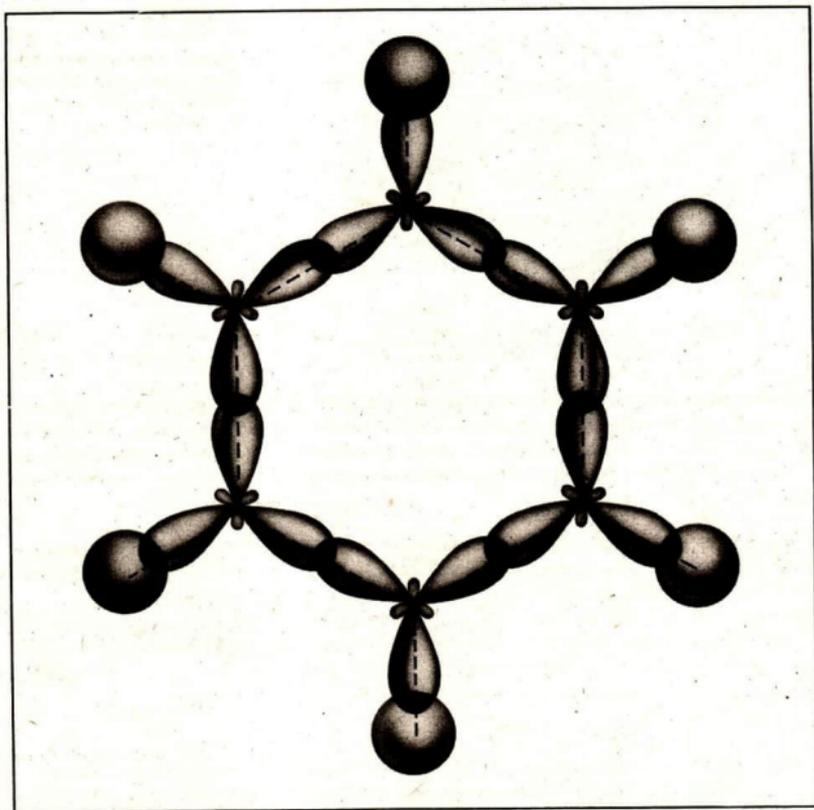


Abb. 28 Die  $\sigma$ -Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen und zwischen den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen des Benzolmoleküls liegen in einer Ebene.

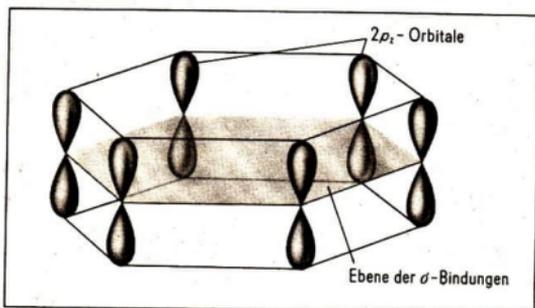


Abb. 29 Die  $2p_z$ -Orbitale der Kohlenstoffatome überlagern sich beim Benzol zu einem  $\pi$ -Elektronensextett.

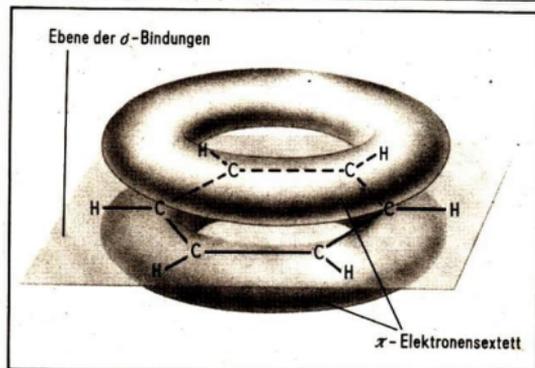


Abb. 30 Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des  $\pi$ -Elektronensextetts im Benzolmolekül ergeben sich zwei Räume, die durch die Ebene der  $\sigma$ -Bindungen voneinander getrennt sind.

► Im Benzolmolekül bestehen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen gleichwertige  $sp^2$ - $sp^2$ - $\sigma$ -Bindungen. Jedes Wasserstoffatom ist über eine  $sp^2$ - $s$ - $\sigma$ -Bindung an ein Kohlenstoffatom gebunden. Die Ebene der Kohlenstoffatome halbiert den Raum für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des  $\pi$ -Elektronensextetts.

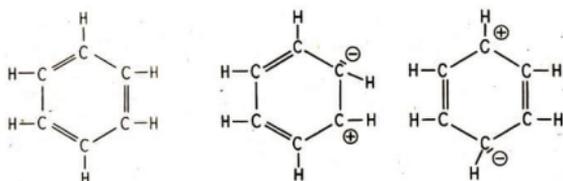
Die chemischen Eigenschaften des Benzols sind auf den aromatischen Bindungszustand zurückzuführen. Mit Brom reagiert Benzol bei Zimmertemperatur nicht durch Addition, zwischen Brom und Benzol findet eine Substitution statt (Experiment 3). ① Der Mechanismus des Austausches von Wasserstoffatomen gegen Halogenatome läßt sich folgendermaßen erklären: Die Reaktion findet nur in Gegenwart eines Katalysators statt (Experiment 4). Das Brom reagiert mit dem Eisen zum Eisen(III)-bromid  $FeBr_3$ . Dieses bildet mit Brom Komplex-Ionen  $[FeBr_4]^-$ .



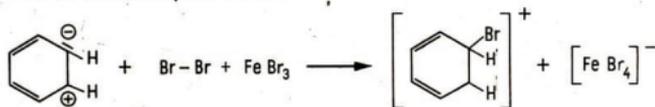
Die entstehenden Brom-Kationen  $Br^+$  sind die eigentlichen substituierenden Ionen. Zur Erklärung des Substitutionsmechanismus werden Modellvorstellungen über polare Strukturen benutzt, die von der Formel des Benzols abzuleiten sind. Es wird dazu angenommen, daß das  $\pi$ -Elektronensextett sich so verschiebt, daß bestimmte Kohlenstoffatome einen Elektronenüberschuß erhalten.

- ① Geben Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Brom mit Benzol an, und erläutern Sie, daß das Auftreten von Bromwasserstoff eine eindeutige Aussage über die Art der Reaktion bei diesem Experiment zuläßt!
- ② Sind weitere polare Strukturen des Benzols denkbar? Formulieren Sie die entsprechenden Formeln!

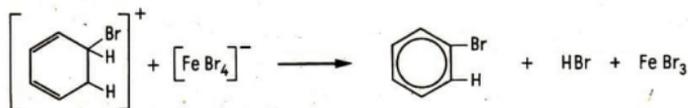
Auf diese Weise sind mehrere polare Grenzstrukturen denkbar: ②



Bei der Reaktion von Benzol mit Brom in Gegenwart von Eisen(III)-bromid kann jeweils das Brom-Kation an das Kohlenstoffatom des Benzolmoleküls treten, das ein einzelnes Elektronenpaar besitzt:



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



## Wiederholung und Übung

15

1. Welches Kriterium muß für die Ausbildung von Atombindungen gewährleistet sein?
2. Erläutern Sie das Wesen der  $\sigma$ -Bindung! Nennen Sie Moleküle, in denen  $\sigma$ -Bindungen auftreten!  
(✓ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)
3. Fertigen Sie zur Erläuterung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung eine Skizze des betreffenden Orbitalmodells an!  
(✓ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)
4. Zeigen Sie am Beispiel der Halogenalkane die Bedeutung einer polaren  $\sigma$ -Bindung im Molekül für die chemischen Eigenschaften der Verbindung!

5. Beschreiben Sie das Auftreten von  $2sp^2$ - und  $2sp$ -Hybridorbitalen als Folge von Hybridisierungsmöglichkeiten des Kohlenstoffatoms in Molekülen von Verbindungen! (✓ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 22)
6. Leiten Sie aus den Bindungsverhältnissen der Kohlenstoffatome in Molekülen von Äthin und Benzol die unterschiedlichen Reaktionen dieser Verbindungen gegenüber Brom ab!
7. Vervollständigen Sie folgende Übersicht: (✓ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 27)

Formel	Hybridisierungszustand der Kohlenstoffatome	Bezeichnung der Atombindung
$C_2H_2$		C—C : C—H : $sp^2$ -s- $\sigma$ -Bindung
$C_2H_4$	$sp^2$ -hybridisiert	C—C : C—H :
$CH_2Cl$		C—H : C—Cl:
	$sp$ -hybridisiert	C—C : C—H :
$C_6H_6$		C—C : C—H :

# Ermittlung der Summen- und Strukturformel

## Qualitative Elementaranalyse

16

Durch **qualitative Elementaranalyse** werden die Elemente bestimmt, aus denen eine Verbindung besteht. Die Untersuchung erfolgt nach verschiedenen Methoden:

1. Reaktion des Stoffes unter Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte, die nachgewiesen werden,
2. Anwendung von Ionenreaktionen bei Stoffen, die aus Ionen bestehen,
3. Reaktion von Stoffen, die Atombindungen im Molekül enthalten, zu Reaktionsprodukten mit Ionenbeziehung.

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

### Nachweis von Kohlenstoff und Wasserstoff

5  
▼ Ein Karbonat wird mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und das entstehende Gas in Kalziumhydroxidlösung eingeleitet.

6  
▼ Ein Gemisch von Glukose mit der mehrfachen Menge Kupfer(II)-oxid wird stark erhitzt und das entstehende Gas in Kalziumhydroxidlösung eingeleitet (Abb. 31).

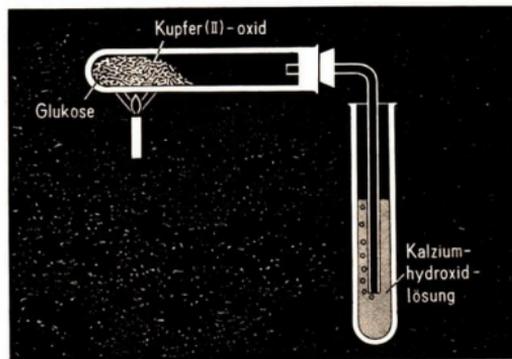


Abb. 31 Kohlenstoff und Wasserstoff werden in Glukose durch Erhitzen mit Kupfer(II)-oxid nachgewiesen.

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

Der Nachweis von Kohlenstoff in anorganischen und organischen Verbindungen kann durch Bildung von Kohlendioxid erfolgen. Karbonate werden dazu mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt (Experiment 5). ①

Organische Verbindungen werden durch Erhitzen mit Kupfer(II)-oxid oxydiert, wobei Kohlendioxid entsteht (Experiment 6). So reagiert zum Beispiel Glukose mit Kupfer(II)-oxid nach folgender Reaktionsgleichung: ② ③



Der Nachweis von Wasserstoff in organischen Verbindungen erfolgt durch Oxydation zu Wasser. Beim Erhitzen mit Oxydationsmitteln entsteht aus dem Wasserstoff des untersuchten Stoffes Wasser, das sich am kalten Teil der Geräte niederschlägt (Experiment 6). In organischen Verbindungen, die ohne Rußbildung abbrennen, wird Wasserstoff bei der Verbrennung des untersuchten Stoffes zu Wasser oxydiert, das einen Beschlag von kleinen Tröpfchen bildet (Experiment 7).

### Nachweis von Chlor

Die Lösung eines Chlorids wird nach dem Ansäuern durch Salpetersäure mit Silbernitratlösung versetzt.

Ein Gemisch von Trichlormethan und Silbernitratlösung wird erwärmt.

Eine Probe einer chlorhaltigen organischen Verbindung (Chlorphenol) wird an einem Kupferdraht in die entleuchtete Flamme eines Brenners gebracht.

Lösliche Chloride reagieren mit löslichen Silbersalzen unter Bildung von schwerlöslichem Silberchlorid. Chlorid-Ionen werden auf diese Weise in einer Lösung nachgewiesen (Experiment 8).



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

### Nachweis von Stickstoff

**Vorsicht!** Ein Ammoniumsalz wird mit Natriumhydroxidlösung versetzt und erwärmt. Das entweichende Gas ist mit feuchtem rotem Lackmuspapier und durch Geruch zu prüfen.

**Vorsicht!** Eiweiß (Haare, Vogelfedern, Eiklar) wird mit Natriumhydroxid vermengt und im Reagenzglas erhitzt. Das entweichende Gas ist wie bei Experiment 11 zu prüfen.

Ist Stickstoff in einer Verbindung in Form von Nitrat-Ionen enthalten, so kann der Nachweis durch eine Farbreaktion erfolgen, die durch Zugabe von Eisen(II)-sulfat und konzentrierter Schwefelsäure hervorgerufen wird. Aus Ammoniumsalzen verdrängen einige Basen das Ammoniak (Experiment 11). ⑥ ⑦ ⑧



- ① Stellen Sie die chemischen Gleichungen für die Reaktion von Kaliumkarbonat mit Chlorwasserstoffsäure und für die Bildung des weißen Niederschlags in der Kalziumhydroxidlösung auf!
- ② Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die vollständige Oxydation von Oktadekan  $C_{18}H_{38}$  mit Kupfer(II)-oxid auf!
- ③ Wieviel Gramm Kupfer(II)-oxid werden theoretisch zur Oxydation von 1,8 g Glukose entsprechend der genannten Reaktionsgleichung benötigt? Welches notwendige Mischungsverhältnis Glukose: Kupfer(II)-oxid ergibt sich für Experiment 6 aus dem Ergebnis dieser Berechnung?
- ④ Beschreiben Sie die Bindungsverhältnisse im Monochlormethanmolekül!
- ⑤ Begründen Sie, warum Trichlormethan mit wäßriger Silbernitratlösung erst nach einiger Zeit einen Niederschlag von Silberchlorid ergibt! (↗ Experiment 9)
- ⑥ Welche Reaktion läuft ab, wenn Kaliumnitrat stark erhitzt wird?
- ⑦ Stellen Sie die chemischen Gleichungen für folgende Reaktionen auf: Ammoniumchlorid + Kalziumhydroxid, Ammoniumsulfat + Natriumhydroxid!
- ⑧ Prüfen und begründen Sie, zu welcher Reaktionsart die Reaktion von Ammoniumsulfat mit Natriumhydroxid einzuordnen ist!
- ⑨ Warum muß beim Nachweis von Sulfat-Ionen die wäßrige Lösung vor Zugabe der Bariumchloridlösung erst mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert werden?

Aus einigen organischen stickstoffhaltigen Verbindungen entweicht beim Erhitzen mit Alkalimetallhydroxiden Ammoniak, das durch seine basische Reaktion und seinen Geruch identifiziert werden kann (Experiment 12).

► **Stickstoff kann in einigen anorganischen und organischen Verbindungen durch Reaktion mit Alkalimetallhydroxiden als Ammoniak nachgewiesen werden.**

### Nachweis von Schwefel

13



Eine Sulfatlösung wird nach dem Ansäuern durch Chlorwasserstoffsäure mit Bariumchloridlösung versetzt. ⑨

14



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

Zum Nachweis von Schwefel, der in Verbindungen als Sulfid-Ionen vorliegt, dienen Fällungsreaktionen mit Schwermetallsalzen, zum Beispiel mit Blei(II)-Salzen. Ist Schwefel in einer Verbindung in Form von Sulfat-Ionen enthalten, so wird Schwefel durch Fällung als Bariumsulfat nachgewiesen (Experiment 13).

Der Nachweis von Schwefel in organischen Verbindungen erfolgt durch Erhitzen mit Kaliumnitrat. Dabei wird der Schwefel in Sulfat-Ionen übergeführt und als Bariumsulfat gefällt (Experiment 14).

► **Schwefel kann in einigen anorganischen und organischen Verbindungen als Bariumsulfat nachgewiesen werden.**

Durch qualitative Elementaranalyse wird geprüft, welche Elemente in einer Verbindung enthalten sind. Die Ermittlung des Masseanteils der nachgewiesenen Elemente in einem Stoff erfolgt durch **quantitative Elementaranalyse**. Die Ergebnisse der quantitativen Elementaranalyse werden häufig in Masseprozent ausgedrückt.

## Masseprozent

Die Konzentration ist der Anteil eines Stoffes in einem Stoffgemisch. Die Konzentration wird unterschiedlich angegeben. Der prozentuale Masseanteil eines Stoffes an der Gesamtmasse des Stoffgemisches ist die Konzentration des betreffenden Stoffes in **Masseprozent**  $c_{M\%}$ .

$$c_{M\%} = \frac{m \cdot 100}{m_{\text{Gem}}}$$

$m_{\text{Gem}}$  Masse des Stoffgemisches in Gramm  
 $m$  Masse des Stoffes in Gramm  
 $c_{M\%}$  Konzentration des Stoffes in Masseprozent

- Eine Goldlegierung aus 58 M% Gold, 30 M% Kupfer und 12 M% Silber enthält in 100 g Legierungsmetall 58 g Gold, 30 g Kupfer und 12 g Silber.

Bei Lösungen wird durch Masseprozent die Anzahl Gramm des gelösten Stoffes in 100 g der vorliegenden Lösung angegeben.

- Sind 10 g Natriumchlorid in 90 g Wasser gelöst, so entsteht eine Gesamtmasse von 100 g Lösung mit einem Anteil von 10 g gelöstem Natriumchlorid. Die Natriumchloridlösung ist 10 M%ig.

Der Masseanteil eines Elements in einer Verbindung wird ebenfalls in Masseprozent angegeben. Die Verbindung ist dann als Stoffgemisch aus mehreren Elementen aufzufassen. ① ② ③ ④

- ▶ **Durch Masseprozent wird der prozentuale Masseanteil eines Stoffes an der Gesamtmasse angegeben.**

## Durchführung der quantitativen Elementaranalyse

15



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

Zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff muß der Stoff zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden. Die Masse der entstandenen Oxydationsprodukte wird festgestellt. Beim Kohlendioxid und Wasser kann die Messung durch Wägung erfolgen (Abb. 32). Das Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff durch Wägung hat *Justus von Liebig* bereits im Jahre 1831 entwickelt; es dient gegenwärtig in abgewandelter Form zur Untersuchung kleinster Stoffmengen. Die Masse des entstandenen Kohlendioxids kann auch aus dem gemessenen Volumen berechnet werden (Experiment 15). Bei der Auswertung des Experiments ist das ermittelte Volumen Kohlendioxid auf den Normzustand und dann auf Masseprozent Kohlenstoff umzurechnen.

- ① Wieviel Masseprozent Kohlenstoff sind im Kalziumkarbonat enthalten?
- ② Wieviel Masseprozent Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sind in Glukose enthalten?
- ③ Wieviel Gramm Natriumhydroxid und wieviel Gramm Wasser werden benötigt, um 500 g einer 15%igen (M%) Natriumhydroxidlösung herzustellen?
- ④ Wieviel Gramm wasserfreies Kalziumchlorid und wieviel Gramm Wasser werden zur Herstellung von 100 g einer 10%igen (M%) Lösung benötigt?

■ Kohlenstoff soll nach Experiment 15 quantitativ bestimmt werden (Abb. 33).

### Meßgrößen:

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

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

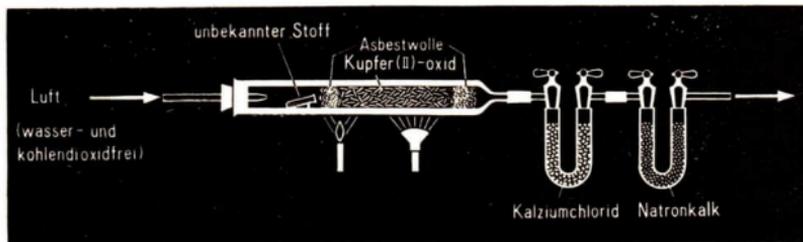


Abb. 32 Kohlendioxid und Wasser entstehen durch Oxydation des untersuchten Stoffes und werden von Kalziumchlorid beziehungsweise Natronkalk absorbiert.

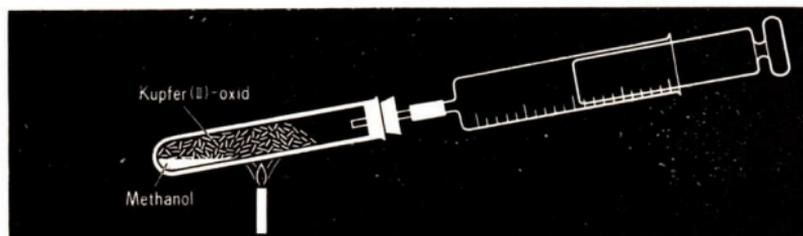


Abb. 33 Die Oxydationsprodukte des Methanols sind Kohlendioxid und Wasser. Das Volumen des Kohlendioxids kann im Kolbenprober gemessen werden.

## Auswertung:

1. Berechnung des Volumens Kohlendioxid im Normzustand  $V_0$  aus dem gemessenen Volumen Kohlendioxid  $V$ . Die Umrechnung erfolgt mit Hilfe eines Nomogramms (Abb. 34), aus dem ein Umrechnungsfaktor  $F$  abgelesen wird.

$$V_0 = V \cdot F$$

$$V_0 = 36,1 \text{ ml} \cdot 0,91$$

$$V_0 = 32,9 \text{ ml}$$

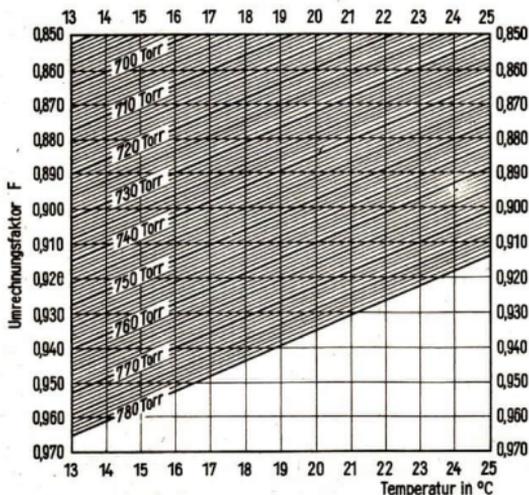


Abb. 34 Die Größe für die gemessene Temperatur wird auf der Abszisse aufgesucht. Der Schnittpunkt der Senkrechten mit der Geraden für den gemessenen Druck ergibt auf der Ordinate den Wert für den Umrechnungsfaktor  $F$ .

Das Nomogramm gilt für Gase, die über Wasser als Sperrflüssigkeit aufgefangen wurden. Bei der Umrechnung ist also der Partialdruck des Wasserdampfes mit berücksichtigt.

2. Berechnung der Masse Kohlenstoff  $m$  aus dem Volumen Kohlendioxid im Normzustand  $V_0$ . Bei der Berechnung sind bekannte Größengleichungen zu nutzen.

$$n = \frac{m}{M}; \quad n = \frac{V_0}{V_m}$$

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

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

$$m = \frac{32,9 \text{ ml} \cdot 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{22\,400 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$m = 0,018 \text{ g}$$

$M$  molare Masse von Kohlenstoff  
 $m$  Masse von Kohlenstoff  
 $n$  Stoffmenge  
 $V_m$  molares Volumen von Kohlendioxid  
 $V_0$  Volumen Kohlendioxid im Normzustand

3. Berechnung der Masseprozent Kohlenstoff  $c_{M\%}$  aus der Masse Kohlenstoff  $m$

$$c_{M\%} = \frac{m \cdot 100}{m_{\text{Gem}}}$$

$$c_{M\%} = \frac{0,018 \text{ g} \cdot 100}{0,048 \text{ g}}$$

$$c_{M\%} = 37,5$$

$c_{M\%}$  prozentualer Masseanteil des Kohlenstoffs im Methanol  
 $m_{\text{Gem}}$  Masse des Methanols  
 $m$  Masse des Kohlenstoffs

- ① Bei der Bestimmung des Masseanteils Kohlenstoff in einer organischen Verbindung (Einwaage 0,055 g) werden 27,9 ml Kohlendioxid (Normzustand) ermittelt. Wieviel Masseprozent Kohlenstoff enthält diese Verbindung?
- ② Eine Verbindung ergibt bei einer Elementaranalyse (Einwaage 0,039 g) folgende Werte: Kohlendioxid 0,132 g; Wasser 0,027 g. Wieviel Masseprozent Kohlenstoff und Wasserstoff enthält die Verbindung?
- ③ Berechnen Sie die Masseprozent Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff einer Verbindung aus folgenden Werten der Elementaranalyse: Einwaage 0,150 g; Kohlendioxid 0,220 g; Wasser 0,090 g!
- ④ Berechnen Sie die molare Masse von Äthanol, Kupfer(II)-oxid, Glukose und Schwefelsäure!
- ⑤ Welche Masse hat 1 mol Phenol, Toluol beziehungsweise Oktadekansäure?
- ⑥ Welcher Stoffmenge entsprechen 112 g Kalziumoxid, 30 g Äthansäure, 31,2 g Benzol und 0,2 g Natriumhydroxid?

### Ergebnis:

Methanol enthält 37,5 M% Kohlenstoff. ① ② ③

Zur quantitativen Bestimmung der anderen Elemente in Methanol sind besondere Analysenverfahren notwendig.

- Die Ergebnisse der quantitativen Elementaranalyse einer Verbindung werden häufig in Masseprozent angegeben.

## Ermittlung der molaren Masse

# 18

Ein weiterer Schritt bei der Untersuchung einer unbekanntenen Verbindung ist die Ermittlung der molaren Masse. In der Forschung werden verschiedene Methoden zur Bestimmung der molaren Masse angewendet. Eine dieser Methoden beruht auf der Bestimmung des Dampfolumens einer bekannten Masse des Stoffes in der Apparatur nach Viktor Meyer (Abb. 35, S. 46). ④ ⑤ ⑥

- Die molare Masse von Methanol soll ermittelt werden.

### Meßgrößen:

Masse des Methanols in g	Volumen im Eudiometer		Zimmer- temperatur in °C	Luftdruck in Torr
	vor dem Verdampfen in ml	nach dem Verdampfen in ml		
0,040	0	29,0	17	750

Beim Verdampfen von 0,040 g Methanol wird ein Luftvolumen verdrängt, das bei 17 °C und 750 Torr 29,0 ml beträgt.

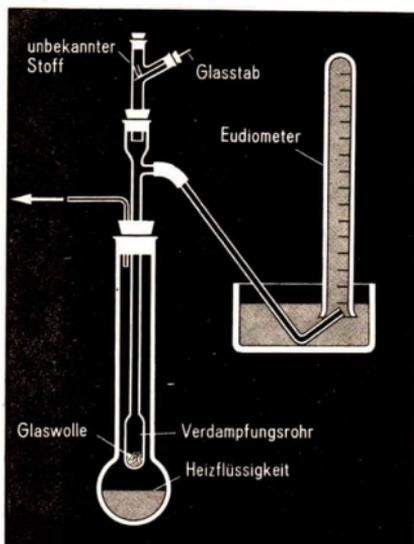


Abb. 35 Der verdampfende Stoff verdrängt ein gleichgroßes Luftvolumen, das im Eudiometer gemessen wird.

#### Auswertung:

1. Berechnung des Methanolvolumens im Normzustand  $V_0$  aus dem gemessenen Luftvolumen  $V$

Das gemessene Luftvolumen entspricht dem Volumen des Methanoldampfes. Es wird mit Hilfe des Nomogramms (Abb. 34, S. 44) auf den Normzustand umgerechnet.

$$V_0 = V \cdot F$$

$$V_0 = 29,0 \text{ ml} \cdot 0,91$$

$$V_0 = 26,4 \text{ ml}$$

2. Berechnung der molaren Masse  $M$  aus dem molaren Volumen  $V_m$  des Methanols  
Für die molare Masse  $M$  und das molare Volumen  $V_m$  gelten die folgenden Größenbeziehungen:

$$M = \frac{m}{n}; \quad V_m = \frac{V_0}{n}$$

$$M = \frac{0,040 \text{ g} \cdot 22400 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}}{26,4 \text{ ml}}$$

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

$$M = 33,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Der ermittelte Zahlenwert der molaren Masse ist der relativen Molekülmasse des Methanols gleich. ①

#### Ergebnis:

Methanol hat eine molare Masse von  $M = 33,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- Aus dem Dampfvolument eines Stoffes (im Normzustand) und der Masse dieses Stoffes läßt sich die molare Masse des betreffenden Stoffes errechnen.

- ① Berechnen Sie die molare Masse eines Stoffes aus folgenden Angaben: Einwaage 0,023 g; Dampfvolumen (Normzustand) 11,2 ml!
- ② Ermitteln Sie aus folgenden Angaben die Summenformel einer Verbindung, die aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht! Einwaage 0,038 g; Ergebnisse der Elementaranalyse: Kohlendioxid 0,073 g, Wasser 0,045 g. Experimentell bestimmte molare Masse:  $46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## Aufstellen der Summenformel

19

Die Ergebnisse der Elementaranalyse ermöglichen nur die Ableitung einer Verhältnisformel für die betreffende Verbindung. Sie kann aus dem prozentualen Masseanteil der enthaltenen Elemente berechnet werden.

### Ermittlung der Verhältnisformel von Methanol

#### 1. Prozentualer Masseanteil der Elemente

37,5 M% Kohlenstoff; 12,5 M% Wasserstoff; 50,0 M% Sauerstoff

#### 2. Berechnung des Quotienten aus dem prozentualen Masseanteil und der relativen Atommasse

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

#### 3. Umrechnung des Quotienten auf ganze Zahlen

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

Ergebnis: Das Atomzahlverhältnis im Methanol beträgt C : H : O = 1 : 4 : 1.  
Daraus ergibt sich die Verhältnisformel für Methanol  $(\text{CH}_4\text{O})_n$ .

### Die Verhältnisformel gibt das Atomzahlverhältnis einer chemischen Verbindung an.

Aus der Verhältnisformel und der molaren Masse einer Verbindung kann die Summenformel aufgestellt werden.

### Ermittlung der Summenformel von Methanol

#### 1. Berechnung der molaren Masse aus der Verhältnisformel $(\text{CH}_4\text{O})_n$

$n$	1	2	3
molare Masse in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	32	64	96

#### 2. Vergleich der experimentell ermittelten molaren Masse mit der berechneten molaren Masse.

Die experimentell ermittelte Größe von  $33,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  für die molare Masse stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der Größe für  $n = 1$  überein.

#### Ergebnis:

Methanol hat die Summenformel  $\text{CH}_4\text{O}$ . ②

Um zur Summenformel einer chemischen Verbindung zu gelangen, sind mehrere Schritte notwendig, die nachstehend zusammengestellt sind (Übersicht 1). ① ② ③

Übersicht 1 Schrittfolge zur Ermittlung der Summenformel einer Verbindung

Schritte		■
1.	Durchführung der qualitativen Elementaranalyse	Ergebnis: Kohlenstoff Wasserstoff
2.	Durchführung der quantitativen Elementaranalyse	Einwaage: 0,047 g Ergebnis: 0,132 g Kohlendioxid 0,027 g Wasser
3.	Errechnen der Masseprozent der vorhandenen Elemente	76,6 M% Kohlenstoff 6,4 M% Wasserstoff 17,0 M% Sauerstoff
4.	Ermitteln der Verhältnisformel	$C: \frac{76,6}{12} \quad H: \frac{6,4}{1} \quad O: \frac{17}{16}$ $C: 6,38 \quad H: 6,40 \quad O: 1,06$ $C: H: O = 6: 6: 1$ $C_nH_nO_n$ oder $(C_6H_6O)_n$
5.	Bestimmung der molaren Masse (zum Beispiel nach der Methode von Viktor Meyer)	Einwaage: 0,141 g abgelesenes Volumen, auf Normzustand umgerechnet: 35,4 ml molare Masse: $89 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
6.	Aufstellen der Summenformel aus der Verhältnisformel und der molaren Masse	Bei $(C_6H_6O)_n$ ergibt sich für $n = 1$ die molare Masse $94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $n = 2$ die molare Masse $188 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ $n = 3$ die molare Masse $282 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ Da experimentell eine Größe von $89 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt wurde, ergibt sich $n = 1$ . Damit kommt dem untersuchten Stoff folgende Summenformel zu: $C_6H_6O$

► Für die Ermittlung der Summenformel einer Verbindung wird neben den Ergebnissen der quantitativen Elementaranalyse noch die molare Masse benötigt.

## Strukturaufklärung

20

### Chemische Methoden der Strukturaufklärung

16

▼

Ammoniakalische Silbernitratlösung wird mit Methanallösung versetzt und erwärmt.

17

▼

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

18

▼

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

- ① Eine Verbindung besteht aus 85,7 M% Kohlenstoff und 14,3 M% Wasserstoff. Die molare Masse wird experimentell mit  $29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmt. Berechnen Sie die Summenformel dieser Verbindung!
- ② Berechnen Sie aus folgenden Angaben die Summenformel einer Verbindung, die aus den Elementen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht! Einwaage: 0,033 g; Ergebnisse der Elementaranalyse: Kohlendioxid 0,085 g, Wasser 0,016 g. Experimentell bestimmte molare Masse:  $140 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- ③ Von einer Verbindung wird die Verhältnisformel  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl})_n$  und die molare Masse mit  $249 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmt. Berechnen Sie die Summenformel dieser Verbindung, wobei Sie berücksichtigen müssen, daß die experimentell ermittelte Größe  $249 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  nur einen Näherungswert darstellt!
- ④ Wie weisen Sie in einer wäßrigen Lösung von Natriumkarbonat die Karbonat-Ionen durch eine Fällungsreaktion nach?
- ⑤ Nennen Sie weitere Reaktionen zum Nachweis von Ionen, und geben Sie die entsprechenden chemischen Gleichungen an!
- ⑥ Nennen Sie Säure-Base-Indikatoren und ihre Farbumschläge!

19



Ölsäure (Oktadezensäure) wird in Tetrachlormethan gelöst und mit Bromwasser versetzt. Das Stoffgemisch ist kräftig zu schütteln.

20



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

Die Summenformel einer Verbindung ermöglicht noch keine Aussagen über die Bindungen zwischen den einzelnen Atomen und die Anordnung der Atome im Molekül. Besonders in der organischen Chemie gibt es infolge der Isomerie sehr viele Verbindungen, die bei gleicher Summenformel verschiedene Strukturen besitzen und daher sehr unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften haben. Deshalb ist nach Ermittlung der Summenformel einer chemischen Verbindung die Aufklärung der Struktur dieses Stoffes notwendig. Hierzu stehen chemische und physikalische Methoden zur Verfügung. Sie umfassen eine Vielzahl von Experimenten, aus denen wichtige Schlüsse hinsichtlich der Struktur eines Stoffes gezogen werden können.

Bei den chemischen Methoden zur Strukturklärung werden solche chemischen Reaktionen durchgeführt, die Rückschlüsse auf das Vorhandensein bestimmter Atomgruppen (funktioneller Gruppen) beziehungsweise Ionen im untersuchten Stoff gestatten. Durch Prüfung der wäßrigen Lösungen von Stoffen mit geeigneten Indikatoren kann festgestellt werden, ob der untersuchte Stoff eine Säure oder Base ist. Entweicht bei Zugabe von Chlorwasserstoffsäure zu einem Stoff Kohlendioxid (Experiment 5, S. 39), so ist damit nicht nur die Anwesenheit von Kohlenstoff, sondern auch von Karbonat-Ionen in der untersuchten Verbindung bewiesen. Die Fällung von Bariumsulfat beweist nicht nur die Anwesenheit von Schwefel, sondern auch von Sulfat-Ionen (Experiment 13, S. 41). Zur Identifizierung von funktionellen Gruppen in Molekülen organischer Verbindungen werden Reaktionen mit speziellen Reagenzien verwendet (Übersicht 2, S. 50). ④ ⑤ ⑥

Bei der Auswertung solcher Experimente ist zu beachten, daß manche Reaktionen keinen eindeutigen Beweis für das Vorhandensein einer bestimmten Atomgruppe, sondern nur einen allgemeinen Hinweis liefern. Die Fällung von elementarem Silber bedeu-

tet nur, daß die betreffende Verbindung reduzierende Eigenschaften gegenüber Silberionen besitzt (Experiment 16). Der positive Ausfall dieser Probe ist daher lediglich als Hinweis auf ein mögliches Vorhandensein der Aldehydgruppe in Molekülen organischer Verbindungen zu werten. Der eindeutige Nachweis für diese Atomgruppe muß durch zusätzliche Reaktionen erbracht werden.

① Sollen alkoholische Hydroxylgruppen nachgewiesen werden, so ist die Reaktion des unbekanntes Stoffes mit Karbonsäuren zu charakteristisch riechenden Estern geeignet (Experiment 17). Die Esterbildung kann auch zum Nachweis der Karboxylgruppe verwendet werden. Eine Reaktion, die speziell zum Nachweis von Methanol beziehungsweise Borsäure  $H_3BO_3$  dient, ist die Bildung von Borsäuretrimethylester  $B(OCH_3)_3$ , der mit durchgehend grüngelbter Flamme brennt (Experiment 18). Auch Äthanol und die folgenden Alkanole bis Dekanol bilden analoge Borsäureester, die jedoch nur einen grünen Flammensaum ergeben (Übersicht 2).

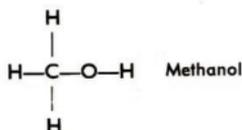
② ③ ④ ⑤ ⑥ Strukturbesonderheiten im Molekül, wie zum Beispiel Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoffatomen, können ebenfalls durch charakteristische Reaktionen nachgewiesen werden (Experiment 19).

## Übersicht 2 Nachweisreaktionen für organische Verbindungen

Nachweis für	Reagens	Reaktionsmerkmal
Stoffe mit reduzierenden Eigenschaften	ammoniakalische Silbernitratlösung	beim Erwärmen Ausfällung eines dunklen Niederschlags (evtl. Bildung eines Silber spiegels) durch Reduktion von Silber-Ionen zu Silber
Alkohole	Karbonsäuren mit 2 ... 5 Kohlenstoffatomen im Molekül	Bildung von Estern mit niedriger Siedetemperatur; Geruchsprobe
organische Säuren	Alkanole mit 1 ... 5 Kohlenstoffatomen im Molekül	
Methanol beziehungsweise niedrigmolekulare Alkanole	Borsäure	Bildung von Estern, die charakteristische grüne Flammenfärbungen liefern. Der Methanolestef brennt mit durchgehend gefärbter Flamme. Äthanol- bis Dekanolester liefern nur einen grünen Flammensaum
ungesättigte Verbindungen	Brom	Entfärbung infolge Addition mit Brom

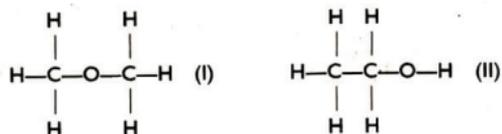
Bei einer geringeren Anzahl von organischen Verbindungen, deren Moleküle nur aus wenigen Atomen bestehen, ergibt sich die Strukturformel aus der Summenformel und den bekannten Wertigkeiten der Elemente. Ein Beispiel hierfür ist die Verbindung mit der Summenformel  $CH_4O$ . In diesem Fall ist nur eine Struktur möglich:

- ① Erläutern Sie mit Hilfe einer Reaktionsgleichung, zu welchen Verbindungen Aldehyde oxydiert werden!
- ② Stellen Sie die chemischen Gleichungen für folgende Reaktionen auf: Äthanol + Äthansäure, Methanol + Propansäure!
- ③ Erläutern Sie, welche Bedeutung die Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure bei den Experimenten 17 und 18 hat!
- ④ Welche Chemikalien setzen Sie einer unbekanntem Substanz zu, um durch Esterbildung die Carboxylgruppe  $-COOH$  nachzuweisen?
- ⑤ Stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die Darstellung der Ester auf, die sich aus Borsäure  $H_3BO_3$  und Methanol beziehungsweise Äthanol bilden!
- ⑥ Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Addition von Brom an Ölsäure  $C_{17}H_{33}COOH$ !



Bei höhermolekularen Verbindungen ist die Anzahl der denkbaren Strukturen infolge der Isomerie groß. In solchen Fällen wird geprüft, welche der möglichen Strukturen in Einklang mit den chemischen Eigenschaften des betreffenden Stoffes steht. Dieses Vorgehen sei an einem Beispiel erläutert.

Für eine Verbindung wurde die Summenformel  $C_2H_6O$  ermittelt. Auf Grund der Wertigkeiten der Elemente sind folgende Strukturformeln möglich:



In solchen Zweifelsfällen werden chemische Reaktionen mit der betreffenden Verbindung durchgeführt, die Schlußfolgerungen auf die Struktur ermöglichen. Ein solches Experiment ist zum Beispiel die Reaktion der untersuchten Verbindung mit Natrium (Experiment 20). Hierbei entsteht Wasserstoff und (nach dem Eindampfen) ein weißer Stoff, für den die Summenformel  $C_2H_5ONa$  ermittelt wurde. Auf Grund dieser Analyse und der Beobachtung, daß bei der Reaktion der Verbindung mit Natrium Wasserstoff gebildet wird, ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



Aus der Formel des gebildeten Stoffes ist die Sonderstellung eines Wasserstoffatoms im Molekül der untersuchten Verbindung zu erkennen. Quantitative Untersuchungen haben ergeben, daß in diesem Fall nie mehr als ein Wasserstoffatom je Molekül durch Natrium ersetzbar ist. Werden die Formeln (I) und (II) betrachtet, so ist in der Formel (II) die besondere Stellung eines Wasserstoffatoms ersichtlich. Es liegt demnach der Schluß nahe, daß die Formel (II)  $CH_3-CH_2-OH$  die Struktur des untersuchten Stoffes angibt, das heißt, daß die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe angenommen werden kann.

Damit stimmen auch andere Reaktionen der als Äthanol bestimmten Verbindung überein, bei denen die Hydroxylgruppe in den Äthanolmolekülen abgespalten und beispielsweise durch Halogenatome ersetzt wird: ① ② ③



Im vorstehend geschilderten Fall genügen einige wenige verhältnismäßig einfache Reaktionen zur eindeutigen Strukturbestimmung. Bei komplizierter gebauten Verbindungen sind meist sehr langwierige chemische Untersuchungen notwendig. Es gibt zahlreiche Verbindungen, bei denen chemische Reaktionen allein zu keiner klaren Strukturaussage führen.

#### \* **Physikalische Methoden der Strukturaufklärung**

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

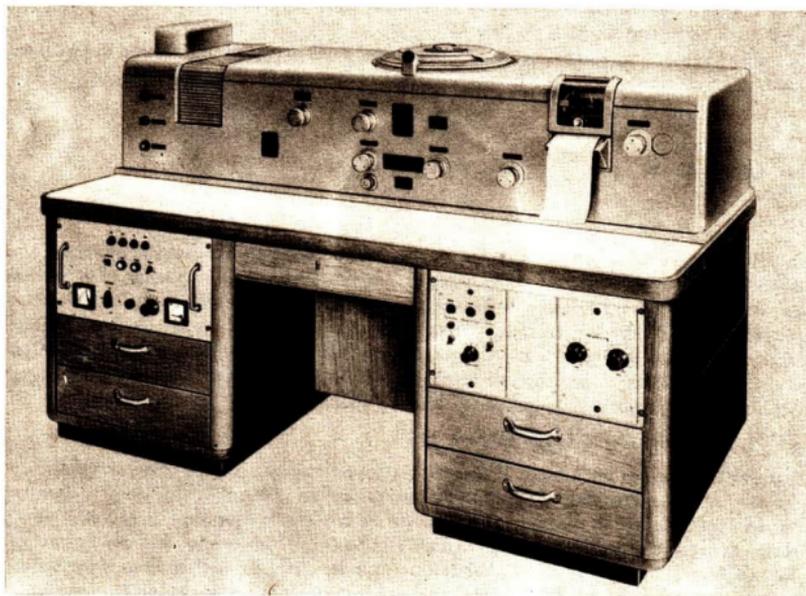


Abb. 36 Vollautomatisches Ultrarot-Spektralphotometer UR 20 vom VEB Carl Zeiss Jena

- ① Wieviel Milliliter Wasserstoff (Normzustand) entstehen theoretisch bei der vollständigen Umsetzung von 0,23 g Äthanol mit Natrium?
- ② Berechnen Sie die Menge Äthanol, die theoretisch vollständig mit 1,15 g Natrium reagiert!
- ③ Ordnen Sie die Reaktion zwischen Äthanol und Chlorwasserstoff den Arten chemischer Reaktionen zu!

nur eine größere Aussagekraft, sondern erfordern auch gegenüber den klassischen chemischen Arbeitsweisen meist einen erheblich geringeren Zeitaufwand. Bei kompliziert gebauten Molekülen ist eine rein chemische Strukturaufklärung überhaupt nicht möglich.

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

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

**Absorptionsspektroskopie.** Die spektroskopischen Verfahren beruhen auf der Wechselwirkung der Moleküle mit eingestrahlteten elektromagnetischen Wellen. Verwendet wird ein sehr breites Band aus dem Bereich der elektromagnetischen Wellen, das von der energiereichen Röntgenstrahlung über Ultraviolett, den sichtbaren und Infra- (Ultra-) Rotbereich bis hin zu den energieärmsten Hochfrequenzwellen reicht. Dabei gründet sich auf jeden Bereich der elektromagnetischen Schwingungen eine besondere spektroskopische Methode.

Für die Strukturermittlung ist die **Ultrarotspektroskopie** von besonderem Interesse. Die Energie der Ultrarotstrahlen (UR-Strahlen) ist gerade so groß, um Rotationen und Schwingungen der Atome eines Moleküls anzuregen. Im automatischen Ultrarot-Spektralphotometer werden 1...2 mg zu untersuchende Probe nacheinander mit elektromagnetischen Wellen mit Längen von 2,5...25  $\mu\text{m}$  durchstrahlt (Abb. 36). Dabei wird für jede Wellenlänge die Stärke der Strahlungsabsorption ermittelt. Das

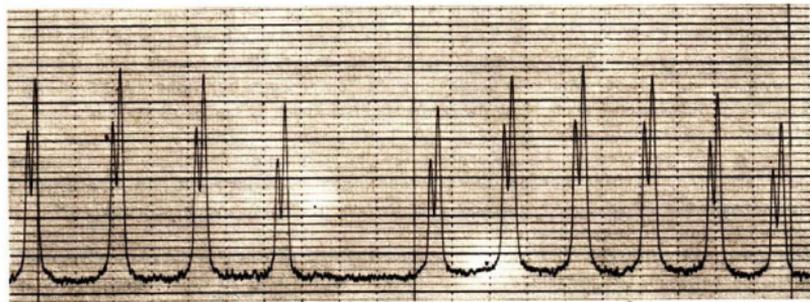


Abb. 37 UR-Spektrum für Chlorwasserstoff

so erhaltene Wellenlängen-Absorptions-Diagramm – das UR-Spektrum – zeigt eine Vielzahl von „Banden“ unterschiedlicher Form und Höhe, die den verschiedenen Rotations-Schwingungsmöglichkeiten der untersuchten Molekülarart entsprechen (Abb. 37, S. 53). Aus der Größe und Lage der „Banden“ kann zum Beispiel auf die Art der Bindungen, auf funktionelle Gruppen und auf räumliche Anordnung der Atome im Molekül geschlossen werden. Die Auswertung der UR-Spektren erfordert allerdings viel Erfahrung. ①

**Magnetische Spinresonanz.** Ebenso wie Elektronen besitzen manche Atomkerne einen Spin. In einem angelegten äußeren Magnetfeld bestimmter Größe nehmen diese Atomkerne dann definierte Winkelstellungen ein, deren Energien sich jeweils um einen Betrag  $\Delta E$  unterscheiden.

Diese Energiedifferenz  $\Delta E$  ist um so größer, je stärker das auf den Kern wirkende Magnetfeld ist. Wirkt nun eine zusätzliche elektromagnetische Strahlung der Frequenz  $\nu$ , die gerade die Energie  $\Delta E = h \cdot \nu$  besitzt, auf die zu unterscheidende Probe ein, dann findet Resonanzabsorption statt, die Atomkerne „klappen“ kurzzeitig in die energiereichere Lage um, wobei der elektromagnetischen Strahlung Energie entzogen wird.

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

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

Im NMR-Spektrogramm werden daher so viele Resonanzsignale aufgezeichnet, wie Protonen mit unterschiedlicher Umgebung vorhanden sind; Äthanol  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$  liefert z. B. drei Protonen-Resonanz-Signale, während Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  (hier haben alle sechs Wasserstoffkerne die gleiche Umgebung) nur ein Resonanzsignal ergibt. Die NMR-Spektroskopie liefert wertvolle Informationen über den Molekülbau, wie sie zum Teil mit keiner anderen Methode zu erhalten sind. Sie hat sich besonders bei der Strukturuntersuchung neuer Stoffe bewährt. Viele Tausende Strukturen konnten in den letzten Jahren mit Hilfe dieser Methode aufgeklärt werden. Wegen der hohen Anschaffungskosten der benötigten Geräte kann die NMR-Spektroskopie nur an größeren Forschungseinrichtungen betrieben werden.

In völlig analoger Weise wie die Kernresonanz kann auch die Elektronenspinresonanz der Moleküle untersucht werden. Der Anwendungsbereich der **Elektronenresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie)** ist jedoch geringer und beschränkt sich auf Verbindungen mit ungepaarten Elektronen.

**Massenspektrometrie.** Die Massenspektrometrie ist in der Physik schon lange als Methode bekannt, um verschiedene Isotope zu trennen und zu identifizieren. Neuerdings wird sie in der organischen Chemie auch als leistungsfähige Analysenmethode angewendet. 1–2 mg des zu untersuchenden Stoffes werden im Spektrometer einer

- ① Wodurch unterscheidet sich ein Emissionsspektrum von einem Absorptionsspektrum?
- ② Vergleichen Sie die Wellenlängen des sichtbaren Bereichs des elektromagnetischen Spektrums mit den Wellenlängen der Röntgenstrahlung!

energiereichen Elektronenstrahlung ausgesetzt. Dabei spalten sich die Moleküle zum größten Teil in elektrisch geladene Bruchstücke unterschiedlicher Masse. Relative Menge und Massenzahl der Bruchstücke und Moleküle werden im Massenspektrogramm registriert, dessen Auswertung in vielen Fällen die Summenformel einer unbekanntem Verbindung liefert. Die Massenspektrometrie gibt außerdem auch wertvolle Hinweise auf die Struktur und stellt deshalb eine ideale Ergänzung der übrigen Untersuchungsmethoden dar.

**Röntgenstrukturanalyse.** Eine der kompliziertesten Methoden zur Strukturaufklärung ist die Röntgenstrukturanalyse. Aus der Winkelverteilung der an den Gitterebenen bzw. Gitterpunkten des untersuchten Feststoffes gebeugten Röntgenstrahlung läßt sich – nach sehr aufwendiger mathematischer Behandlung – auf den Bau des Moleküls schließen. Durch Anwendung der Röntgenstrukturanalyse konnten beispielsweise die Strukturen kompliziert gebauter Naturstoffe – so unter anderem die Struktur von Vitamin B<sub>12</sub> – aufgeklärt werden. ②

## Wiederholung und Übung

21

1. Wie bestimmt man die Stoffmengen Kohlenstoff und Wasserstoff, die in einer organischen Verbindung enthalten sind?
2. Nennen Sie die Schritte, die vom Ergebnis einer Elementaranalyse einer aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebauten Verbindung (Stoffmengen Kohlendioxid und Wasser) zur Verhältnisformel führen!
3. Auf Grund der Elementaranalyse eines Stoffes wird ein Atomzahlenverhältnis  $C : H : O = 3 : 8 : 1$  ermittelt. Warum genügt diese Angabe noch nicht für die Aufstellung der Summenformel?
4. Begründen Sie, warum man aus dem Dampfvolumen einer bestimmten Masse eines Stoffes dessen molare Masse berechnen kann!
5. Welche Beziehung besteht bei der Bestimmung der molaren Masse nach der Methode von Viktor Meyer zwischen den Siedetemperaturen des untersuchten Stoffes und der Heizflüssigkeit?
6. Die Elementaranalyse eines Kohlenwasserstoffs ergab 92,3 M% Kohlenstoff und 7,7 M% Wasserstoff. Der experimentell gefundene Wert für die molare Masse beträgt  $M = 76 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Welche Summenformel hat die untersuchte Verbindung?
7. Berechnen Sie aus folgenden Angaben die Summenformel einer Verbindung, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut ist! Einwaage: 0,045 g; Ergebnisse der Elementaranalyse: Kohlendioxid 0,066 g, Wasser 0,027 g. Experimentell bestimmte molare Masse:  $28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
8. Wie groß ist die molare Masse eines Stoffes, dessen Untersuchung nach der Methode von Viktor Meyer bei einer Einwaage von 0,0225 g folgenden Wert liefert: 16,8 ml (Normzustand)?

9. Berechnen Sie die Masseprozent Kupfersulfat in kristallisiertem Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )!
10. Wieviel prozentig (M%) ist eine Salzsäure, die in 1000 g Lösung 6 mol Chlorwasserstoff enthält?
11. Stellen Sie die möglichen Strukturformeln für Stoffe auf, die der Summenformel  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  entsprechen!
12. Vergleichen Sie die Anzahl der isomeren Verbindungen bei Alkanen und Alkanolen mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül!
13. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Dehydrierung von Alkanolen auf, deren Hydroxylgruppe im Molekül an das erste Kohlenstoffatom oder an mittlere Kohlenstoffatome gebunden ist!

# Kohlenhydrate

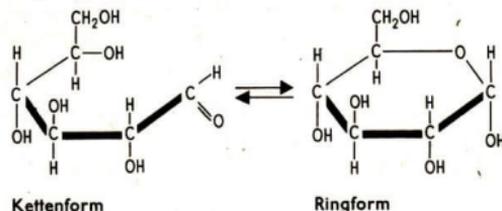
Kohlenhydrate sind meist natürliche organische Stoffe, die überwiegend makromolekular vorkommen. **Monosaccharide** sind einfache Kohlenhydrate. Hierzu zählen Glukose (Traubenzucker) und Fruktose (Fruchtzucker). Diese haben die Summenformel  $C_6H_{12}O_6$ . **Disaccharide** sind zusammengesetzte Kohlenhydrate, deren Moleküle aus zwei Molekülresten von Monosacchariden bestehen. Zu den Disacchariden gehören Maltose (Malzzucker) und Saccharose (Rohrzucker). Die Monosaccharide und die Disaccharide werden auf Grund ihrer Eigenschaften den Zuckern zugeordnet. **Polysaccharide** sind zusammengesetzte Kohlenhydrate, deren Makromoleküle aus vielen Molekülresten von Monosacchariden bestehen. Sie zählen zu den **natürlichen makromolekularen Stoffen**. Die wichtigsten Polysaccharide sind Stärke und Zellulose. Polysaccharide haben im Gegensatz zu den Mono- und Disacchariden keine zuckerähnlichen Eigenschaften mehr.

## Glukose

22

### Struktur des Moleküls

Glukosemoleküle können sowohl in der **Kettenform** als auch in der **Ringform** vorliegen.



Kettenform

Ringform

In der Glukoselösung besteht zwischen beiden Formen ein chemisches Gleichgewicht, dessen Lage fast vollständig zur Ringform verschoben ist.

Die Kohlenstoffatome 2 bis 6 des Glukosemoleküls in der Kettenform befinden sich im  $sp^3$ -hybridisierten Zustand. Sie sind frei drehbar. Dadurch können sich die Kettenenden annähern, so daß die Ringform des Glukosemoleküls entsteht.

Der Ring bildet sich durch Anlagerung eines Wasserstoffatoms einer Hydroxylgruppe an die Aldehydgruppe des ersten Kohlenstoffatoms im Glukosemolekül. Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 5 ist an der Bildung des Ringes be-

teilt. Es entsteht ein Sechsring, der ein Sauerstoffatom im Ring enthält und bei dem sich die Kohlenstoffatome im  $sp^3$ -hybridisierten Zustand befinden. ①

Die Struktur des Glukosemoleküls kann durch die Bindungsverhältnisse erklärt werden. Im Methanmolekül befindet sich das Kohlenstoffatom im tetraedrischen Zustand und enthält vier  $2sp^3$ -Hybridorbitale (↗ S. 21). In der Ringform des Glukosemoleküls sind am ersten Kohlenstoffatom vier unterschiedliche Atome gebunden. Die Symmetrieachsen dieser vier  $2sp^3$ -Hybridorbitale weisen dann nicht mehr nach den Eckpunkten eines regelmäßigen Tetraeders (↗ S. 22), es entsteht vielmehr ein unregelmäßiges Tetraeder. Die  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome der Ringform des Glukosemoleküls können aus energetischen Gründen nicht in einer Ebene liegen. Die Struktur eines Sechsrings mit  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, bei der jeweils drei Kohlenstoffatome in einer Ebene angeordnet sind, ist besonders energiearm und stabil (Abb. 38). ②

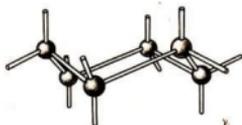
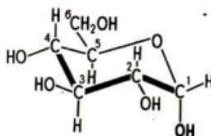


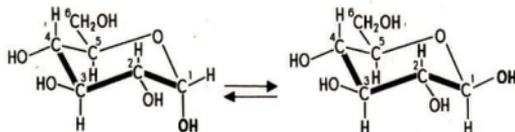
Abb. 38 Die  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome des Sechsrings sind in verschiedenen Ebenen angeordnet.



Glukose

► Um einen besonders energiearmen, stabilen Zustand der Glukosemoleküle zu erreichen, sind jeweils drei Atome des Sechsrings in einer Ebene angeordnet. ③

Die räumliche Strukturformel der Glukose widerspiegelt die tatsächliche Anordnung der Atome des Glukosemoleküls am besten. In der Ringform des Glukosemoleküls kann die Hydroxylgruppe am ersten Kohlenstoffatom unterschiedlich angeordnet sein. Dadurch entstehen zwei unterschiedliche Stoffe,  $\alpha$ -Glukose und  $\beta$ -Glukose. Die Moleküle der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glukose unterscheiden sich in der räumlichen Anordnung der Hydroxylgruppen an den beiden ersten Kohlenstoffatomen. Beide Glukosearten befinden sich in Lösung im chemischen Gleichgewicht. Eine wässrige Glukoselösung enthält 37%  $\alpha$ -Glukose und 63%  $\beta$ -Glukose.



$\alpha$ -Glukose

$\beta$ -Glukose

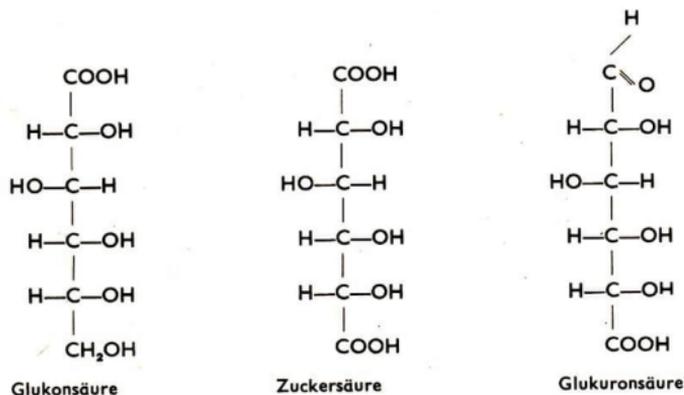
► Die Glukosemoleküle kommen in einer Kettenform und zwei Ringformen vor.  $\alpha$ -Glukose und  $\beta$ -Glukose bestehen aus ringförmigen Glukosemolekülen. Alle drei Formen befinden sich in wässriger Lösung untereinander im chemischen Gleichgewicht.

- ① Welche Eigenschaften der Glukose lassen sich auf Grund des Vorhandenseins einer Aldehydgruppe und mehrerer Hydroxylgruppen in den Glukosemolekülen ableiten?
- ② Welche Unterschiede bestehen zwischen dem Sechsring eines Glukosemoleküls, bei dem sich die Kohlenstoffatome in  $sp^3$ -hybridisiertem Zustand befinden, und einem Sechsring mit  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen?
- ③ Vergleichen Sie die angeführten Strukturformeln der Glukose mit anderen räumlichen Darstellungen! (↗ „Anaglyphen zur Struktur der Stoffe“, S. 41)
- ④ Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Redoxreaktion von Glukose mit *Fehlingscher Lösung* auf!
- ⑤ Wie ändert sich die Oxydationszahl des Kupfers bei der Reaktion der Glukose mit *Fehlingscher Lösung*?
- ⑥ Vergleichen Sie die Kettenform der Glukosemoleküle mit den Strukturformeln der Glukonsäure, der Zuckersäure und der Glukuronsäure! An welchen Stellen der Moleküle sind Veränderungen festzustellen?

### Eigenschaften

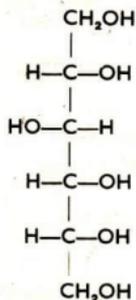
Infolge des chemischen Gleichgewichts zwischen der Kettenform und den Ringformen der Glukosemoleküle kann jeweils die Aldehydgruppe beziehungsweise die Hydroxylgruppe des ersten Kohlenstoffatoms im Glukosemolekül reagieren.

Auf die Reaktion der Aldehydgruppen in Glukosemolekülen sind die Reduktion und Oxydation der Glukose zurückzuführen. Bei Veresterungen können Hydroxylgruppen in den Glukosemolekülen reagieren. Glukose reduziert *Fehlingsche Lösung*. Die Glukose wird dabei oxydiert. Bei der Oxydation der Glukose können je nach den Reaktionsbedingungen drei verschiedene Karbonsäuren entstehen. ④ ⑤ ⑥



Von diesen Oxydationsprodukten ist die Glukuronsäure für physiologische Vorgänge die bedeutendste. Sie entsteht als Produkt des Kohlenhydratstoffwechsels. Aus Glukuronsäure kann auch Vitamin C synthetisch hergestellt werden. Die Glukuronsäure kommt

an Proteine gebunden vor und verlängert die Gerinnungszeit des menschlichen Blutes. Glukose kann auch reduziert werden. Aus der Glukose entsteht durch Hydrierung ein sechswertiger Alkohol, Sorbit. ① ②

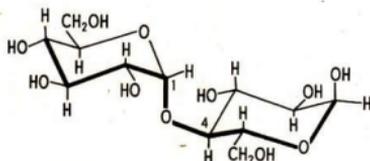


Sorbit

Sorbit kann an Stelle von Zucker zum Süßen von Nahrungsmitteln für Diabetiker verwendet werden.

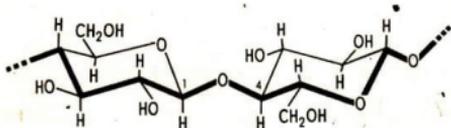
## Strukturmerkmale zusammengesetzter Kohlenhydrate 23

Die Struktur der Moleküle in zusammengesetzten Kohlenhydraten bedingt die Eigenschaften dieser Stoffe. Bindungen können vom ersten Kohlenstoffatom eines Glukosemoleküls zum vierten Kohlenstoffatom eines zweiten Glukosemoleküls durch Sauerstoffbrücken ausgebildet werden. Diese Bindungen sind  $\alpha$ -1.4-Bindungen, wenn sich  $\alpha$ -Glukosemoleküle verbinden. Die Sauerstoffbrücke ist winkelig angeordnet. ③



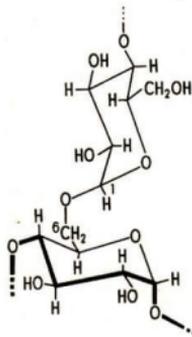
Im Maltosemolekül sind Molekülreste der  $\alpha$ -Glukose durch eine  $\alpha$ -1.4-Bindung verbunden. ④

Eine Bindung zwischen dem ersten Kohlenstoffatom eines Glukosemoleküls und dem vierten Kohlenstoffatom eines weiteren Glukosemoleküls kann auch bei der  $\beta$ -Glukose erfolgen. Diese Bindung wird als  $\beta$ -1.4-Bindung bezeichnet.



- ① Welche Reaktionsprodukte entstehen bei der Dehydrierung von Alkoholen?
- ② Welche Reaktionsart liegt bei der Hydrierung der Glukose zu Sorbit vor?
- ③ Wodurch unterscheidet sich die Struktur der Moleküle von  $\alpha$ -Glukose und  $\beta$ -Glukose?
- ④ Wie erfolgt der hydrolytische Abbau der Maltose?

Eine weitere Bindung kann in den Molekülen zusammengesetzter Kohlenhydrate auftreten, wenn sich vom ersten Kohlenstoffatom eines Glukosemoleküls zum sechsten Kohlenstoffatom eines weiteren Glukosemoleküls eine Sauerstoffbrücke bildet. Diese Möglichkeit der Bindung tritt nur bei  $\alpha$ -Glukosemolekülen auf. Bei  $\alpha$ -1.6-Bindungen entstehen verzweigte Ketten von Molekülresten der  $\alpha$ -Glukose.



Die  $\alpha$ -1.4-Bindung und  $\alpha$ -1.6-Bindung kommen in den Molekülen von makromolekularen Kohlenhydraten vor.

- **Strukturmerkmale in den Molekülen zusammengesetzter Kohlenhydrate sind  $\alpha$ -1.4-Bindungen,  $\beta$ -1.4-Bindungen und  $\alpha$ -1.6-Bindungen.**

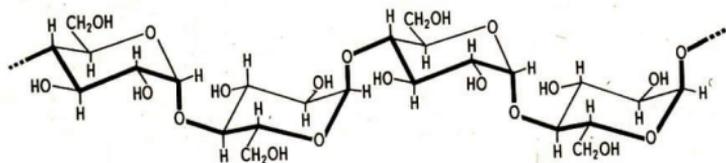
## Stärke

24

### Struktur der Makromoleküle von Amylose und Amylopektin

Stärke ist als natürlicher makromolekularer Stoff ein Stoffgemisch. Stärke besteht aus **Amylose** und **Amylopektin**.

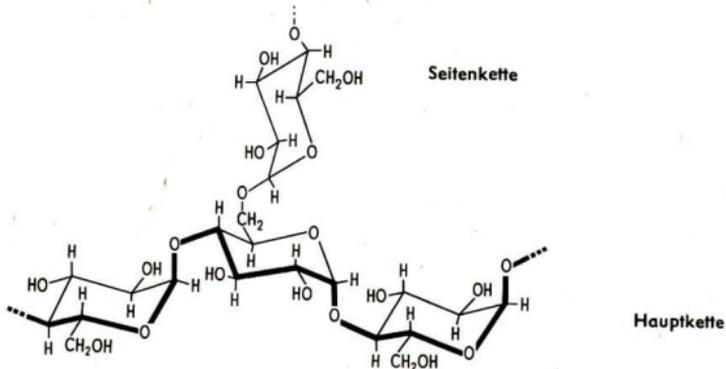
Die Moleküle der Amylose haben eine ähnliche Struktur wie die Maltose.



► In den Makromolekülen der Amylose sind die Molekülreste von  $\alpha$ -Glukose durch Sauerstoffbrücken in  $\alpha$ -1.4-Bindung miteinander verbunden.

Die Molekülreste der  $\alpha$ -Glukose sind kettenförmig aneinandergereiht, unverzweigt und schraubenförmig verdreht (Abb. 39). Der schraubenförmige Aufbau des Makromoleküls ist durch die Struktur der Molekülreste der  $\alpha$ -Glukose bedingt. Die Makromoleküle der Amylose setzen sich aus 300 bis 1000 Molekülresten der  $\alpha$ -Glukose zusammen. Amylose hat eine relative Molekülmasse bis zu  $1,6 \cdot 10^5$ .

Die Makromoleküle des Amylopektins bestehen aus Molekülresten der  $\alpha$ -Glukose, die innerhalb der Haupt- und Seitenketten durch  $\alpha$ -1.4-Bindungen miteinander verbunden sind. Die Seitenketten der Makromoleküle des Amylopektins sind durch  $\alpha$ -1.6-Bindungen mit der Hauptkette verbunden.



Die Verzweigung wird durch eine Sauerstoffbrücke am sechsten Kohlenstoffatom eines Molekülrestes der  $\alpha$ -Glukose gebildet. Die Makromoleküle des Amylopektins bestehen aus verzweigten, relativ kurzen Ketten von Molekülresten der  $\alpha$ -Glukose, die kammtartig oder schraubenförmig angeordnet sind. Die Seitenketten enthalten etwa 15 bis 18 Molekülreste von  $\alpha$ -Glukose und sind in Abständen von 8 bis 9 Molekülresten der  $\alpha$ -Glukose an der Hauptkette angeordnet (Abb. 40). Die Makromoleküle des Amylopektins setzen sich aus über 1000 Molekülresten der  $\alpha$ -Glukose zusammen. Amylopektin hat eine relative Molekülmasse bis zu  $4 \cdot 10^5$ . ①

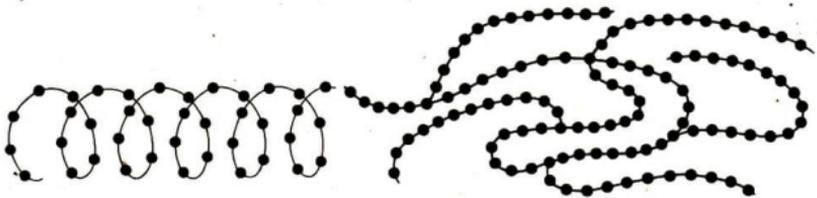


Abb. 39 Die Molekülreste der  $\alpha$ -Glukose sind im Amylosemolekül zu einer Schraube verdreht.

Abb. 40 Die Verbindung der Molekülreste der  $\alpha$ -Glukose führt in Molekülen des Amylopektins zu verzweigten Ketten.

- ① Vergleichen Sie die Struktur der Moleküle von Maltose, Amylose und Amylopektin bezüglich der Molekülreste und der Bindungen in den Molekülen!
- ② Erläutern Sie den Umschlag von quantitativen Veränderungen in qualitative Veränderungen beim Abbau von Amylose zu Glukose!
- ③ Vergleichen Sie den elastischen Zustand des Amylopektins mit den Eigenschaften von Elasten!
- ④ Nennen Sie Beispiele für synthetische makromolekulare Stoffe, die vernetzt sind und quellen!
- ⑤ Zeigen Sie an Beispielen, daß die Zähflüssigkeit eine wichtige Eigenschaft von Lösungen einiger makromolekularer Verbindungen ist!

► **Die Makromoleküle des Amylopektins bestehen aus Haupt- und Seitenketten und sind aus Molekülresten der  $\alpha$ -Glukose aufgebaut. In den Hauptketten sind die Molekülreste der  $\alpha$ -Glukose durch  $\alpha$ -1.4-Bindungen verbunden. Die Seitenketten sind mit der Hauptkette durch  $\alpha$ -1.6-Bindungen verbunden.**

### Eigenschaften

21



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

22



Stärkelösung wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird neutralisiert und mit Jod-Kaliumjodid-Lösung und Fehlingscher Lösung geprüft. ②

Stärke ist quellfähig und verkleistert. Sie löst sich nicht oder nur gering im Wasser. Im Gegensatz zu niedrigmolekularen Kohlenhydraten reduziert Stärke andere Stoffe nicht und schmeckt nicht süß.

Amylose und Amylopektin unterscheiden sich in ihren Eigenschaften. Das Amylopektin bildet die äußere Hülle der Stärkekörner und ist sehr schwer wasserlöslich und stark quellfähig. Die Amylose befindet sich im Innern der Stärkekörner, ist löslich und wenig quellfähig. Amylose verkleistert nicht, im Gegensatz zu Amylopektin. Bei den Makromolekülen der Amylose bedingt der Wassereintritt in die schraubenförmige Kette der Molekülreste von  $\alpha$ -Glukose eine Streckung. Die Verkleisterung des Amylopektins kommt durch die Vernetzung der verschiedenen Ketten von Molekülresten der  $\alpha$ -Glukose in den Makromolekülen zustande. Dabei wird ein gummielastischer Zustand erreicht. ③ ④ ⑤



**Amylose ist wasserlöslich und wenig quellfähig. Amylopektin ist nur sehr schwer wasserlöslich, stark quellfähig und verkleistert.**

Die Möglichkeit der Stärke, mit anderen Stoffen zu reagieren, wird bei der **Jodstärke-reaktion** ausgenutzt. Die Färbung entsteht durch Einlagerung der Jodmoleküle in die Zwischenräume der schraubenförmig angeordneten Kette der Molekülreste von  $\alpha$ -Glukose (Experiment 21).

Bei Stoffwechselfvorgängen im lebenden Organismus und bei technischen Prozessen wird Stärke abgebaut (Experiment 22). Stärke läßt sich leicht durch verdünnte Säuren und Enzyme hydrolysieren. Die enzymatische Stärkehydrolyse wird durch **Amylasen** hervorgerufen. Natürliche Amylasen sind zum Beispiel Ptyalin, Pankreassaft und die

Amylasen der Gerste. Bei der Enzymwirkung auf verkleisterte, aufgequollene Stärke entsteht Maltose oder Glukose, je nachdem welche Enzyme beteiligt sind. Dieser Prozeß wird als Verzuckerung bezeichnet. Die Folge davon ist eine Verflüssigung beziehungsweise Herabsetzung der Zähflüssigkeit der Stärkelösung. ① ②

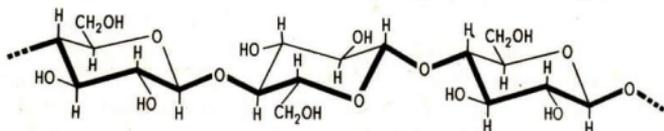
- ▶ Die Stärke wird durch Säuren oder durch Enzyme (Amylasen) zu Maltose und Glukose abgebaut. Die Enzyme hydrolysieren die Stärke und setzen die Zähflüssigkeit der Stärkelösung herab.

## Zellulose

25

### Struktur des Moleküls

Die Makromoleküle der Zellulose sind aus Molekülresten der  $\beta$ -Glukose aufgebaut. Die Bindungen zwischen den Molekülresten der  $\beta$ -Glukose bestehen aus Sauerstoffbrücken in  $\beta$ -1,4-Bindung. Die Makromoleküle von Zellulose sind unverzweigt. Ein Ausschnitt aus diesem Makromolekül hat folgende Struktur: ③



Zellulose besteht teilweise aus stäbchenförmigen **Mikrokristallen**. Das sind Kristalle, die unter dem Lichtmikroskop sichtbar sind. In den kristallförmigen Bereichen sind die Ketten der Molekülreste von  $\beta$ -Glukose parallel angeordnet (Abb. 41). Zellulose besteht aus unterschiedlich großen Makromolekülen. Deshalb ergeben sich bei Bestimmungen der relativen Molekülmasse stets Mittelwerte. Die relative Molekülmasse schwankt bei der Zellulose in Grenzen von  $2 \cdot 10^5$  bis  $2 \cdot 10^6$ . Bis zu 5000 Molekülreste der  $\beta$ -Glukose können im Makromolekül vorhanden sein.

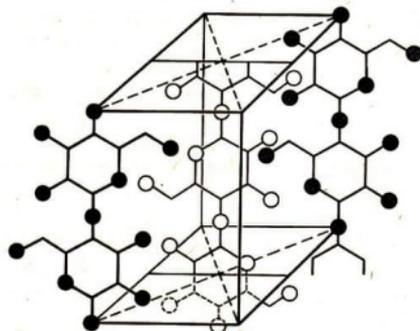
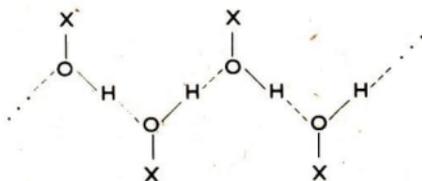


Abb. 41 Zellulose enthält kristallförmige Bereiche. Die Ketten der Molekülreste von  $\beta$ -Glukose sind zueinander parallel angeordnet. Jeder Sechsring bedeutet einen Molekülrest der  $\beta$ -Glukose.

- ▶ In der Zellulose sind Makromoleküle verschiedener Molekülgröße enthalten. Die Molekülreste der  $\beta$ -Glukose sind durch Sauerstoffbrücken in  $\beta$ -1,4-Bindung verbunden.

- ① Wie wirken Biokatalysatoren?
- ② Welche Bedeutung haben Enzyme für Lebensvorgänge?
- ③ Welche Unterschiede in der Struktur bestehen zwischen den Makromolekülen in der Amylose und Zellulose?
- ④ Vergleichen Sie den Quellvorgang bei Amylose und Zellulose!

Die Zusammenlagerung der einzelnen Makromoleküle in der Zellulose erfolgt durch **Wasserstoffbrückenbindungen**. Bei der Zellulose sind zwischen den Makromolekülen zusätzliche Bindungen der Wasserstoffatome des einen Makromoleküls und den Sauerstoffatomen des anderen Moleküls vorhanden, die durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen entstehen. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch Striche zwischen den Strukturformeln angedeutet.



X = Molekülrest des Zellulosemoleküls

Durch die Wasserstoffbrückenbindungen werden die Eigenschaften der makromolekularen Verbindungen beeinflusst. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Makromolekülen in der Zellulose verhindern das Schmelzen der Zellulose. Wasserstoffbrückenbindungen wurden auch in den Proteinen (S. 74) und den Polyamiden (S. 102) nachgewiesen.

### Eigenschaften

Die Festigkeit der Zellulosefasern ist durch die Molekülform und die Bindungsverhältnisse in den Makromolekülen bedingt. Die Fäden liegen parallel zueinander (Abb. 42, S. 66). Beim Quellvorgang wird Wasser quer zur Faserachse aufgenommen. ④ Zellulose ist wasserunlöslich, bedingt durch die Struktur und Größe der Makromoleküle. Sie löst sich auch nicht in organischen Lösungsmitteln. Nur durch chemische Reaktionen, zum Beispiel mit **Schweizers Reagens**, wird Zellulose in eine lösliche Verbindung übergeführt. Schweizers Reagens besteht aus einer Lösung von Kupfer(II)-hydroxid in konzentrierter Ammoniaklösung.

Auch durch die chemische Reaktion der Zellulose mit Kohlendisulfid  $CS_2$  und Natriumhydroxidlösung entsteht eine Lösung, die in der Technik als **Viskose** bezeichnet wird. Die kristallförmigen Bereiche werden bei Reaktionen der Zellulose zerstört. Die Wasserstoffbrückenbindungen werden dabei aufgelöst. Zellulose scheidet sich fadenförmig aus der Lösung ab. Deshalb sind natürliche Zellulosefaserstoffe (z. B. Leinen) reißfester als solche, die zu Chemiefaserstoffen verarbeitet werden.

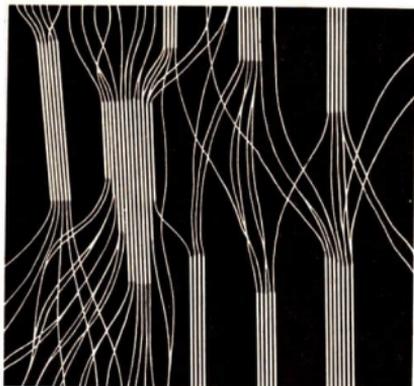


Abb. 42 Die Mikrokristalle der Zellulose sind zueinander parallel angeordnet.

Je nach der Verarbeitung der Zellulose entstehen durch Verspinnen Chemiefaserstoffe (Viskoseschleim) oder durch Verformen Zellglasfolie oder Viskoseschäume. Auch die chemische Reaktion von Zellulose mit Schweizers Reagens wird zur Herstellung von Chemiefaserstoffen (Kupferkunstseide) verwendet. ① ② ③ ④ Zellulose kann mit einigen Säuren oder Säurederivaten Zelluloseester bilden, wobei in den Makromolekülen die drei Hydroxylgruppen in jedem Molekülrest der  $\beta$ -Glukose reagieren können. Die Makromoleküle der Zellulose werden dabei teilweise abgebaut.

Bei der Reaktion von Zellulose mit Säuren können verschiedene Ester entstehen, je nachdem ob im Makromolekül eine, zwei oder drei Hydroxylgruppen in den Molekülresten der  $\beta$ -Glukose an der Reaktion beteiligt sind.

Der wichtigste Ester aus Zellulose und Äthansäure ist das Zellulosetriazetat. Der Äthansäureester wird zu Chemiefaserstoffen (Azetatseide), zu Filmen, Folien, Lacken und Plasten weiterverarbeitet.

- **Sowohl die Makromoleküle der Zellulose als auch die der Zelluloseester sind langgestreckt und fadenförmig. Deshalb sind diese makromolekularen Stoffe zur Herstellung von Faserstoffen geeignet.**

Gemischte Ester aus Äthansäure, Propansäure einerseits und Zellulose andererseits sind Plastrohstoffe zur Erzeugung von Spritzgußartikeln.

Bei der chemischen Reaktion der Zellulose mit Salpetersäure können Mononitrate, Dinitrate und Trinitrate als Gemisch entstehen. ⑤ ⑥

Das Gemisch aus Mono- und Dinitrat heißt **Kollodiumwolle**. Es ist in Alkohol löslich. Aus Kollodiumwolle werden Nitratzellulosefilme, Nitratzelluloselacke oder Zelluloid hergestellt. Das Zellulosetrinitrat wird zu **Gelatinedynamit** verarbeitet. Es kann bis zu 65% aus gelatinieren Gemischen von Zellulosedi- und -trinitraten bestehen. Gelatinedynamit ist hochexplosiv und wird bei Gesteinssprengungen und für die Landesverteidigung verwendet.

- **Die drei Hydroxylgruppen jedes Molekülrestes der  $\beta$ -Glukose im Zellulosemolekül können verestert werden. Die Zellulose kann durch Säuren und Enzyme abgebaut werden.**

- ① Erläutern Sie die Bedeutung der Zellulose als industrieller Rohstoff! (↗ Statistisches Jahrbuch der Deutschen Demokratischen Republik)
- ② Welche Vereinbarungen wurden vom Rat für Gegenseitige Wirtschaftshilfe hinsichtlich der Zelluloseherstellung und der Entwicklung der Zellstoff- und Papierindustrie in den nächsten Jahren getroffen?
- ③ Ermitteln Sie den Produktionsumfang des Viskoseverfahrens! (↗ Statistisches Jahrbuch der Deutschen Demokratischen Republik)
- ④ Vergleichen Sie die Wasserlöslichkeit von Amylose, Amylopektin und Zellulose!
- ⑤ Aus welchen Rohstoffen können Chemiefaserstoffe und Plaste hergestellt werden?
- ⑥ Stellen Sie einen Ausschnitt aus der Strukturformel für Zellulosemononitrat, Zellulosedinitrat und Zellulosetrinitrat auf!

In der Übersicht 3 sind die wesentlichen Merkmale von Amylose, Amylopektin und Zellulose zusammengefaßt.

Übersicht 3 Vergleich von Amylose, Amylopektin und Zellulose

Merkmal	Amylose	Amylopektin	Zellulose
Grundmoleküle	$\alpha$ -Glukosemoleküle	$\alpha$ -Glukosemoleküle	$\beta$ -Glukosemoleküle
Bindungen zwischen den Molekülresten der Glukose	$\alpha$ -1,4-Bindungen	$\alpha$ -1,4- und $\alpha$ -1,6-Bindungen	$\beta$ -1,4-Bindungen
Kette von Molekülresten der Glukose	unverzweigt	verzweigt	unverzweigt
Molekülform	schraubenförmig	kammförmig und schraubenförmig	fadenförmig
relative Molekülmasse	bis $1,6 \cdot 10^5$	bis $4 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$ bis $2 \cdot 10^6$
Anzahl der Molekülreste von Glukose	300 bis 1000	über 1000	300 bis 5000
Wasserlöslichkeit	wasserlöslich	sehr schwer wasserlöslich	wasserunlöslich
Quellfähigkeit in Wasser	quillt	quillt	quillt stark, quer zur Faserachse
Verkleisterung	verkleistert nicht	verkleistert	verkleistert nicht
Abbau durch Säuren	durch verdünnte Säuren	durch verdünnte Säuren	durch konzentrierte Säuren
Abbau durch Enzyme	durch Amylasen	durch Amylasen	durch Zellulasen

1. Wie werden die Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen mit Hilfe der Elementaranalyse nachgewiesen?
2. Geben Sie Beispiele für einfache und zusammengesetzte Kohlenhydrate an!
3. Welche gemeinsamen Eigenschaften haben Monosaccharide?
4. Beschreiben Sie die Unterschiede in der Struktur zwischen der Kettenform und der Ringform des Glukosemoleküls!
5. Warum sind  $\alpha$ -Glukose und  $\beta$ -Glukose unterschiedliche Verbindungen?
6. Welche chemischen Reaktionen sind auf die Aldehydgruppe in den kettenförmigen Glukosemolekülen zurückzuführen?
7. Welche Di- und Polysaccharidmoleküle enthalten Molekülreste von  $\alpha$ -Glukose?
8. Welche Unterschiede in der Struktur bestehen zwischen Molekülen der Maltose, der Amylose, dem Amylopektin und der Zellulose?

# EiweiÙe

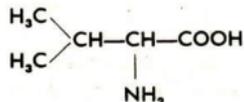
EiweiÙe sind meist natÙrliche makromolekulare Stoffe, die einen hohen Anteil (19 bis 25 M%) Stickstoff enthalten. Durch den vollstÙndigen Abbau der EiweiÙe entstehen **2-AminosÙuren**. **Polypeptide** sind Zwischenprodukte des EiweiÙabbaus und -aufbaus. Die MolekÙle der Polypeptide setzen sich aus 10 bis etwa 100 MolekÙlresten von 2-AminosÙuren zusammen. Polypeptide haben relative MolekÙlmassen bis zu 10000. Zwischen groÙen PolypeptidmolekÙlen und kleinen ProteinmolekÙlen besteht keine scharfe Abgrenzung. Die **Proteine** sind natÙrliche, stickstoffhaltige, makromolekulare Stoffe, die neben Kohlenhydraten und Fetten Hauptbestandteile der menschlichen und tierischen Nahrung sind. Proteine sind einfache EiweiÙe. Die MolekÙle der Proteine setzen sich nur aus MolekÙlresten von 2-AminosÙuren zusammen. Zusammengesetzte EiweiÙe oder **Proteide** enthalten neben dem Proteinanteil noch einen peptidfremden Anteil, zum Beispiel von Kohlenhydraten, NukleinsÙuren oder Farbstoffen.

## AminosÙuren

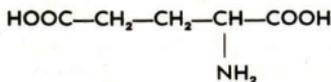
27

### Struktur und Namen

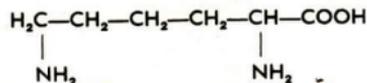
AminosÙuren enthalten im MolekÙl mindestens eine Aminogruppe  $-NH_2$  und eine Karboxylgruppe  $-COOH$ . In den MolekÙlen der 2-AminosÙuren ( $\alpha$ -AminosÙuren) ist die Aminogruppe am zweiten Kohlenstoffatom angeordnet. Es gibt auch AminosÙuren mit zwei Karboxylgruppen oder zwei Aminogruppen im MolekÙl. ① ② ③ (S. 71)



Valin  
(2-Amino-3-methylbutansÙure)



GlutaminsÙure  
(2-AminopentandisÙure)

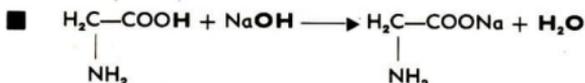


Lysin  
(2,6-DiaminohexansÙure)

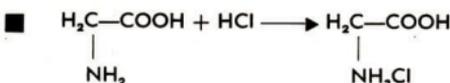
## Eigenschaften

Die meisten 2-Aminosäuren sind leicht wasserlöslich, in organischen Lösungsmitteln aber unlöslich. Die Löslichkeit erhöht sich noch in Wasser, wenn 2-Aminosäuren mit Metallsalzen Verbindungen eingehen. Vom menschlichen Körper wird im Blut eine bestimmte Konzentration von Natriumchlorid aufrechterhalten, um eine bessere Löslichkeit der 2-Aminosäuren zu erreichen. ④ ⑤

Die Eigenschaften der 2-Aminosäuren sind vor allem durch die funktionellen Gruppen im Molekül bedingt. Das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe in Molekülen der 2-Aminosäuren ist gegen Metallatome austauschbar. Es bilden sich Salze.

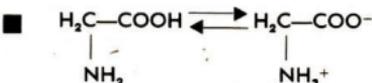


Darüber hinaus können 2-Aminosäuren verestert werden. 2-Aminosäuren können auch mit Säuren Salze bilden. Dabei reagieren die Aminogruppen in den Molekülen der 2-Aminosäuren.



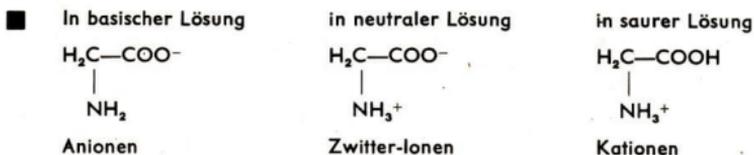
Die saure oder basische Reaktion der 2-Aminosäuren in wässriger Lösung ist auf den Überschuß von Wasserstoff-Ionen beziehungsweise Hydroxid-Ionen zurückzuführen. Bei einer neutralen Reaktion sind Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen in gleicher Konzentration in der Lösung vorhanden.

Die Moleküle der 2-Aminosäuren liegen in wässriger Lösung überwiegend als **Zwitter-Ionen** vor. Durch den Übergang eines Protons von der Carboxylgruppe zur Aminogruppe eines Moleküls entstehen Zwitter-Ionen. ⑥ ⑦



► **Zwitter-Ionen sind Ionen, die zwei entgegengesetzte Ladungen haben. Da die Aminosäuren sowohl mit Säuren als auch mit Basen reagieren können, gehören sie zu den amphoterer Stoffen.**

In basischer Lösung spaltet sich von der Carboxylgruppe vieler Moleküle von 2-Aminosäuren ein Wasserstoff-Ion ab. Es bilden sich Anionen. In saurer Lösung lagert sich an das Stickstoffatom der Aminogruppe ein Wasserstoff-Ion an. Es entstehen Kationen. In neutraler Lösung bleiben die Zwitter-Ionen unverändert. ⑧



- ① In welchen Stoffklassen gibt es Stoffe, deren Moleküle die Amino- und Karboxylgruppe enthalten?
- ② Welche chemischen Reaktionen werden durch die Amino- und Karboxylgruppen in den Molekülen bedingt?
- ③ Welche Besonderheit in der Struktur weist das Valinmolekül auf?
- ④ Welche Bedeutung hat die Löslichkeit der 2-Aminosäuren für Stoffwechselprozesse?
- ⑤ Erklären Sie den Begriff der physiologischen Kochsalzlösung!
- ⑥ Worauf sind die amphoteren Eigenschaften des Aluminiumoxids zurückzuführen?
- ⑦ Erläutern Sie den Unterschied zwischen einem Dipolmolekül und einem Zwitter-Ion!
- ⑧ Stellen Sie die chemische Gleichung für die Dissoziation von Äthansäure auf!
- ⑨ Erläutern Sie den pH-Wert von Lösungen!

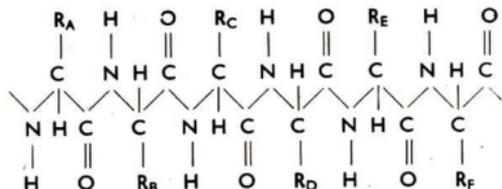
Die Dissoziation hängt vom pH-Wert ab und läßt sich durch Zugabe von Säuren oder Basen beeinflussen. Für jede 2-Aminosäure gibt es einen pH-Wert, bei dem gleichviel Anionen und Kationen gebildet werden. Dieser besondere pH-Wert ist der **isoelektrische Punkt**. Bei diesem pH-Wert liegt die größte Anzahl von Zwitter-Ionen vor. Dagegen erreicht die Anzahl der Anionen und Kationen ein Minimum. Die Löslichkeit der 2-Aminosäuren ist beim isoelektrischen Punkt am geringsten. ⑨

## Polypeptide

28

### Struktur der Moleküle

In den Polypeptidmolekülen befinden sich die Atome der Peptidbindung gewinkelt in einer Ebene, wodurch die Bindung besonders stabil wird. Eine gleiche Anordnung der CO-NH-Bindung wie in den Polypeptidmolekülen tritt auch in den Polyamidmolekülen auf (S. 103). Das Aufbauprinzip der Hauptkette des Polypeptidmoleküls ist stets gleich, die Reste in den Seitenketten sind jedoch unterschiedlich.



Ausschnitt aus der Struktur eines Polypeptidmoleküls

An einem Ende des Polypeptidmoleküls ist eine reaktionsfähige Aminogruppe, an dem anderen Ende eine reaktionsfähige Karboxylgruppe enthalten. Da verschiedenartige Molekülreste von 2-Aminosäuren in einem Polypeptidmolekül in unterschiedlicher Reihenfolge verknüpft sein können, ergibt sich eine Vielzahl möglicher Polypeptide mit unterschiedlicher Struktur der Moleküle.

► **In Polypeptidmolekülen sind bis zu 100 Molekülreste von 2-Aminosäuren durch Peptidbindungen miteinander verbunden. Die unterschiedliche Reihenfolge verschiedener Molekülreste von 2-Aminosäuren bedingt die Vielzahl von Polypeptiden.** ① ② ③ ④

### **Polypeptidabbau**

Der biologische Abbau der Polypeptide erfolgt durch mehrere Enzymarten, die unter der Bezeichnung Peptidasen zusammengefaßt werden. Die biologischen Abbauprozesse stehen im lebenden Organismus im Gleichgewicht mit der Synthese von neuen makromolekularen Stoffen.

Der chemische Abbau der Polypeptide erfolgt wie bei den Kohlenhydraten durch die Einwirkung von Säuren. Die Peptidbindungen in den Polypeptidmolekülen sind gegen Säuren jedoch beständiger als die Sauerstoffbrückenbindungen in den Molekülen der Polysaccharide.

### **Polypeptidsynthesen**

Im Jahre 1903 veröffentlichte *Emil Fischer* die erste Methode zur chemischen Synthese von Polypeptiden. Im Jahre 1907 synthetisierte er ein Polypeptid mit 18 Molekülresten von Aminosäuren im Molekül. Die Erfolge bei der Synthese von neuen Polypeptiden und Proteinen in den letzten 20 Jahren wurden vor allem durch die Entwicklung einer neuartigen Labortechnik und neuer Analysemethoden, wie der Gaschromatographie, Dünnschicht- und Papierchromatographie, der Elektrophorese und immunbiologischer Methoden, möglich. Die Ergebnisse der Erforschung von Polypeptidsynthesen und ihr enger Zusammenhang mit der Entwicklung neuartiger Labortechnik und Analysemethoden sind ein Beispiel für die dialektische Wechselwirkung zwischen wissenschaftlicher Erkenntnis und technischer Entwicklung.

⑤

Bei den chemischen Polypeptidsynthesen werden zwischen den funktionellen Gruppen (Amino- und Karboxylgruppen) in den Molekülen verschiedener Stoffe Peptidbindungen hergestellt. Durch Kondensation aus 2-Aminosäuren können keine Peptide synthetisiert werden, weil das Gleichgewicht der Reaktion weit auf der Seite der 2-Aminosäuren liegt und sich nur langsam einstellt. Für eine Synthese müssen die Stoffe mit Karboxylgruppen im Molekül aktiviert werden. Die Aminogruppe im Molekül, die nicht reagieren soll, muß mit einer Schutzgruppe verbunden werden, die nach beendeter Synthese wieder abgespalten wird. Dadurch entstehen einheitliche Reaktionsprodukte. Auf der Grundlage derartiger Methoden wurde die Synthese von Peptidhormonen und anderen Wirkstoffen möglich. Die bisher synthetisch hergestellten Polypeptide enthalten bereits über 100 Molekülreste von 2-Aminosäuren im Makromolekül. Sie bestehen aber meist nur aus wenigen Arten von 2-Aminosäuren.

Ebenso wichtig wie die chemische Polypeptidsynthese ist die enzymatische Synthese von Polypeptiden. Es konnte eindeutig bewiesen werden, daß der enzymatische Abbau der Polypeptide ein umkehrbarer Vorgang ist. Wenn das Syntheseprodukt nur in geringer Konzentration vorliegt, dann verschiebt sich die Lage des chemischen Gleichgewichts in Richtung des Syntheseprodukts. Das tritt ein, wenn das entstehende Polypeptid unlöslich ist und auskristallisiert. Da solche enzymatischen Polypeptidsynthesen stark endotherme Reaktionen sind, müssen sie im lebenden Organismus mit exothermen Reaktionen ge-

- 
- ① Welche Gemeinsamkeiten und Unterschiede bestehen in der Struktur der Polypeptid- und Polyamidmoleküle?
  - ② Wie unterscheiden sich die Bindungen der Polysaccharidmoleküle von den Bindungen der Polypeptidmoleküle?
  - ③ Vergleichen Sie die Struktur der Molekülreste in Molekülen von Polysacchariden und Polypeptiden!
  - ④ Berechnen Sie die Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten für ein Polypeptid, dessen Makromoleküle aus insgesamt 51 Molekülresten von 2-Aminosäuren aufgebaut sind und 17 verschiedene 2-Aminosäuren enthalten (Abb. 43, S. 74)!
  - ⑤ Informieren Sie sich über das Leben und Werk von *Emil Fischer* und *N. D. Selinski*!
  - ⑥ Informieren Sie sich über die Aufgaben für die Eiweiß- und Ernährungsforschung der Mitgliedsländer des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe!
- 

koppelt sein. Deshalb verlaufen enzymatische Synthesen über viele komplizierte Zwischenprodukte.

Nicht nur die Verbindung, sondern auch die Reihenfolge der verschiedenen Molekülreste von 2-Aminosäuren innerhalb des Polypeptidmoleküls ist für die enzymatische Polypeptidsynthese wichtig. Eiweißabbauende Enzyme bedingen auch den Austausch der Molekülreste von 2-Aminosäuren in Polypeptidmolekülen und die Übertragung von Molekülresten der 2-Aminosäuren von einem Molekül auf ein anderes Molekül. Die neuen Peptidbindungen werden durch Auflösung von vorhandenen Peptidbindungen gebildet, wodurch neue Polypeptidmoleküle entstehen. Derartige Reaktionen haben für den Eiweißstoffwechsel in den Organismen besondere Bedeutung.

Die Erforschung der Polypeptid- und Eiweißsynthesen hat nicht nur Bedeutung für die Untersuchung der Lebensvorgänge und der Vererbung oder für die Lösung medizinischer Probleme, sondern sie ist auch auf die technische Nutzung dieser wissenschaftlichen Erkenntnisse in der pharmazeutischen Industrie, der Lebensmittelindustrie und der Landwirtschaft gerichtet. Durch die Erfolge der Eiweißforschung können auch die Fragen der menschlichen und tierischen Ernährung gelöst werden. Der andauernde Eiweißmangel in der Ernährung vieler Völker kann durch Erschließung neuer Eiweißquellen, einschließlich des Meereseiweißes, und die Aufbereitung und Verarbeitung der Biomasse zu eßbarem Eiweiß gedeckt werden. In den sozialistischen Staaten werden große Anstrengungen auf dem Gebiet der Eiweiß- und Ernährungsforschung unternommen. Die internationale sozialistische Zusammenarbeit der Mitgliedsländer des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe ist Voraussetzung für die Lösung derartiger Probleme. 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 genaue Festlegungen.

Die Erfolge der Polypeptid- und Eiweißforschung beeinflussen die wissenschaftlich-technische Entwicklung in vielen Bereichen der Wissenschaft. Die Überleitung der wissenschaftlich-technischen Forschungsergebnisse in die Praxis ist in breitem Umfang und zum Wohle des Menschen aber nur in der sozialistischen Gesellschaft möglich. ⑥

Eiweißstrukturen

Bei den Molekülen der Eiweiße werden drei verschiedene Strukturen unterschieden, die **Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur**. Die Reihenfolge der Molekülreste der 2-Aminosäuren ist die Primärstruktur der Eiweiße. Sie ist durch die Art und Anzahl der Molekülreste der 2-Aminosäuren im Molekül gekennzeichnet. Die Erforschung der Primärstruktur erfolgt mit chemischen Methoden durch Untersuchung des Abbaus der Polypeptide oder der Proteine.

► **Durch die Primärstruktur wird die Reihenfolge (Sequenz) der Molekülreste von 2-Aminosäuren in einer Kette des Makromoleküls angegeben.**

Die Makromoleküle des Insulins enthalten beispielsweise 17 verschiedene Molekülreste von 2-Aminosäuren, die in zwei Ketten angeordnet sind (Abb. 43). Die beiden Ketten werden durch **Disulfidbindungen** verbunden. Solche Schwefelbrücken treten in den Makromolekülen bei sehr vielen Proteinen auf.

Die Atome und Atomgruppen einer Kette von Molekülresten der 2-Aminosäuren des Makromoleküls sind nicht flächenhaft, sondern räumlich angeordnet. Am häufigsten hat die Kette die Form einer Schraube (Abb. 44). Die räumliche Anordnung ist darauf zurückzuführen, daß zwischen dem Sauerstoffatom der CO-Gruppe und dem Wasserstoffatom der NH-Gruppe zusätzlich Wasserstoffbrückenbindungen entstehen (S. 65). Die Schrauben- oder Schneckenform einer Kette von Molekülresten der 2-Aminosäuren kann stark oder schwach verdreht sein, je nachdem, wie viele Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet sind. Der amerikanische Friedensnobelpreisträger und Nobelpreisträger für Chemie *Linus Pauling* entwickelte erstmals 1951 ein Modell einer Polypeptidschraube.

Bei einer Anzahl von Eiweißen ist die Kette der Molekülreste der 2-Aminosäuren gefaltet (Abb. 45, S. 76). Durch Auflösung der Wasserstoffbrückenbindungen entsteht aus der

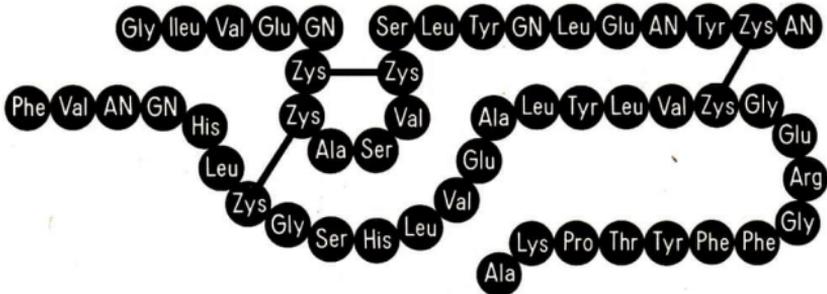


Abb. 43 In den Ketten von Molekülresten der 2-Aminosäuren des Insulinmoleküls ist die Reihenfolge der Molekülreste von 2-Aminosäuren bekannt.

Für diese Molekülreste der 2-Aminosäuren sind Abkürzungen verwendet worden (Gly = Glyzin, Ala = Alanin, Val = Valin). Die beiden Ketten von Molekülresten sind durch Disulfidbindungen verbunden.

- ① Vergleichen Sie Molekülformen von Polysaccharid- und Proteinmolekülen!
- ② Welche Bedeutung hat die Röntgenstrukturanalyse?

schraubenförmigen oder gefalteten Kette eine gestreckte oder flächenhafte Struktur. Dieser Vorgang läuft im lebenden Organismus bei der Streckung der Muskeln ab.

- Die Sekundärstruktur der Eiweiße ist die räumliche Anordnung einer Kette von Molekülresten der 2-Aminosäuren des Makromoleküls. Sie kann durch Wasserstoffbrückenbindungen und Disulfidbindungen hervorgerufen werden und bedingt eine gestreckte, schraubenförmige oder gefaltete Anordnung der Ketten im Makromolekül. ① ②

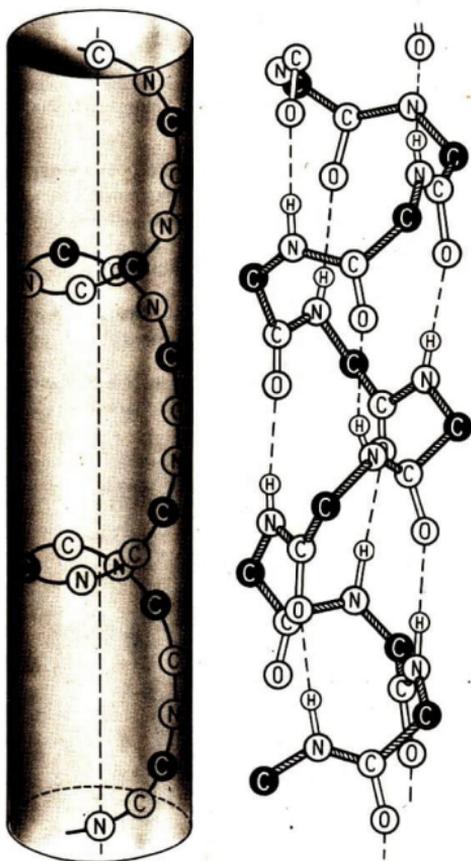


Abb. 44 . Die Ketten von Molekülresten der 2-Aminosäuren eines Proteinmoleküls bilden häufig eine Schraube (Helix). Die linke Darstellung enthält das Grundskelett der  $\alpha$ -Helix, die rechte Darstellung darüber hinaus die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den funktionellen Gruppen als gestrichelte Linien.

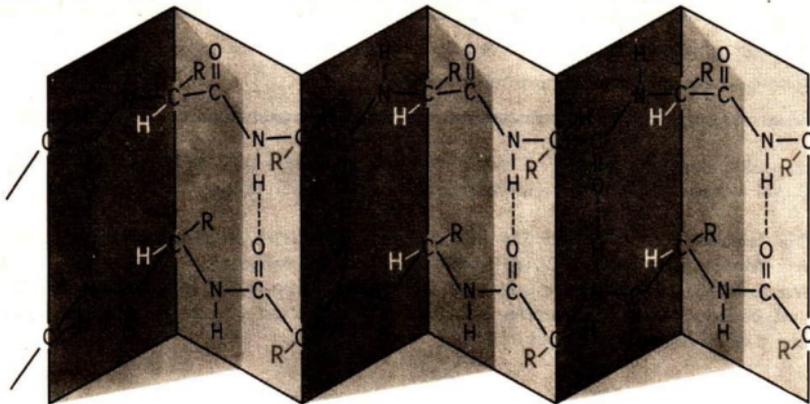


Abb. 45 Die Ketten von Molekülresten der 2-Aminosäuren eines Proteinmoleküls können zickzackförmig angeordnet sein (Faltblattstruktur). Die Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelte Linien eingezeichnet.

Eiweißmoleküle setzen sich nicht nur aus einer Kette von Molekülresten von 2-Aminosäuren, sondern mehreren Ketten zusammen. In einem solchen Makromolekül sind neben gestreckten auch schraubenförmige und gefaltete Abschnitte enthalten, so daß ein kugeliges Gebilde entstehen kann. Diese räumliche Anordnung konnte bis in alle Einzelheiten erst beim Hämoglobin und Myoglobin aufgeklärt werden (Abb. 46).

► **Die Tertiärstruktur ist die räumliche Anordnung aller Ketten von Molekülresten der 2-Aminosäuren innerhalb eines Eiweißmoleküls.**

Die Tertiärstruktur wird durch die Wechselwirkung der funktionellen Gruppen in den Seitenketten des Makromoleküls hervorgerufen. Die Sekundärstruktur und Tertiär-

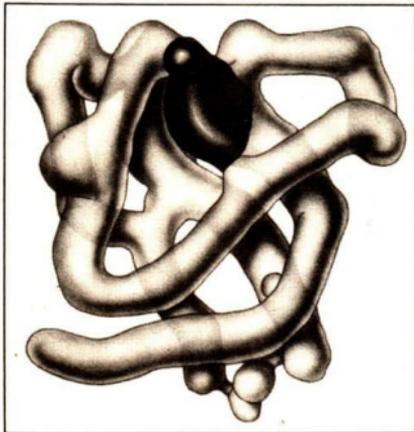


Abb. 46 Die Kette von Molekülresten der 2-Aminosäuren des Myoglobinmoleküls enthält 153 Molekülreste von etwa 20 verschiedenen 2-Aminosäuren in festgelegter Reihenfolge sowie einen peptidfremden Molekülanteil (dunkel gekennzeichnet).

- ① Vergleichen Sie die relative Molekülmasse von Polysacchariden, Polypeptiden und Proteinen!
- ② Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Löslichkeit der Proteine und der Konzentration der Salzlösung?
- ③ Warum reagieren sowohl 2-Aminosäuren als auch Proteine trotz der unterschiedlichen Struktur und Molekülgröße amphoter?
- ④ Durch welche physikalischen und chemischen Einwirkungen wird der Denaturierungsvorgang bei löslichen Proteinen ausgelöst?
- ⑤ Welche physikalischen und chemischen Einwirkungen sind für den Aufenthalt des Menschen im Kosmos von besonderer Bedeutung?

struktur können nur mit Hilfe physikalischer Methoden, zum Beispiel durch Röntgenstrukturanalyse, ermittelt werden.

Eiweiße mit geknäuelten oder zusammengelagerten Ketten von Molekülresten der 2-Aminosäuren im Makromolekül haben andere biologische und chemische Eigenschaften als Eiweiße mit gestreckten Ketten, weil bestimmte funktionelle Gruppen, die normalerweise reaktionsfähig wären, verdeckt sind und nicht an Reaktionen teilnehmen können.

### Eigenschaften und Nachweis der Proteine

23



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

24



**Vorsicht!** Eine Eiweißlösung wird mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt. Nachdem die Farbreaktion eingetreten ist, wird wäßrige Ammoniaklösung zugegeben.

Die relative Molekülmasse der Proteine kann nur für lösliche Proteine sicher bestimmt werden. Sie schwankt in Grenzen zwischen  $1 \cdot 10^4$  und  $6 \cdot 10^6$ . Auch solche wichtigen Eigenschaften, wie die Löslichkeit in verdünnter Salzlösung, die amphoteren Eigenschaften und die Denaturierung, sind nur bei löslichen Proteinen vorhanden. ①

Die Makromoleküle der Proteine bilden Zwitter-Ionen, weil in den Seitenketten noch Amino- und Carboxylgruppen vorhanden sind. Dies ist für Reaktionen der Proteine entscheidend, weil die Seitenketten der Makromoleküle etwa 40% der Gesamtmasse der Proteinsubstanz ausmachen. ② ③

Besonders für die Lebensvorgänge ist die Eigenschaft der **Denaturierung** wichtig, die die meisten Proteine besitzen. ④ ⑤



**Denaturierung ist ein Vorgang, bei dem durch chemische oder physikalische Einflüsse die biologische Wirkung eines natürlichen Proteins verändert wird.**

Bei der Denaturierung ändert sich die Struktur und die Molekülform der Makromoleküle, die Löslichkeit nimmt ab, zunehmend reagieren die bisher verdeckten funktionellen Gruppen (Abb. 47, S. 78). Denaturierte Proteine lassen sich im Vergleich zu nicht denaturierten leichter durch Enzyme und Säuren hydrolysieren. Durch Auflösung der Wasserstoffbrückenbindungen entfalten sich die Ketten von Molekülresten der 2-Aminosäuren in den Makromolekülen.

Bei der Denaturierung wird zunächst die Tertiär- und Sekundärstruktur der Protein-

moleküle verändert. Chemische Veränderungen in der Primärstruktur der Proteinmoleküle treten bei der Denaturierung vorerst nicht auf. Deshalb kann die Denaturierung von Proteinen unter bestimmten Bedingungen rückgängig gemacht werden (Renaturierung). Solche Vorgänge bezeichnet man als **reversibel**. Dagegen lassen sich **irreversible** Vorgänge nicht rückgängig machen.

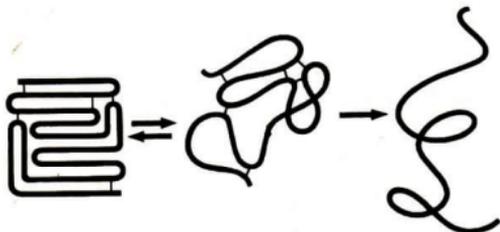


Abb. 47 Bei der Denaturierung von Proteinen wird die räumliche Anordnung der Ketten von Molekülresten der 2-Aminosäuren im Makromolekül schrittweise verändert.

Lösliche Proteine werden mit Hilfe der **Biuret-Reaktion** nachgewiesen (Experiment 23). Bei Anwesenheit von Peptidbindungen entsteht eine rotviolette Färbung. Diese Reaktion geben Proteine und Polypeptide gleichermaßen. Mit konzentrierter Salpetersäure entsteht bei löslichen und unlöslichen Proteinen eine gelbe Verbindung, die bei Zugabe von wässriger Ammoniaklösung orange gefärbt wird (Experiment 24). Diese Reaktion der Proteine heißt **Xanthoproteinreaktion**.

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

## Wiederholung und Übung

30

1. Welche funktionellen Gruppen der 2-Aminosäuremoleküle sind am Aufbau der Polypeptidmoleküle beteiligt?
2. Begründen Sie die unterschiedlichen Reaktionen der 2-Aminosäuren in saurer, neutraler und basischer Lösung!
3. Vergleichen Sie die Art der Molekülreste und die Bindungen in den Makromolekülen von Polysacchariden und Polypeptiden!
4. Welche Auswirkungen für den wissenschaftlich-technischen Fortschritt hat die Erforschung der Polypeptid- und Proteinsynthesen?
5. Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem Kohlenhydratabbau und dem Eiweißaufbau im lebenden Organismus?
6. Welche Zusammenhänge bestehen bei Proteinen zwischen Struktur, Bindungsverhältnissen und Molekülformen der Makromoleküle und den Eigenschaften dieser Stoffe?
7. Erläutern Sie die Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur der Eiweiße!
8. Wodurch sind die amphoteren Eigenschaften der Proteine begründet?
9. Warum haben die verschiedenen Proteine sehr unterschiedliche Eigenschaften?
10. Welchen Einfluß haben Denaturierungsvorgänge bei Proteinen auf Veränderungen im makromolekularen Aufbau dieser Stoffe?
11. Stellen Sie Nachweisreaktionen für lösliche und unlösliche Proteine zusammen!
12. Worin unterscheiden sich Proteine und Proteide?

## Merkmale und Einteilung synthetischer makromolekularer Stoffe

31

### Besonderheiten synthetischer makromolekularer Stoffe

Synthetische makromolekulare Stoffe sind die zweite wichtige Gruppe der makromolekularen Stoffe. Die meisten synthetischen makromolekularen Stoffe sind organische makromolekulare Stoffe.

Plaste, Elaste und Chemiefaserstoffe sind meist synthetisch hergestellte makromolekulare organische Stoffe. Nur wenige anorganische Stoffe bestehen aus Makromolekülen. Silizium und Phosphor sind Elemente, die makromolekulare Stoffe bilden können.

Die meisten synthetischen makromolekularen Stoffe haben relative Molekülmassen zwischen  $10^4$  und  $10^7$ . Die Mehrzahl der technisch verwendeten makromolekularen Stoffe wird aus Ausgangsstoffen geringer Molekülgröße hergestellt. Solche niedrigmolekularen Ausgangsstoffe zur Herstellung makromolekularer Stoffe sind zum Beispiel Äthen, Monochloräthen, Butadien-(1,3), Phenol und Methanal. Im Gegensatz zu reinen niedrigmolekularen Stoffen bestehen makromolekulare Stoffe aus einem Stoffgemisch mit unterschiedlich großen Molekülen, die jedoch einheitlich nach dem gleichen Prinzip aufgebaut sind. Es ist nicht möglich, makromolekulare Stoffe herzustellen, deren Moleküle im Hinblick auf Größe und Form völlig übereinstimmen. ① ② ③ (↗ S. 81)

► **Makromolekulare Stoffe sind Gemische von Stoffen unterschiedlicher Molekülgröße, die gleiche chemische Eigenschaften besitzen. Ihre relativen Molekülmassen sind Mittelwerte. Die Makromoleküle können verschiedene Molekülform haben.**

Die einzelnen makromolekularen Stoffe haben auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Struktur unterschiedliche Eigenschaften. Auch der Grad der Verzweigung oder Vernetzung beeinflusst die Eigenschaften. Die synthetischen makromolekularen Stoffe lassen sich durch die bewußte Beeinflussung ihrer Struktur und Zusammensetzung den verschiedensten Verwendungszwecken anpassen.

### Einteilung synthetischer makromolekularer Stoffe

Für die Einteilung der synthetischen makromolekularen Stoffe gibt es verschiedene Möglichkeiten. Chemische, physikalische und anwendungstechnische Gesichtspunkte sind die wichtigsten. Die Einteilung der synthetischen makromolekularen Stoffe in

Plaste, Elaste und Chemiefaserstoffe erfolgt nach der Verwendung der makromolekularen Stoffe als Werkstoffe (Übersicht 4).

Übersicht 4 Einteilung der synthetischen makromolekularen Stoffe nach der Verwendung der Werkstoffe

Gruppe	■
Plaste	Polyamide, Phenoplaste, Aminoplaste
Elaste	synthetischer Kautschuk
Chemiefaserstoffe	Polyakrylnitril, Polyvinylchlorid, Polyamid

**Plaste** sind makromolekulare Werkstoffe, die bei Temperaturerhöhung wiederholt plastisch verformt werden können oder einmalige plastische Eigenschaften bei der Formgebung aufweisen. Sie sind ohne langwierige Verfahren der Oberflächenbearbeitung technisch einsetzbar.

Makromolekulare Werkstoffe mit gummielastischen Eigenschaften werden als **Elaste** bezeichnet. Elaste werden schon durch geringe äußere Zugkräfte gedehnt. Bei der Krafteinwirkung werden wie bei Flüssigkeiten Formveränderungen hervorgerufen. Beim Aufheben der äußeren Zugkräfte kehren die Elaste sehr schnell in den ursprünglichen Zustand zurück. Erst nach langanhaltenden Dehnungen über 30 h werden Form und Eigenschaften der Elaste verändert. ④

**Chemiefaserstoffe** werden auf chemischem Wege aus natürlichen oder synthetischen makromolekularen Ausgangsstoffen erzeugt und unterscheiden sich von Plasten und Elasten durch ihre fadenförmige, textilverarbeitbare Form, die neue mechanische Eigenschaften zur Folge hat. Die Chemiefaserstoffe bestehen aus fadenförmigen Makromolekülen von geringem Querschnitt. Die im Verhältnis zur Länge sehr kleine Querschnittsfläche dieser makromolekularen Stoffe ermöglicht eine Weiterverarbeitung zu Geweben und anderen textilen Flächengebilden. ⑤ ⑥

Polymerisations- und Polykondensationsprodukte sind Einteilungsgruppen nach der chemischen Reaktion (Übersicht 5).

Übersicht 5 Einteilung der synthetischen makromolekularen Stoffe nach der Herstellung

Gruppe	■
Polymerisationsprodukte	Polyäthylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyakrylnitril, Polybutadien
Polykondensationsprodukte	Phenoplaste, Aminoplaste, Polyamide

Bei der Einteilung der synthetischen makromolekularen Stoffe nach dem räumlichen Aufbau der Makromoleküle unterscheidet man einen linearen, verzweigten oder räumlich vernetzten molekularen Aufbau. ⑦

- ① Informieren Sie sich über die Bindungsverhältnisse in den genannten niedrigmolekularen Ausgangsstoffen zur Herstellung von Plasten!
- ② Zeigen Sie an Beispielen, wie durch den Einsatz von synthetischen makromolekularen Stoffen der technische Fortschritt in der Deutschen Demokratischen Republik beschleunigt wird!
- ③ Vergleichen Sie anorganische und organische Werkstoffe hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihres technischen Anwendungsbereiches!
- ④ Wodurch unterscheiden sich feste und flüssige Körper voneinander?
- ⑤ Nennen Sie Chemiefaserstoffe, die aus natürlichen makromolekularen Ausgangsstoffen hergestellt werden!
- ⑥ Woran erkennen Sie, ob ein textiles Flächengebilde aus längenunbegrenzten Fäden oder längenbegrenzten Stapelfasern besteht?
- ⑦ Ordnen Sie die Ihnen bekannten synthetischen makromolekularen Stoffe in die bei einer Gliederung nach physikalischen Gesichtspunkten entstehenden Gruppen ein!
- ⑧ Weshalb bewirken funktionelle Gruppen eine erhöhte Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen?
- ⑨ Informieren Sie sich über die Bindungsverhältnisse im Benzolmolekül und über die Besonderheiten des aromatischen Bindungszustands!

## Phenoplaste

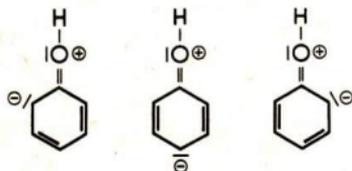
32

### Struktur der Moleküle von Phenol und Methanal

Das Phenolmolekül unterscheidet sich vom Benzolmolekül dadurch, daß eines der sechs Wasserstoffatome des Benzolmoleküls durch eine Hydroxylgruppe substituiert wurde.

⑧ ⑨

Das Sauerstoffatom im Phenolmolekül hat zwei Elektronenpaare, die nicht für Bindungen beansprucht werden. Man nennt sie einsame Elektronenpaare. Ein einsames Elektronenpaar des Sauerstoffatoms kann in Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -Elektronensextett des Benzolringes treten. Bei der Wechselwirkung eines einsamen Elektronenpaares von Sauerstoff mit dem  $\pi$ -Elektronensextett des Benzolringes sind drei Grenzstrukturen möglich:



► Die Wasserstoffatome des Phenolmoleküls in 1.2-, 1.4- und 1.6-Stellung zur Hydroxylgruppe sind aktiviert und führen zu einer besonderen Reaktionsfähigkeit des Phenols.

Beim Resorzin (1.3-Dihydroxybenzol) sind zwei Hydroxylgruppen am Benzolring gebunden. Die aktivierende Wirkung der Hydroxylgruppen auf die Wasserstoffatome des Benzolringes in 1.2-, 1.4- und 1.6-Stellung wird dadurch noch größer. Methanal ist aufgrund der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung im Molekül eine ungesättigte Verbindung und besonders reaktionsfähig.

### Polykondensation von Phenol und Methanal

23



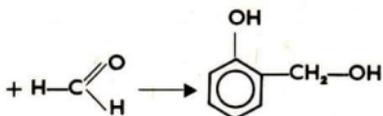
**Vorsicht!** Eine Methanallösung wird mit Resorzin gesättigt. In die gesättigte Lösung werden einige Tropfen konzentrierte Chlorwasserstoffsäure gegeben.

24

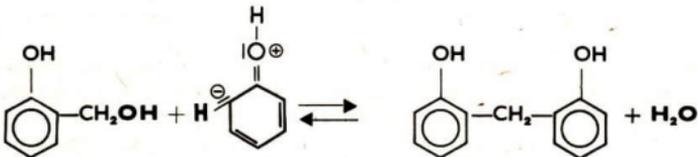


**Vorsicht!** Eine mit Resorzin gesättigte Methanallösung wird mit einigen Tropfen Natriumhydroxidlösung geschüttelt und im Wasserbad erwärmt.

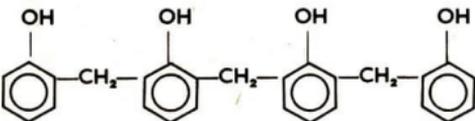
Die Bildung der Phenoplastmoleküle beginnt mit der Addition von Methanal mit Phenol. Dabei reagieren die aktivierten Wasserstoffatome der Phenolmoleküle mit den Methanalmolekülen. Im Ergebnis dieser Reaktionen ist an Stellen der Phenolmoleküle, wo sich einsame Elektronenpaare befinden, die  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe vorhanden.



Das entstandene Reaktionsprodukt bildet durch Kondensationsreaktion mit weiteren Phenolmolekülen eine neue Verbindung.

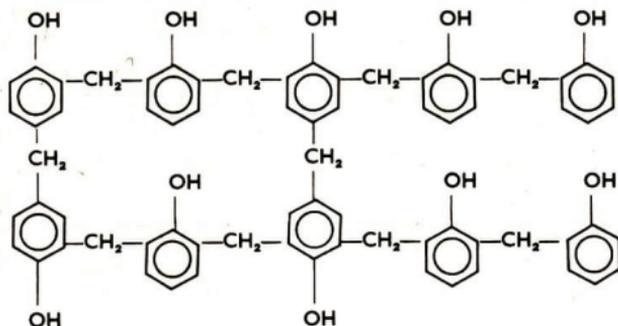


Diese Kondensationsprodukte reagieren mit weiteren Methanalmolekülen. Anfänglich sind die Phenolmoleküle nur kettenförmig verknüpft.



Beim Fortschreiten der Kondensation entstehen zunächst vorwiegend flächenhaft vernetzte Makromoleküle.

- ① Warum kann die Polykondensation der Substitution zugeordnet werden?
- ② Betrachten Sie das dreidimensional vernetzte Phenoplastmolekül! Ermitteln Sie die Stellen im Makromolekül, an denen weitere Kondensationsreaktionen möglich sind! (✓ Anaglyphen zur Struktur der Stoffe, S. 47)



Schließlich kann an allen reaktionsfähigen Stellen des Moleküls weitere flächenhafte oder räumliche Vernetzung eintreten. ① ②

Die Polykondensation von Phenol mit Methanal führt zu einem chemischen Gleichgewicht. Die Polykondensationsreaktion ist vom Konzentrationsverhältnis der Ausgangsstoffe, von der Reaktionstemperatur und Reaktionszeit abhängig. Die Einstellzeit des chemischen Gleichgewichts wird durch Katalysatoren verkürzt.

Bei Verwendung von Säuren als Katalysator entstehen makromolekulare Stoffe, die löslich und schmelzbar sind (Experiment 25). Die Polykondensation in basischer Lösung verläuft in einzelnen Stufen. Obwohl das Reaktionsprodukt zu keinem Zeitpunkt aus einheitlichen Makromolekülen aufgebaut ist, lassen sich nach dem Grad der Polykondensation drei Stufen unterscheiden (Experiment 26). Im **Resol** liegen kettenförmige Makromoleküle mit freien reaktionsfähigen Stellen vor. Folgen dieser Struktur sind leichte Löslichkeit und Schmelzbarkeit. Weitere Polykondensation der Makromoleküle an den reaktionsfähigen Stellen führt bei 150 °C zum **Resitol** mit beginnender räumlicher Vernetzung der Makromoleküle. Resitole sind nicht mehr löslich und nur noch in der Hitze unter Druck plastisch formbar. Bei den **Resiten** ist die Polykondensation (150 ··· 180 °C) bis zur vollständigen räumlichen Vernetzung der Makromoleküle fortgeschritten. Resite sind unlöslich, nicht schmelzbar und nicht mehr formbar; sie sind ausgehärtet. Die Polykondensationsprodukte von Phenol und Methanal bezeichnet man als **Phenolharze**. Resol, Resitol und Resit sind Zustände des Harzes.

## Verarbeitung zu Fertigerzeugnissen

Resole wandeln sich beim Härten durch Vernetzen an den reaktionsfähigen Stellen der Makromoleküle in thermisch und chemisch widerstandsfähige Stoffe um. Durch Füllstoffe können die Eigenschaften der Phenolharze wesentlich verbessert werden (Übersicht 6). ①

Übersicht 6 Vergleich von Phenoplastpreßstoffen und Phenoplastschichtpreßstoffen

Gegenstand des Vergleichs	Preßstoffe	Schichtpreßstoffe
Ausgangsstoffe	<b>Phenolharz mit kleinteiligen Füllstoffen</b> (bis 50 M%), wie Gesteinsmehl, Asbest, Graphit, Holzmehl, Zellstoff, Textilschnitzeln	<b>Phenolharz mit flächhaften Füllstoffen</b> , wie Geweben, Furnieren, Papierbahnen
Herstellung	Pressen der Preßmasse unter Erwärmen	Phenolharz und flächhafte Gebilde übereinandergeschichtet, erwärmt und gepreßt
Eigenschaften	unempfindlich gegen organische Lösungsmittel, beständig gegen schwache Säuren und Basen, nicht entflammbar, guter Isolator, schlag- und druckelastisch	äußerst biegefest, mechanisch bearbeitbar
Anwendung	Fahrzeugausstattung, Gehäuse von Maschinen und Apparaten, Kleinteile (Beschlüge, Griffe, Knöpfe)	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 werden die Mischungen in zahlreichen plastverarbeitenden Betrieben der Deutschen Demokratischen Republik verpreßt.

Phenoplaste waren die ersten synthetisch hergestellten makromolekularen Werkstoffe und lange Zeit unter dem Namen Bakelite bekannt.

## Polyester

33

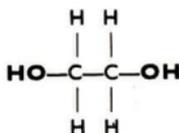
Unter der Bezeichnung „Polyester“ versteht man eine Gruppe von makromolekularen Stoffen. Bei den synthetischen Polyestern unterscheidet man lineare, gesättigte Polyester, vernetzte, gesättigte Polyesterharze, ungesättigte Polyesterharze und die Polykarbonate.

Der wichtigste lineare, gesättigte Polyester wird aus Glykol und Terephthalsäure hergestellt und als **Polyglykolterephthalsäureester** bezeichnet.

- ① Begründen Sie, warum Preßstoffe und Schichtpreßstoffe teilweise andere physikalische Eigenschaften als reine Phenolharze haben!
- ② Warum sind Nukleinsäuren natürliche Polyester?
- ③ Erläutern Sie Eigenschaften und Reaktionen von Verbindungen mit mehreren Hydroxylgruppen im Molekül!
- ④ Welche Eigenschaften und Reaktionen werden durch die Karboxylgruppe hervorgerufen?
- ⑤ Warum sind Veresterung und Hydrolyse bei Betrachtung ihres Bruttoumsatzes Substitutionsreaktionen?
- ⑥ Wodurch unterscheiden sich Neutralisation und Veresterung?
- ⑦ Stellen Sie die Strukturformeln des Äthansäuremethylesters und des Propansäureäthylesters auf!
- ⑧ Wodurch kann die Lage des chemischen Gleichgewichts bei einer Kondensationsreaktion beeinflusst werden?

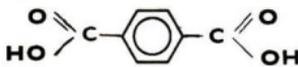
### Struktur der Moleküle von Glykol und Terephthalsäure

Die Moleküle der Ausgangsstoffe für **lineare, gesättigte Polyester** enthalten zwei Hydroxylgruppen oder zwei Karboxylgruppen im Molekül. Glykol enthält zwei Hydroxylgruppen im Molekül.



Glykol

Terephthalsäure enthält zwei Karboxylgruppen im Molekül.



Terephthalsäure

Es reagiert jeweils eine Hydroxylgruppe eines Glykolemoleküls mit einer Karboxylgruppe eines Terephthalsäuremoleküls. Dabei entsteht jeweils ein Estermolekül und ein Wassermolekül. Diese Reaktion wird als **Kondensation** bezeichnet.

- **Hydroxyl- und Karboxylgruppen in den Molekülen sind Beispiele für Strukturmerkmale kondensationsfähiger Stoffe.** ③ ④

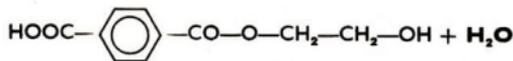
### Polykondensation von Glykol und Terephthalsäure

Die Bildung des Polyglykolterephthalsäureesters beginnt mit einer einfachen Kondensationsreaktion, bei der sich, wie bei der Veresterung, Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte im chemischen Gleichgewicht befinden. ⑤ ⑥ ⑦ ⑧



Terephthalsäure

Glykol



Ester

Da die Moleküle des gebildeten Esters zwei funktionelle Gruppen enthalten, können diese mit weiteren Molekülen der Ausgangsstoffe unter Abspaltung von Wassermolekülen reagieren. Bei den Reaktionen entstehen nach und nach höhermolekulare Zwischenprodukte, die mit weiteren Ausgangsstoffen zu einem makromolekularen Polyester reagieren. ①

Die Zwischenprodukte lassen sich isolieren, weil bei jeder Stufe der Reaktion ein chemisches Gleichgewicht besteht.

► **Der Polyester aus Glykol und Terephthalsäure entsteht durch Polykondensation. Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte der einzelnen Kondensationsreaktionen befinden sich miteinander im chemischen Gleichgewicht.**

Die Lage des chemischen Gleichgewichts der einzelnen Kondensationsreaktionen kann durch Wasserentzug in Richtung der Reaktionsprodukte beeinflusst werden.

Die Abtrennung von Wasser wird mit steigender Molekülmasse der Zwischenprodukte immer schwieriger, so daß man die Gleichgewichtslage nicht mehr zugunsten der Reaktionsprodukte beeinflussen kann. Deshalb lassen sich nur Polyester des Glykols und Terephthalsäure mit durchschnittlichen, relativen Molekülmassen von  $10^4$  bis zu  $3 \cdot 10^4$  herstellen. Um solche großen Makromoleküle zu erreichen, müssen sich über 99% der Ausgangsstoffe umsetzen.

Die relative Molekülmasse des Glykols beträgt 62, die der Terephthalsäure 166. Wenn ein Mol Glykol und ein Mol Terephthalsäure unter Abspaltung von einem Mol Wasser reagieren, so entstehen  $228 \text{ g} - 18 \text{ g} = 210 \text{ g}$  Ester. Der Ester enthält je Molekül noch eine Hydroxyl- und eine Karboxylgruppe. Bei einer weiteren Kondensation dieses Esters mit Glykol und Terephthalsäure entsteht ein höhermolekularer Ester. An den Molekülenden der Estermoleküle ist jeweils noch eine Hydroxyl- und eine Karboxylgruppe enthalten. Bei der Bildung eines Mols dieses Esters werden von den möglichen vier Molen Wasser nur drei Mole abgespalten. Die Masse dieses neu gebildeten Esters beträgt  $2 \cdot 228 \text{ g} - 3 \cdot 18 \text{ g} = 402 \text{ g}$ . Der Umsatz der Reaktion beträgt bei der zuerst stattfindenden Kondensation 50%, da von den möglichen 36 g Wasser nur 18 g abgespalten werden. Bei der darauffolgenden Kondensation werden von den möglichen vier Molen Wasser drei Mole abgespalten, der Umsatz der Reaktion beträgt dann 75% (Tab. 4).

Bei Polykondensationen erreicht man praktisch niemals die vollständige Reaktion aller funktionellen Gruppen in den Makromolekülen. Ein Teil der funktionellen Gruppen bleibt in den Makromolekülen erhalten.

Aus Tabelle 4 ist zu entnehmen, wie die relative Molekülmasse mit dem Umsatz ansteigt. Daraus wird ersichtlich, daß die Polykondensation nicht stöchiometrischen, sondern statistischen Gesetzmäßigkeiten unterliegt.

- ① Begründen Sie, weshalb bei der Polykondensation von Terephthalsäure mit Glykol nur Polyester mit kettenförmigen Makromolekülen entstehen können!
- ② Stellen Sie die Reaktionsgleichung für diese Polyesterbildung auf!
- ③ Erläutern Sie die Entstehung von Polyestern mit verzweigten oder vernetzten Makromolekülen bei der Polykondensation von Glycerin mit Dikarbonsäuren!
- ④ Erörtern Sie am Beispiel der Reaktion von Glycerin mit verschiedenen Dikarbonsäuren den Begriff der Mischpolykondensation!

Tabelle 4 Abhängigkeit der relativen Molekülmasse des Polyglykolterephthalsäureesters vom Umsatz

Menge Terephthalsäure in mol	Menge Glykol in mol	Menge abgespaltenes Wasser in mol	Anzahl der am Aufbau des Estermoleküls beteiligten Grundmoleküle	relative Molekülmasse des Esters	Umsatz der Reaktion in %
1	1	1	2	210	50
2	2	3	4	402	75
3	3	5	6	594	83,3
4	4	7	8	786	87,5
5	5	9	10	978	90
10	10	19	20	1 938	95
100	100	199	200	19 218	99,5
1 000	1 000	1 999	2 000	192 018	99,95
1 500	1 500	2 999	3 000	288 018	99,97

Die **vernetzten, gesättigten Polyesterharze** enthalten Alkohole mit mehr als zwei Hydroxylgruppen, zum Beispiel Glycerin. An der mittleren Hydroxylgruppe der Glycerinmoleküle können weitere Molekülreste von Harzen, Phenolen oder Styrol angelagert werden. ② ③ ④

Die **ungesättigten Polyesterharze** werden aus ungesättigten Dikarbonsäuren und Alkoholen mit zwei Hydroxylgruppen im Molekül hergestellt. Nach Abschluß der Polykondensation, bei der Makromoleküle mit relativen Molekülmassen von  $3 \cdot 10^3$  entstehen, wird Styrol zugesetzt. Es entsteht eine gießfähige Harzmasse, die durch Zusatz von Peroxiden aushärtet. Dabei läuft ein besonderer Polymerisationsvorgang ab, bei dem die Polyesterketten mit den Styrolmolekülen vernetzt werden. Man bezeichnet diesen Vorgang als Mischpolymerisation.

### Eigenschaften und Verwendung von Polyestern

Die vielseitigen Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten der Polyester sind in der Übersicht 7 zusammengestellt. Von besonderer Bedeutung ist die Verwendung der Polyester als Plastwerkstoffe und Chemiefaserstoffe. Die Polyesterfaserstoffe sind beson-

ders lichtbeständig, wetterfest und knitterarm, formbeständig und elastisch. Die Scheuerfestigkeit ist geringer als die der Polyamidfaserstoffe, aber wesentlich besser als die der Polyakrylnitrilfaserstoffe oder der Zellulosefaserstoffe.

Übersicht 7 · Eigenschaften und Verwendung von Polyesterern

Polyester	Eigenschaften	Verwendung
lineare, gesättigte Polyester	feste Stoffe, Erweichungspunkt meist bei 250 °C	Polyesterfaserstoffe, feste durchsichtige Folien für elektrische Isolierungen, Kondensatoren, Magnetbänder, Verpackungsmittel
vernetzte, gesättigte Polyesterharze	elastische, gut haftende Filme, löslich in organischen Lösungsmitteln, trocknend, zum Teil härtbar	Lackrohstoffe, Rohstoffe für Druckfarben, Klebstoffe, Isoliermaterial, Textilveredlungsmittel, Hilfsmittel für Fußbodenbelagerstellung
ungesättigte Polyesterharze	gießfähige Harzmasse, die durch Polymerisation mit Styrol aushärten kann, relative Molekülmasse $3 \cdot 10^3$	Gießharze zum Einbetten von technischen Teilen und biologischen Präparaten, Metallklebstoffe, lösungsmittelfreie Lacke; glasfaserverstärkte Polyester als Schichtpreßstoffe für Dachplatten, Karosserieteile, Boote, Sturzhelme, Behälter, Rohre, Stäbe
Polykarbonate	feste kristalline Stoffe, farblos, durchscheinend, Erweichungspunkt über 300 °C, relative Molekülmasse $2,5 \cdot 10^4$ bis $1,5 \cdot 10^5$ , beständig gegenüber Licht, Witterung und radioaktiver Strahlung	Spritzgußmassen, Folien, Platten

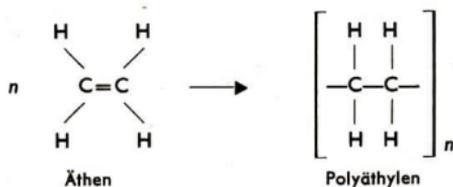
## Polyäthylen

34

### Struktur der Moleküle von Äthen und Polyäthylen

Durch Polymerisation des ungesättigten Kohlenwasserstoffs Äthen entsteht das gesättigte Polyäthylen. Äthen polymerisiert wie viele andere Verbindungen mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in den Molekülen: ① ② ③ ④ ⑤

- ① Durch welche Strukturmerkmale und Eigenschaften ist die homologe Reihe der Alkene gekennzeichnet?
- ② Ordnen Sie die Polymerisation den Arten chemischer Reaktionen zu! Begründen Sie die getroffene Zuordnung!
- ③ Nennen Sie Eigenschaften und Reaktionen von Äthen!
- ④ Welche Werkstoffeigenschaften sind Ihnen vom Polyäthylen bekannt?
- ⑤ Welche strukturellen Gemeinsamkeiten und Unterschiede bestehen zwischen folgenden Ausgangsstoffen für die Polymerisation: a) Äthen, b) Vinylchlorid, c) Styrol, d) Acrylnitril?
- ⑥ Erklären Sie das Vorhandensein einer  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung im Äthenmolekül!
- ⑦ Warum sind die Kohlenstoffatome im Äthenmolekül im Vergleich zum Äthanmolekül nicht frei drehbar?
- ⑧ Welche Unterschiede bestehen zwischen Initiatoren und Katalysatoren?



Die Kohlenstoffatome des Äthenmoleküls befinden sich im  $sp^2$ -hybridisierten Zustand. Zwischen den Kohlenstoffatomen ist eine  $\sigma$ -Bindung und eine  $\pi$ -Bindung vorhanden (↗ S. 31).

Die Kohlenstoffatome im Makromolekül des Polyäthylens befinden sich dagegen in einem  $sp^3$ -hybridisierten Zustand. Jede Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ist wie im Äthanmolekül eine  $sp^3-sp^3-\sigma$ -Bindung, jede Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung eine  $sp^3-s-\sigma$ -Bindung. ⑥ ⑦

▶ **Äthenmoleküle enthalten  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome sowie  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen. Polyäthylenmoleküle haben  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatome und  $\sigma$ -Bindungen.**

### Radikalische Polymerisation von Äthen

Unter einem Druck von 1500 ... 3000 at und einer Temperatur von 200 ... 280 °C vollzieht sich beim Äthen eine **radikalische Polymerisation**. Die Polymerisation wird durch Radikale (↗ S. 25) ausgelöst. Jedes dieser Radikale enthält am Molekülende ein Kohlenstoffatom mit  $2sp^2$ -Hybridorbitalen und mit einem einfach besetzten  $2p$ -Orbital. Bei der radikalischen Polymerisation laufen mehrere Reaktionen nebeneinander ab: die **Startreaktion**, die **Wachstumsreaktion**, die **Übertragungsreaktion** und die **Abbruchreaktion**.

Die Startreaktion beginnt mit einer langsam unter Energiezufuhr verlaufenden Reaktion, bei der durch Zerfall von **Initiatoren** Radikale gebildet werden. ⑧

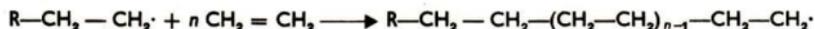
Initiatoren sind Stoffe, die die Polymerisation anregen, zum Beispiel Peroxide. Sie werden dem Ausgangsstoff Äthen in sehr geringen Mengen zugesetzt. Bei ihrem Zerfall entstehen Radikale. Diese Radikale lagern sich in einer schnell verlaufenden Reaktion mit Äthenmolekülen zusammen:



Die neu gebildeten Radikale entstehen durch Auflösung der  $\pi$ -Bindung im Äthenmolekül. Sie enthalten an einem Molekülende ein Kohlenstoffatom mit  $2sp^2$ -Hybridorbitalen und einem einfach besetzten  $2p$ -Orbital.

Die Startreaktion ist eine endotherme Reaktion. Sie beginnt mit der Bildung von Radikalen aus Initiatoren und verläuft durch Anlagerung dieser Radikale an Äthenmoleküle.

Eine sehr schnelle Folge von gleichartigen, nebeneinander verlaufenden Reaktionen ist die Wachstumsreaktion:



An die gebildeten Radikale bei der Startreaktion lagern sich unter starker Energieabgabe weitere Äthenmoleküle an, wobei Radikale mit einer immer größeren Kettenlänge entstehen. Auch diese Radikale enthalten an einem endständigen Kohlenstoffatom  $2sp^2$ -Hybridorbitale und ein einfach besetztes  $2p$ -Orbital. Dadurch ist die Reaktion mit weiteren Äthenmolekülen möglich. Die entstehenden Zwischenprodukte lassen sich nicht isolieren.

Die Wachstumsreaktion verläuft stark exotherm. Sie ist die sehr schnelle Folge von vielen nebeneinander ablaufenden einzelnen Reaktionen. Dabei entstehen größere Radikale.

Bei der Übertragungsreaktion wird ein Radikal mit einer sehr großen Kettenlänge so auf ein Äthenmolekül übertragen, daß die Kette zu wachsen aufhört und dabei ein neues Radikal mit einer geringen Kettenlänge entsteht. Dadurch können neue Wachstumsreaktionen ablaufen. Die Konzentration der Radikale ändert sich bei Übertragungsreaktionen nicht.

Die Abbruchreaktion erfolgt bei der radikalischen Polymerisation durch paarweises Zusammenlagern von Radikalen mit großen Kettenlängen. Bei der Abbruchreaktion durchdringen einander die  $2p$ -Orbitale der Kohlenstoffatome von Radikalen unter Bildung von  $\sigma$ -Bindungen (s. S. 19). Dabei entstehen Makromoleküle unterschiedlicher Größe. Die Abbruchreaktion verläuft exotherm.

- **Die radikalische Polymerisation ist eine Folge von vielen nebeneinander ablaufenden Einzelreaktionen, bei der zwischen Startreaktion, Wachstumsreaktion, Übertragungsreaktion und Abbruchreaktion unterschieden wird.**

Bei der Polymerisation entstehen Makromoleküle unterschiedlicher Größe, je nachdem, wie viele Grundmoleküle am Aufbau beteiligt sind.

- **Die Anzahl der am Aufbau eines Makromoleküls beteiligten Grundmoleküle bezeichnet man als den Polymerisationsgrad des entsprechenden makromolekularen Stoffes.**

Der Polymerisationsgrad ist ein Mittelwert, weil die Makromoleküle keine einheitliche Größe haben.

- ① Wie unterscheiden sich Startreaktion, Reaktionskette und Abbruchreaktion in bezug auf Schnelligkeit des Reaktionsablaufs und Energiebedarf?
- ② Welche Ursachen für Abbruchreaktionen gibt es, und welche Reaktionen laufen dabei ab?
- ③ Begründen Sie die Unterschiede zwischen Polymerisation und Polykondensation!
- ④ Wodurch ergibt sich, daß zwischen dem Ausgangsstoff Äthen und dem Reaktionsprodukt Polyäthylen das gleiche Zahlenverhältnis der Atome bestehen bleibt? (C : H = 1 : 2)
- ⑤ Begründen Sie die Besonderheiten makromolekularer Stoffe!

Der Polymerisationsgrad ist wesentlich abhängig vom Druck, von der Temperatur, von der Konzentration der Ausgangsstoffe und von der Polymerisationsgeschwindigkeit. Bei der Hochdruckpolymerisation von Äthen (2000 at, 200 °C) erreicht man Polymerisationsgrade bis zu 2000. Im Gegensatz dazu entsteht bei der Niederdruckpolymerisation, die bei Zimmertemperatur abläuft, Polyäthylen mit Polymerisationsgraden zwischen 300 und 10000. Im Vergleich hierzu hat beispielsweise Polystyrol Polymerisationsgrade bis zu 6000.

### Eigenschaften und Verwendung von Polyäthylen

Durch unterschiedliche Polymerisationsverfahren können aus Äthen Plaste (relative Molekülmasse  $10^4$  bis  $10^5$ ), hochwertige Schmieröle (relative Molekülmasse  $4 \cdot 10^3$ ) oder wachsartige Stoffe (relative Molekülmasse  $2 \cdot 10^3$  bis  $3 \cdot 10^3$ ) hergestellt werden. Die Reaktionsprodukte der Niederdruck- und Hochdruckpolymerisation haben unterschiedliche Eigenschaften (Tab. 5).

Tabelle 5 Eigenschaften verschiedener Polyäthylenarten

Merkmal	Niederdruckpolyäthylen	Hochdruckpolyäthylen
Reaktionsprodukte	unverzweigte Makromoleküle	verzweigte Makromoleküle
relative Molekülmasse	bis zu $3 \cdot 10^4$	bis zu $5 \cdot 10^4$
Polymerisationsgrad	bis zu 10 000	bis zu 2 000
Härte	hart, schlagfest	weich, lederartig
Dichte in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0,95	0,92
Schmelztemperaturen in °C	130	110

Polyäthylen hat im Vergleich zu anderen Plasten eine sehr geringe Dichte. Es ist geschmack- und geruchlos, zeigt keine gesundheitsschädigenden Wirkungen, läßt sich schweißen und ist ohne Weichmacherzusätze formbar. Polyäthylenerzeugnisse fassen sich wachsartig an, sind leicht getrübt und lassen sich anfärben. Polyäthylen ist sehr beständig gegenüber nichtoxydierenden Säuren, gegenüber Basen und Salzlösungen, pflanzlichen und tierischen Fetten. Es ist aber nicht widerstandsfähig gegen Salpetersäure, Mineralöle und einige organische Lösungsmittel.

Das Polyäthylen kann durch seine günstigen Werkstoffeigenschaften vielseitig verwendet werden. Folien und Spritzgußartikel aus Polyäthylen werden zur Lebensmittel- und Arzneimittelverpackung und als Flaschenverschlüsse genutzt, weil sie den Geschmack nicht beeinflussen und keine schädlichen Folgen für den menschlichen Organismus haben. Haushaltsartikel, Spielwaren, Trinkwasserleitungen und Ventile, Chemikalienrohrleitungen und Druckluftleitungen werden aus Polyäthylen hergestellt. Spezielle Verfahren wurden entwickelt, um Oberflächen von Behältern und Reaktionsgefäßen mit Polyäthylen auszukleiden. Auch in der Elektrotechnik wird Polyäthylen bevorzugt wegen seiner nichtleitenden Eigenschaften eingesetzt.

## Polyvinylchlorid

35

### Struktur der Moleküle von Monochloräthen und Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid PVC ist ein Polymerisationsprodukt von Monochloräthen (Vinylchlorid).

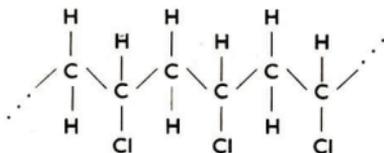


Vinylchlorid

Polyvinylchlorid

Monochloräthen gehört auf Grund der vorliegenden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen im Molekül zu den leicht polymerisierbaren Stoffen. Die Kohlenstoffatome der Monochloräthenmoleküle sind  $sp^2$ -hybridisiert (↗ S. 29). Die beiden nicht hybridisierten  $2p_z$ -Orbitale bilden eine  $\pi$ -Bindung. Der Austausch eines Wasserstoffatoms im Äthenmolekül durch ein Chloratom führt zur Verschiebung der  $\pi$ -Elektronen. Dadurch kann sich ein polarer Zustand ausbilden, der die Polymerisation begünstigt (↗ S. 32). ①

Während im Monochloräthenmolekül gleichzeitig  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen vorhanden sind, ist das beim Polyvinylchloridmolekül nicht mehr der Fall. In den Polyvinylchloridmolekülen ist jede Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung das Ergebnis der Durchdringung von  $2sp^3$ -Hybridorbitalen der Kohlenstoffatome. Es liegen nur noch  $\sigma$ -Bindungen vor.



Ausschnitt aus der Struktur des Polyvinylchloridmoleküls

### Polymerisation von Monochloräthen

Die Polymerisation von Monochloräthen verläuft nach den gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die des Äthens. Es können Startreaktion, Wachstumsreaktion, Übertragungsreaktion und Abbruchreaktion voneinander unterschieden werden.

- 
- ① Was sind Radikale, und wie werden sie gebildet?
  - ② Beschreiben Sie die Reaktionen bei der Polymerisation des Monochloräthens!
  - ③ Warum muß der Polymerisationsapparat erwärmt werden, obwohl die Polymerisation des Monochloräthens exotherm verläuft?
- 

Die Einleitung der Polymerisation von Monochloräthen erfolgt durch Wärmezufuhr und mit Hilfe von Initiatoren. Die Reaktion verläuft unter Druck und zumeist in einem geeigneten Lösungsmittel oder in fein verteiltem Zustand in Wasser. Dabei wird Wärme abgegeben.

► **Monochloräthen polymerisiert bei Anwesenheit von Initiatoren unter Druck in exothermer Reaktion.**

Ein großer Teil des Polyvinylchlorids wird in der Deutschen Demokratischen Republik durch **Emulsionspolymerisation** erzeugt. Beim Emulsionsverfahren vollzieht sich die Polymerisation in einer Emulsion von Wasser und Monochloräthen unter Druck in Autoklaven (Druckkesseln). Dem Wasser sind Emulgatoren und wasserlösliche Initiatoren zugesetzt. Emulgatoren sind besondere Zusätze, die das Monochloräthen fein verteilt im Wasser halten. Um die Startreaktion in Gang zu bringen, wird der Autoklav auf ungefähr 50 °C erwärmt. Danach verläuft die Reaktion unter Wärmeabgabe weiter, so daß ständig gekühlt werden muß. Die gebildete PVC-Emulsion wird in heißer Luft mit Hilfe von Düsen zerstäubt. Dabei verdunstet das Wasser, es entsteht PVC-Pulver. ③

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

### **Eigenschaften und Weiterverarbeitung von Polyvinylchlorid**

27 ▼ Ein Stück Hart-PVC wird im Reagenzglas erhitzt und über die Öffnung angefeuchtetes Unitestpapier gehalten.

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

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

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

Die Verformbarkeit von Polyvinylchlorid beim Erwärmen ist auf die Struktur der Makromoleküle zurückzuführen. Die fadenförmigen Makromoleküle werden durch zwischenmolekulare Kräfte zusammengehalten. Die zwischenmolekularen Kräfte beruhen auf einer Wechselwirkung zwischen den Atomkernen des einen Makromoleküls mit den Elektronen anderer Makromoleküle. Sie wachsen mit steigender Elektronenanzahl der Makromoleküle, also mit Zunahme der relativen Molekülmasse.

Eine gestreckte Form parallel gelagerter Fadenmoleküle ist nur ein Sonderfall, die Makromoleküle nehmen vielmehr die verschiedenste Gestalt an und sind bei Zimmertemperatur miteinander verknäuel und verschlauft (Abb. 48). Beim Erwärmen tritt nach und nach eine gewisse Entwirrung des Knäuels ein. Deshalb erweichen PVC-Produkte allmählich. ①



Abb. 48 Die Makromoleküle können entsprechend der Anordnung der Bausteine verschiedene Molekülformen besitzen.

Die Eigenschaften der PVC-Fertigprodukte werden von der Molekülgröße, dem Molekülaufbau und der Art der eingeschlossenen Fremdstoffe beeinflusst. Polyvinylchlorid ergibt ohne Weichmacher harte Produkte und wird als Hart-PVC bezeichnet. Weichmacher sind vielfach Ester aromatischer Säuren und führen bei den Fertigprodukten zu gummielastischen Eigenschaften. ② ③

Hart-PVC ist farblos bis gelblich, geruchlos, geschmackfrei und ungiftig. Es ist nicht entflammbar und unterhält keine Verbrennung. Bei 80 °C beginnt die Erweichung, bei 150 °C wird eine plastische Verformung möglich (Experiment 29), bei 200 °C beginnt die Zersetzung unter Abgabe von Chlorwasserstoff (Experiment 27). Hart-PVC ist hervorragend chemikalienbeständig (Experiment 30). Die Verarbeitung von Polyvinylchlorid mit wechselnden Mengen Weichmachern führt zu Weich-PVC (Experiment 28; Übersicht 8). ④

#### Übersicht 8 Möglichkeiten zur Variation der Eigenschaften von Polyvinylchlorid

Beeinflussungsmöglichkeit	variierte Eigenschaften
Zugabe von Weichmachern	leder- bis gummiartige Beschaffenheit der PVC-Massen
Polymerisationsgrad	bei relativen Molekülmassen bis 30000 gut lösliche Stoffe (Lackrohstoffe) bei relativen Molekülmassen über 100000 schwer lösliche Stoffe
Mischpolymerisation	höhere Zähigkeit der Mischpolymerisate
Farbstoffe	Farbe des Fertigproduktes
Stabilisatoren	Schutz vor Versprödung und Zersetzung durch Licht- und Wärmeeinwirkung
Chlorierung	Erhöhung der Wärmestabilität Schwerentflammbarkeit

- ① Welche Stoffe haben eine definierte Schmelztemperatur? Welche physikalischen Vorgänge finden beim Schmelzen statt?
- ② Warum läßt sich Polyvinylchlorid nicht in den gasförmigen Zustand überführen?
- ③ Worin liegen die Ursachen für die Schwerentflammbarkeit des Polyvinylchlorids?
- ④ Vergleichen Sie den Polymerisationsgrad des Polyvinylchlorids mit dem Polymerisationsgrad anderer synthetischer makromolekularer Stoffe!

Polyvinylchlorid hat den höchsten Produktionsanteil an der Plastikproduktion in der Deutschen Demokratischen Republik. Es wird im Bauwesen für Rohrsysteme, Regenrinnen, Fußbodenbeläge, Isolierungen, in der Chemieindustrie für Behälter, Rohrleitungen, Apparate, in der Elektrotechnik für Kabelisolierungen, in der Leichtindustrie und Kunstlederindustrie, im Schiffbau und Waggonbau sowie in der Lebensmittelindustrie eingesetzt.

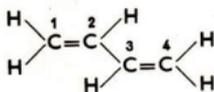
Polyvinylchlorid wurde auch als erster Plast 1934 großtechnisch zu Chemiefaserstoffen verarbeitet. Der Polyvinylchloridfaserstoff Piviacid dient auf Grund seiner Schwerentflammbarkeit zum Herstellen von Flugzeuginnenausstattungen und als Dekorationsstoff für Theater und Kinos. Piviacidfaserstoffe haben eine rheumalindernde Wirkung. In der Deutschen Demokratischen Republik werden PVC-Zwischenprodukte, wie Pulver, Pasten und Klebelösungen, im VEB Chemiekombinat Bitterfeld und im Kombinat VEB Chemische Werke Buna in Schkopau hergestellt.

## Synthetischer Kautschuk

36

### Struktur der Moleküle von Butadien-(1.3) und Polybutadien

Synthetischer Kautschuk kann aus Polybutadien bestehen. Polybutadien ist ein Polymerisationsprodukt von Butadien-(1.3).



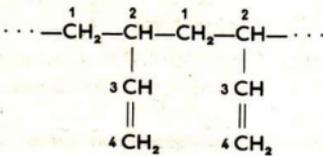
Butadien-(1.3)

Das Butadienmolekül enthält eine konjugierte Doppelbindung. Man spricht von einer konjugierten Doppelbindung, wenn zwischen zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung steht.

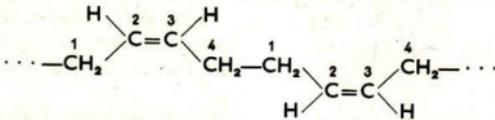
Die konjugierte Doppelbindung in den Molekülen von Butadien-(1.3) ermöglicht ein leichtes Polymerisieren.

Die vier Kohlenstoffatome von Butadien-(1.3) befinden sich im  $sp^2$ -hybridisierten Zustand. Sie werden durch  $\sigma$ -Bindungen zusammengehalten. Die  $2sp^2$ -Hybridorbitale durchdringen sich gegenseitig (Abb. 49, S. 96). Zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 sowie 3 und 4 treten weiterhin  $\pi$ -Bindungen auf, die sich oberhalb und unterhalb der Ebene der  $\sigma$ -Bindungen befinden. Sie werden aus den vier  $2p_z$ -Orbitalen gebildet (Abb. 50, S. 97).

Polybutadien hat keine einheitliche Struktur. Es ist ein Gemisch aus Polybutadien mit 1.2-Bindung und Polybutadien mit 1.4-Bindung der Ausgangsmoleküle:



Ausschnitt aus der Struktur des 1.2-Polybutadienmoleküls



Ausschnitt aus der Struktur des 1.4-Polybutadienmoleküls

Im Polybutadienmolekül liegen innerhalb der Hauptkette oder in den Seitenketten noch Doppelbindungen vor. Im Gegensatz zum Polyvinylchlorid treten im Polybutadien gleichzeitig  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen auf.

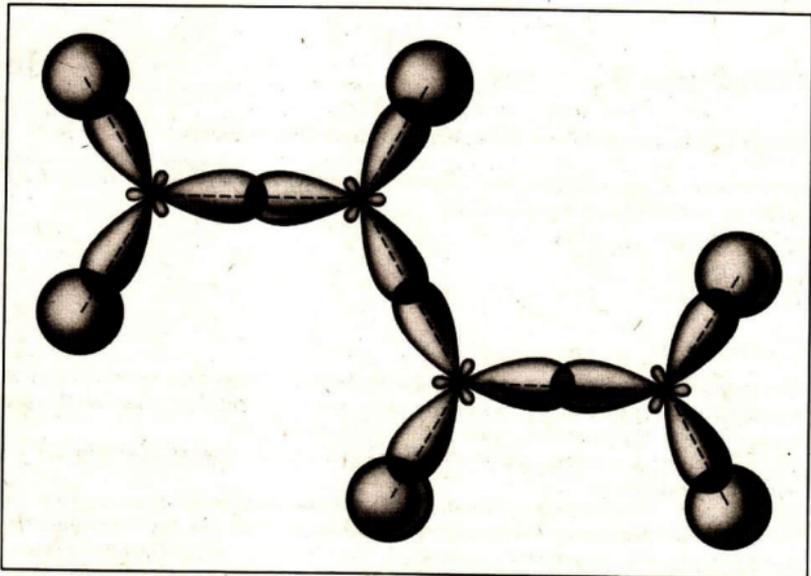


Abb. 49 Die  $\sigma$ -Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen und den Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen im Butadienmolekül liegen in einer Ebene.

- ① Welche Reaktionen führen von Äthin zum Butadien?
- ② Stellen Sie Reaktionsgleichungen für die katalytische Dehydrierung von Butan beziehungsweise Buten-(1) zu Butadien-(1.3) auf!

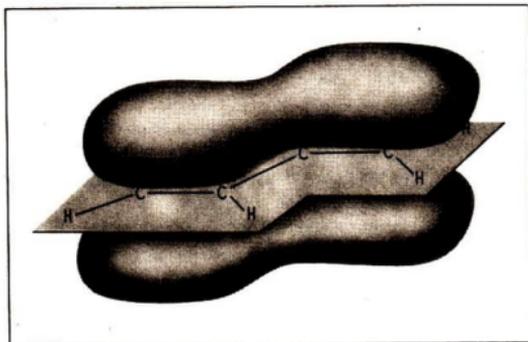
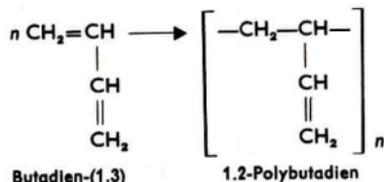


Abb. 50 Die  $\pi$ -Orbitale im Butadienmolekül befinden sich oberhalb und unterhalb der Ebene der  $\sigma$ -Bindungen.

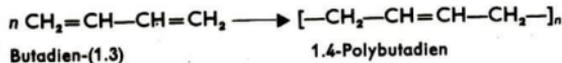
### Polymerisation von Butadien-(1.3)

Durch das Vorhandensein einer konjugierten Doppelbindung bestehen beim Butadien-(1.3)molekül grundsätzlich zwei Möglichkeiten der Polymerisation. Die Polymerisation kann über eine 1.2-Addition oder eine 1.4-Addition erfolgen. ① ②

Bei der 1.2-Addition wird nur eine  $\pi$ -Bindung des Moleküls angegriffen. Das durch 1.2-Addition entstehende Polybutadien hat Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen in den Seitenketten der Moleküle:



Bei der 1.4-Addition werden beide Doppelbindungen in die Reaktion einbezogen. Die Polymerisation erfolgt in 1.4-Stellung. Zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 wird aus der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung gebildet:



Zur Polymerisation des Butadien-(1.3) werden Initiatoren benötigt. Früher diente Natrium als Initiator. Die Polymerisation des Butadien-(1.3) mit Natrium führt vor-

wiegend zu synthetischem Kautschuk mit Seitenketten. Der Handelsname **Buna** weist noch auf die Anfänge der Kautschuksynthese aus **Butadien** mit Hilfe von **Natrium** hin.

Die Polymerisation in Gegenwart von Peroxiden führt zu Produkten, bei denen die Doppelbindungen vorwiegend in der Hauptkette angeordnet sind. Diese Produkte haben günstigere Eigenschaften als makromolekulare Stoffe mit ungesättigten Seitenketten im Molekül.

► **Bei der Polymerisation von Butadien-(1,3) wird die Lage der Doppelbindungen im Polybutadien vom Initiator beeinflusst.**

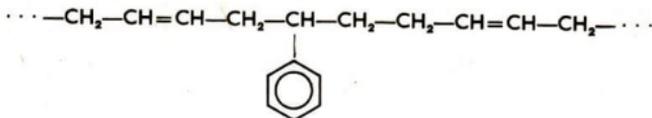
Der bei der Polymerisation mit Peroxiden entstehende Synthesekautschuk fällt in Form von Buna-Latex an. Latex enthält Polybutadien in Wasser fein verteilt. Feinverteilungen von Flüssigkeiten in anderen, nicht in ihnen löslichen Flüssigkeiten nennt man Emulsionen. Mit Säuren wird der Kautschuk aus der Emulsion ausgefällt.

Reines Polybutadien wurde früher als Zahlenbuna bezeichnet. Die Zahlenangabe bezieht sich auf die relative Molekülmasse des Polybutadiens. So besteht Buna 85 aus Makromolekülen mit einer durchschnittlichen relativen Molekülmasse von 85000.

Die Eigenschaften des Kautschuks können abgewandelt werden, wenn die Polymerisation unter Zusatz anderer polymerisationsfähiger Ausgangsstoffe erfolgt. Die entstehenden Mischpolymerisate weisen bessere technische Eigenschaften als reines Polybutadien auf. Sie haben große Bedeutung erlangt. Durch Mischpolymerisation erhält man ein Kautschuksortiment, das vielfältigen technischen Anforderungen genügt.

Die durch Mischpolymerisation hergestellten Kautschuktypen werden mit Buchstaben gekennzeichnet, zum Beispiel Buna **S** (Butadien mit **Styrol**), Buna **N** (Butadien mit **Akrylnitril**). Der **Styrol**- beziehungsweise **Akrylnitril**anteil am Mischpolymerisat kann in bestimmten Grenzen verändert werden.

Die Struktur der Makromoleküle des Polymerisats aus Butadien und Styrol zeigt folgender Formelausschnitt:

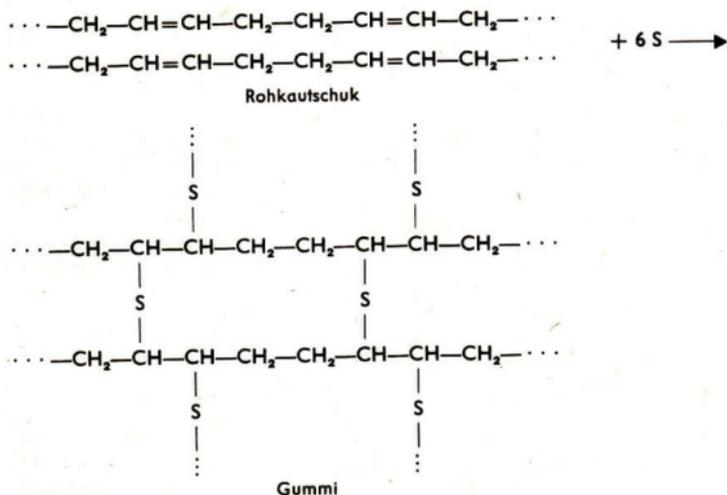


### Weiterverarbeitung des Polybutadiens

Zur Herstellung eines technisch brauchbaren Gummis werden dem Rohkautschuk durch **Kneten** Zusatzstoffe (Ruß, Schwefel, Alterungsschutzmittel) beigemischt. Die Zusatzstoffe verbessern die mechanischen Eigenschaften des Kautschuks.

Der wichtigste Zusatzstoff ist Schwefel. Er reagiert bei  $100 \cdots 180 \text{ }^\circ\text{C}$  mit den fadenförmigen Makromolekülen. Die chemische Reaktion des Schwefels mit dem Polybutadien in der Hitze wird als **Heißvulkanisation** bezeichnet. Für die Herstellung von Weichgummi werden bis zu 5% und von Hartgummi 20  $\cdots$  50% Schwefel zugesetzt. ③ ④ Der elastische Zustand des vulkanisierten Kautschuks wird durch **Brückenbildung** zwischen den Makromolekülen erzielt. Unter **Aufspaltung** der Doppelbindungen werden Schwefelatome von zwei verschiedenen Makromolekülen gebunden:

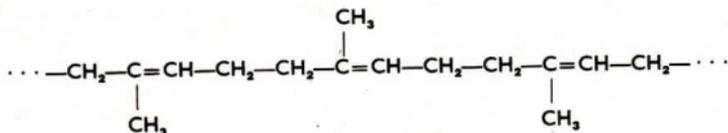
- ① Geben Sie Formelausschnitte von Naturkautschuk, Zahlen-Buna sowie Buna S und Buna N an und nennen Sie die Unterscheidungsmerkmale!
- ② Geben Sie die Struktur von Buna N bei einem Akrylnitrilanteil von annähernd 25 M% an!
- ③ Wie erfolgt die technische Weiterverarbeitung des Latex zu Gummi?
- ④ Geben Sie die ungefähre Struktur des Weichgummis in einem Formelausschnitt an!
- ⑤ Welche Ursachen hat die Elastizität des Gummis?



Kautschuk erhält durch Vulkanisation mit Schwefel elastische Eigenschaften. ⑤

### Zusammensetzung und Eigenschaften von Naturkautschuk und Synthetikautschuk

Der aus Kautschukbäumen isolierte Naturkautschuk ist ein Polymerisat von Isopren (2-Methylbutadien-(1.3)). Das Naturkautschukmolekül setzt sich kettenförmig aus Isoprenresten zusammen. Die Doppelbindungen befinden sich in der Hauptkette.



Mit zunehmender Entwicklung der Fahrzeugindustrie sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von synthetischem Kautschuk entstanden. Diese Verfahren haben die

Herstellung makromolekularer Stoffe mit ähnlicher Molekülstruktur wie Naturkautschuk zum Ziel. Isopren ist in der Sowjetunion Ausgangsstoff zur Herstellung von Synthetikautschuk, in der Deutschen Demokratischen Republik werden zur Herstellung von Synthetikautschuk Butadien-(1.3) und verschiedene Derivate des Butadiens als Ausgangsstoffe genutzt (Übersicht 9). ①

Übersicht 9 Derivate des Butadiens und Synthetikautschuksorten

Ausgangsstoffe zur Herstellung von Synthetikautschuk	Bezeichnung
Butadien-(1.3) 2.3-Dimethylbutadien-(1.3) 2-Chlorbutadien-(1.3)	Polybutadien Isoprenkautschuk Chlorkautschuk

In der Deutschen Demokratischen Republik wird synthetischer Kautschuk verarbeitet, der im Kombinat VEB Chemische Werke Buna durch Mischpolymerisation entsteht. Reines Polybutadien ist gegen die Einwirkung von Licht und Sauerstoff empfindlicher als Naturkautschuk. Die im Naturkautschuk vorhandenen Verunreinigungen wirken in bestimmtem Umfang als Schutzstoffe gegen atmosphärische und Lichteinflüsse. Der Einsatz von Naturkautschuk erfolgt vor allem dort, wo eine besonders hohe Elastizität erforderlich ist. Den Wissenschaftlern, Ingenieuren und Arbeitern der chemischen Industrie gelingt es immer besser, Synthetikautschuktypen zu entwickeln, deren Eigenschaften auf den vorgesehenen Anwendungszweck abgestimmt sind.

### **Das Kombinat VEB Chemische Werke Buna als wichtiger Produktionsbetrieb für Plaste und Elaste**

Unter Führung der Arbeiterklasse haben die Werktätigen das Kombinat VEB Chemische Werke Buna zu einem wichtigen Produktionsbetrieb für Plaste und Elaste entwickelt. Dabei konnte durch die Hilfe der Sowjetunion die Produktion des Kombinats beträchtlich gesteigert werden. Das Kombinat und Halle-Neustadt sind Beispiele dafür, wie unter sozialistischen Bedingungen durch die Chemie das Leben schöner und reicher wird. Die verbrecherische Ausnutzung der Chemie für Kriegszwecke, wie es zum Beispiel im Bunawerk Auschwitz-Monowitz geschah, ist unter den Bedingungen der Arbeiter- und Bauern-Macht für immer ausgeschlossen.

Die 27 000 Chemiarbeiter des Kombinats VEB Chemische Werke Buna erzeugen nahezu 800 Produkte und verfügen über eine lange Erfahrung in der chemischen Großproduktion. Dem Stammwerk Schkopau sind das Chemiewerk Greiz-Dölau, das Plasthilfsstoffe herstellt, und der VEB Orbitaplast angegliedert.

Das Produktionsprogramm des Kombinats ist den Erfordernissen des wissenschaftlich-technischen Fortschritts angepaßt und enthält neben verschiedenen Typen von Synthetikautschuk zahlreiche Plastwerkstoffe (Folien, Platten, Profile, Rohre), Textilhilfsmittel, Lackbindemittel, Lösungsmittel und Leime.

Plaste und Elaste aus Schkopau ergänzen oder ersetzen herkömmliche Werkstoffe, wie Holz, Glas und Metall, und ermöglichen effektive Lösungen von Aufgaben für die sozialistische Volkswirtschaft. Durch die zunehmende Bereitstellung moderner Werkstoffe schaffen die Arbeiter und Wissenschaftler der chemischen Industrie die Voraussetzungen für den fortschreitenden Prozeß der Chemisierung der Volkswirtschaft und

- ① Informieren Sie sich über den geschichtlichen und gesellschaftlichen Hintergrund der Naturkautschukgewinnung (Künne, Manfred: Gummi, Paul List Verlag, Leipzig 1968)!
- ② Wodurch unterscheidet sich das  $\epsilon$ -Kaprolaktam von anderen Ihnen bekannten Verbindungen mit ringförmigen Molekülen?
- ③ Nennen Sie weitere Beispiele für Hydrolysen!

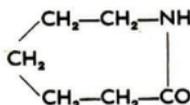
tragen zur weiteren Erhöhung des materiellen und kulturellen Lebensniveaus des Volkes bei. In den nächsten Jahren ist vorgesehen, durch intensive Nutzung der vorhandenen Anlagen für die Herstellung von Kalziumkarbid die Bereitstellung von Rohstoffen für die Steigerung der Produktion von Plast- und Elastwerkstoffen zu sichern. Etwa 40 Prozent der Gesamtproduktion des Kombinati werden in ungefähr 50 Länder exportiert. Im Rahmen der sozialistischen ökonomischen Integration der sozialistischen Staaten hat das Kombinat VEB Chemische Werke Buna bedeutende Aufgaben bei der Entwicklung neuer Plast- und Elasttypen und neuer technologischer Verfahren zu erfüllen.

## Polyamide

37

### Struktur der Moleküle von $\epsilon$ -Kaprolaktam

Polyamide werden in der Deutschen Demokratischen Republik vorwiegend aus  $\epsilon$ -Kaprolaktam hergestellt. Das  $\epsilon$ -Kaprolaktammolekül hat ringförmige Struktur:



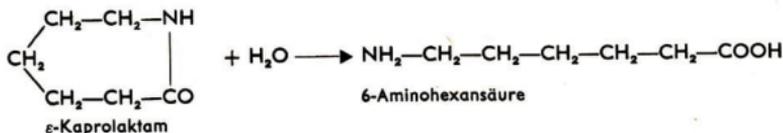
Die großtechnische Herstellung des  $\epsilon$ -Kaprolaktams erfolgt im Werkteil II des VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“.②

### Herstellung von Polyamiden aus $\epsilon$ -Kaprolaktam

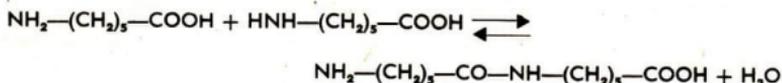
Die Herstellung von Polyamid aus  $\epsilon$ -Kaprolaktam ist eine besondere Art der Synthese makromolekularer Stoffe. Die Moleküle einer zyklischen Verbindung werden in lineare Moleküle umgewandelt. Anschließend erfolgt die Bildung der Makromoleküle.

Die Umwandlung des zyklischen  $\epsilon$ -Kaprolaktams in Polyamid verläuft in mehreren Reaktionen, die nebeneinander ablaufen:

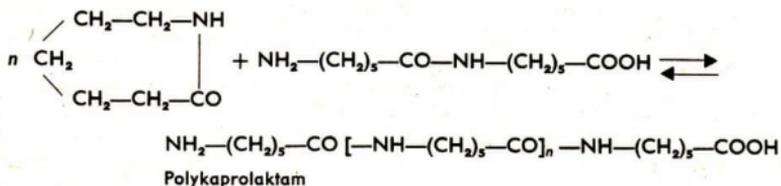
1. Öffnen des  $\epsilon$ -Kaprolaktamringes durch Reaktion mit Wasser: ③



2. Kondensation von 6-Aminohexansäuremolekülen unter Abspaltung von Wassermolekülen:



3. Addition von  $\epsilon$ -Kaprolaktammolekülen an die endständige Aminogruppe:



Die Makromoleküle des Polykaprolaktams sind durch die Peptidbindung  $-\text{CO}-\text{NH}-$  gekennzeichnet. Sie enthalten zwei verschiedene endständige funktionelle Gruppen, sind linear aufgebaut, nicht vernetzt und bestehen aus jeweils 100 ... 150 Molekülresten im Makromolekül. Polykaprolaktam erfüllt somit wesentliche Voraussetzungen zur Chemiefaserstoffherzeugung. Die Umwandlung des  $\epsilon$ -Kaprolaktams in Polykaprolaktam ist eine Reaktion, deren Gleichgewichtslage stark von der Temperatur beeinflusst wird. Bei 280 °C beträgt zum Beispiel der nicht umgesetzte Anteil an  $\epsilon$ -Kaprolaktam 12 ... 14 M%.

① ②

Die Herstellung des Polykaprolaktams erfolgt bei 200 ... 280 °C. Das entstandene hochmolekulare Polyamid wird zu kleinen Schnitzeln zerhackt und zu Formteilen und Werkstücken weiterverarbeitet. Die Hauptmenge des Polyamids ist Ausgangsstoff für die Herstellung von Chemiefaserstoffen.

### Weiterverarbeitung des Polykaprolaktams zu Chemiefaserstoffen

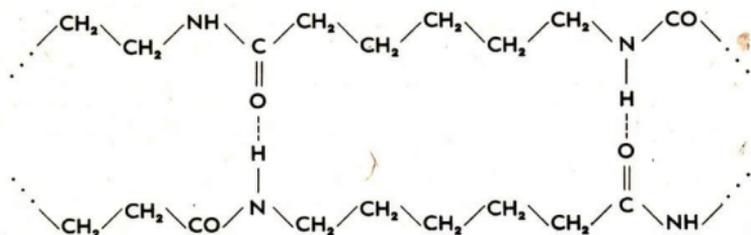
31  
▼

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

Polykaprolaktam bildet bei 280 °C eine zähflüssige Masse, aus der sich Fäden ziehen lassen (Experiment 31). In der Technik wird beim Schmelzspinnverfahren geschmolzenes Polykaprolaktam durch Spinndüsen gezogen, wobei Polyamidfäden entstehen. Die Polyamidfäden sind in der Textilindustrie noch nicht einsetzbar, weil sie eine zu geringe Festigkeit und eine zu große Dehnbarkeit aufweisen. Sie müssen deshalb noch auf die vier- bis fünffache Länge verstreckt werden. Beim Verstrecken tritt eine Lageveränderung der zickzackförmigen Makromoleküle ein. Sie werden parallel zur Faserachse orientiert. Die NH- und CO-Gruppen verschiedener Makromoleküle gelangen in Nachbarstellung. Es kommt zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen NH- und CO-Gruppen. Diese Bindungen sind in den Formelausschnitten durch kurze Striche dargestellt.

③

- ① Erläutern Sie den Begriff des chemischen Gleichgewichts! Welche typischen Reaktionen kennen Sie, bei denen sich ein chemisches Gleichgewicht einstellt?
- ② Welche synthetischen makromolekularen Stoffe sind zur Herstellung von Chemiefaserstoffen ungeeignet?
- ③ Wie läßt sich die Ausbildung von Nebervalenzen zwischen CO- und NH-Gruppen erklären?
- ④ Geben Sie an, wofür die einzelnen vollsynthetischen Faserstoffe vorrangig eingesetzt werden!



Ausschnitt aus der Struktur gestreckter Fadenmoleküle

### Vollsynthetische und halbsynthetische Chemiefaserstoffe

Neben Chemiefaserstoffen auf der Basis von Polyamid werden in der Deutschen Demokratischen Republik noch vollsynthetische Faserstoffe auf der Basis von Polyester (Grisuten), Polyakrylnitril (Wolpryla) und von chloriertem Polyvinylchlorid (Piviacid) erzeugt (Übersicht 10). ④

Übersicht 10 Überblick über Chemiefaserstoffe und Abkürzungen der Textilindustrie

Art des Faserstoffs	Zusammensetzung Abkürzung der Textilindustrie	Handels- name
Halbsynthetische Faserstoffe	Zellulose regeneratfaserstoffe (Viskosekunstseide – VIS, VIF) (Kupferkunstseide – KUS)	Viseta Vistra Wilana
	Zelluloseesterfaserstoffe (Azetatseide – AZS)	
Vollsynthetische Faserstoffe (SYS, SYF)	Polyvinylchloridfaserstoffe (PVCF)	Piviacid
	Polyakrylnitrilfaserstoffe (PVYF)	Wolpryla
	Polyesterfaserstoffe (PES, PEF)	Grisuten
	Polyamidfaserstoffe (PAS, PAF)	Dederon
Glasfaserstoffe (GLS, GLF)	Silikatfaserstoffe	

Die vollsynthetischen Chemiefaserstoffe haben bestimmte Eigenschaften, die im gleichen Maße von halbsynthetischen Faserstoffen auf Zellulosebasis und Naturfaserstoffen (Übersicht 11) nicht erreicht werden. Sie sind zerreiß- und scheuerfest, wasserunempfindlich, elastisch sowie mottenecht. Weitere Vorteile sind ihre Fäulnis- und Chemikalienbeständigkeit und Knitterarmut. Bei einigen vollsynthetischen Chemiefaserstoffen wirkt sich die geringe Wärmefestigkeit auf Grund der niedrigen Schmelztemperatur nachteilig aus. Das Bügeln von Dederon muß zum Beispiel unterhalb von 100 °C erfolgen.

①

Übersicht 11 Überblick über Naturfaserstoffe und Abkürzungen der Textilindustrie

	Mineralfaserstoffe (Mf)	Pflanzenfaserstoffe (Pf)	Tierfaserstoffe (Tf)
Bestandteile	Silikate	Zellulose	Eiweiß
Beispiel	Asbest (As)	Baumwolle (Bw)	Wolle (Wo)

Die Ausgangsstoffe für vollsynthetische Chemiefaserstoffe werden zum Beispiel durch Polymerisation oder Polykondensation aus einfach gebauten Substanzen hergestellt. Dagegen ist zur Erzeugung halbsynthetischer Chemiefaserstoffe ein physikalischer Aufschluß mit anschließender chemischer Umwandlung der natürlichen makromolekularen Substanz erforderlich. ② ③

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

## Entwicklung der Produktion von Plasten, Elasten und Chemiefaserstoffen in der Deutschen Demokratischen Republik

38

Die Sozialistische Einheitspartei Deutschlands und die Regierung der Deutschen Demokratischen Republik haben schon immer der Entwicklung der chemischen Industrie große Aufmerksamkeit geschenkt. Das wurde durch die Beschlüsse des IX. Parteitag der Sozialistischen Einheitspartei Deutschlands im Jahre 1976 erneut bestätigt.

Die weitere Entwicklung der Produktion von Plasten, Elasten und Chemiefaserstoffen in der Deutschen Demokratischen Republik steht unmittelbar im Zusammenhang mit den Aufgaben der stabilen und dynamischen Entwicklung der Volkswirtschaft in den nächsten Jahren, insbesondere mit der Intensivierung der gesellschaftlichen Produktion.

Zur sozialistischen Intensivierung gehören

die produktive Nutzung und Erhöhung der Leistungsfähigkeit der vorhandenen Grundfonds und die rationelle Ausnutzung der Produktionsflächen und -räume vor allem durch Erweiterung der Mehrschichtarbeit;

die Modernisierung der vorhandenen Technik, die Mechanisierung und Teilautomatisierung der Produktionsprozesse und Verfahren sowie die Automatisierung ausgewählter volkswirtschaftlich bedeutsamer Vorhaben;

- 
- ① Erläutern Sie die chemische Struktur von halbsynthetischen Faserstoffen auf Zellulosebasis!
  - ② Warum ist die Schmelzbarkeit oder Löslichkeit makromolekularer Substanzen eine Voraussetzung zur Chemiefaserstoffproduktion?
  - ③ Begründen Sie an Beispielen, welche natürlichen und synthetischen hochmolekularen Stoffe strukturelle Voraussetzungen zur Chemiefaserstoffherzeugung haben!
  - ④ Geben Sie Beispiele für Werkstoffe an, die aus einheimischen Rohstoffen hergestellt werden!
  - ⑤ Welche Eigenschaften der Plaste werden genutzt, um die Qualität von Konsumgütern zu erhöhen?
  - ⑥ Welche Plaste eignen sich besonders als Verpackungswerkstoffe?
- 

die Konzentration auf solche Rationalisierungsaufgaben, die zu einer schnellen Erhöhung der Produktion, der Qualität und Gebrauchseigenschaften der Erzeugnisse, der Arbeitsproduktivität und Effektivität führen;

die Durchführung von Investitionen mit kürzesten Bauzeiten und möglichst geringem gesellschaftlichem Aufwand;

die rationelle Nutzung des gesellschaftlichen Arbeitsvermögens bei gleichzeitiger Verbesserung der Arbeits- und Lebensbedingungen.

In allen Bereichen der gesellschaftlichen Produktion ist die Sparsamkeit als Prinzip des sozialistischen Wirtschaftens zu verwirklichen. Dazu ist die Materialökonomie als eine entscheidende Quelle zur Erhöhung des Nationaleinkommens umfassend zu nutzen. Zur Erhöhung der Materialökonomie gehört die Bereitstellung von makromolekularen Werkstoffen sowie die Entwicklung von neuen Chemiefaserstoffen und Plasten, aber auch die Entwicklung von industriemäßigen Methoden der Aufbereitung und Wiederverwendung von Sekundärrohstoffen. Sekundärrohstoffe sind neben metallischem Schrott und Altpapier vor allem Alttextilien, Alt kautschuk und Thermoplastabfälle.

④ ⑤ ⑥

Durch den rationellen Einsatz von Chemieprodukten oder chemischen Verfahrenswesen in verschiedenen Bereichen der Volkswirtschaft wird die Rohstoffbasis der Volkswirtschaft gestärkt, die Versorgung der Bevölkerung mit industriellen Konsumgütern verbessert und der Export erhöht.

► **Die schnelle Entwicklung der Produktion von Plasten, Elasten und Chemiefaserstoffen trägt wesentlich zur weiteren Chemisierung der Volkswirtschaft bei.**

Die weitere Chemisierung der Volkswirtschaft wird vor allem durch den vorrangigen Einsatz von Plasten als Werkstoffe im Maschinenbau, in der Elektrotechnik und im Bauwesen fortgesetzt. Bei jedem neuartigen Einsatz von Plasten ist der ökonomische Nutzen nachzuweisen. Gleichzeitig mit der Entwicklung und Anwendung neuer Plastwerkstoffe sind auch neue Verarbeitungsmaschinen und Hilfsmittel für die Plastverarbeitung notwendig.

Zur Sicherung der Rohstoffbasis für die Produktion von Plasten, Elasten und Chemiefaserstoffen wird die Produktion von Äthen und anderen petrochemischen Grundstoffen in den nächsten Jahren wesentlich erweitert. Dazu stehen als Rohstoff für die chemische Industrie immer größere Mengen Erdöl zur Verfügung. Die Deutsche Demokratische Republik deckt gegenwärtig ihren Erdölbedarf zu 90% durch Importe aus der Sowjet-

union. In den nächsten Jahren ist durch den Bau einer zweiten Trasse der Erdölleitung „Freundschaft“ eine wesentliche Steigerung des Imports von sowjetischem Erdöl möglich. Als Rohstoff für die chemische Industrie wird künftig auch Erdgas aus eigenen Vorkommen und sowjetisches Erdgas eingesetzt. Das sowjetische Erdgas gelangt über die Erdgas-Tranitleitung „Nordlicht“ in die Deutsche Demokratische Republik und wird im VEB Düngemittelkombinat Piesteritz, im Kombinat VEB Leunawerke „Walter Ulbricht“ und im VEB Erdölverarbeitungskombinat Böhlen weiterverarbeitet. ①

Im VEB Erdölverarbeitungskombinat Böhlen wurden auf der Grundlage eines langfristigen Regierungsabkommens zwischen der DDR und der ČSSR große Produktionsanlagen für die Herstellung von Äthen aufgebaut. Zwischen Böhlen und Záluží in der ČSSR ist eine 138 km lange Rohrleitung in Betrieb, durch die Äthen gasförmig und bei normaler Temperatur geleitet wird. Durch Intensivierungsmaßnahmen soll in den nächsten Jahren die Produktion von Äthen im VEB Erdölverarbeitungskombinat Böhlen weiter ansteigen.

Während im Jahre 1965 fast die gesamte Produktion organischer Stoffe auf der Rohstoffgrundlage Kohle und Kalziumkarbid aufgebaut war, bestand die Rohstoffgrundlage im Jahre 1970 bereits zu mehr als einem Viertel und im Jahre 1975 zu mehr als der Hälfte aus Erdöl. Aber nicht nur die Schaffung neuer Produktionsanlagen für die Verarbeitung von Petrolchemikalien, sondern auch die intensive Nutzung der vorhandenen Anlagen für die Karbidproduktion sind Voraussetzungen für die Steigerung der Produktion von Plasten, Elasten und Chemiefaserstoffen. ② ③

Bereits in der Vergangenheit waren die Produktionserfolge bei der Herstellung von Plasten, Elasten und Chemiefaserstoffen in der Deutschen Demokratischen Republik beachtlich. Im Zeitraum von 1965 bis 1970 wurde die Produktion der chemischen Industrie insgesamt auf 145% gesteigert, die Erdölverarbeitung auf 200% und die Erzeugung von vollsynthetischen Chemiefaserstoffen sogar auf 250%. Die Produktion von Plasten erhöhte sich in diesen fünf Jahren auf 169%.

► **Die Produktionsergebnisse in der chemischen Industrie der Deutschen Demokratischen Republik sind ein Beispiel für die schöpferischen Leistungen der Arbeiterklasse in Zusammenarbeit mit der Intelligenz und den anderen Werktätigen beim Aufbau der entwickelten sozialistischen Gesellschaft.**

In der Direktive des IX. Parteitagess zum Fünfjahrplan 1976 bis 1980 sind wichtige Festlegungen zur Produktion von Plasten, Elasten und Chemiefaserstoffen enthalten.

④ ⑤ ⑥

Bei Plastwerkstoffen wird durch Intensivierung und den Bau neuer Produktionsanlagen eine Produktionssteigerung auf 910 ... 930 kt jährlich bis zum Jahre 1980 erreicht. Eine besonders hohe Steigerung der Produktion ist bei Hochdruck- und Niederdruckpolyäthylen sowie bei Polyurethanen vorgesehen. Polyurethane gehören zu den synthetischen makromolekularen Stoffen, deren Grundmoleküle ähnlich wie die Moleküle der Polyamide durch Peptidbindungen verbunden sind. Sie können sowohl zu Plasten und Elasten als auch zu Chemiefaserstoffen verarbeitet werden. Lacke, Metallkleber, Schaumstoffe, Bänder, Schläuche, Reifen und Bauelemente für Meßgeräte und Apparaturen können Erzeugnisse aus Polyurethanen sein. ⑦

Die Produktion von Elasten ist insbesondere die Rohstoffgrundlage für die Reifenindustrie. Bis 1980 sind durch Intensivierungsmaßnahmen Produktionssteigerungen und wesentliche Qualitätsverbesserungen vorgesehen.

- ① Wie hat sich die Erdölverarbeitung in der Deutschen Demokratischen Republik von 1971 bis 1975 erhöht?
- ② Weshalb ist die energieintensive Produktion von Kalziumkarbid für die Volkswirtschaft der Deutschen Demokratischen Republik unentbehrlich?
- ③ Welche Unterschiede bestehen zwischen der Äthenproduktion auf der Grundlage von Erdöl und von Kalziumkarbid?
- ④ Stellen Sie die Produktion von wichtigen Plasten und Chemiefaserstoffen in den Jahren 1971 bis 1975 in der Deutschen Demokratischen Republik in Form von Übersichten zusammen! (↗ Statistisches Jahrbuch der Deutschen Demokratischen Republik)
- ⑤ Ermitteln Sie die Produktion von  $\epsilon$ -Kaprolaktam, Plasten, synthetischem Kautschuk und Chemiefaserstoffen in der Deutschen Demokratischen Republik in den Jahren 1960 bis 1975, und stellen Sie das Produktionswachstum grafisch dar! (↗ Statistisches Jahrbuch der Deutschen Demokratischen Republik)
- ⑥ Vergleichen Sie das Wachstum der Produktion von Plasten und Chemiefaserstoffen in der Deutschen Demokratischen Republik in den Jahren von 1960 bis 1975 mit der Steigerung der Produktion in den Jahren 1976 bis 1980!
- ⑦ Welche Vorzüge haben Polyesterfaserstoffe gegenüber anderen Chemiefaserstoffen?
- ⑧ Vergleichen Sie die Produktion von Chemiefaserstoffen innerhalb der Mitgliedsländer des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe in den letzten Jahren! (↗ Statistisches Jahrbuch der Deutschen Demokratischen Republik)

Zur Herstellung von pflegeleichten, hygienisch einwandfreien Textilerzeugnissen mit guten Trageeigenschaften sind günstige Mischungen zwischen vollsynthetischen Chemiefaserstoffen, Baumwolle, Wolle und Zellwolle notwendig. Deshalb wird auch die Produktion von Zellulosefaserstoffen in vollem Umfang weitergeführt. Die Produktion von synthetischen Faserstoffen steigt 1975 bis 1980 von 113 kt auf 135 ... 140 kt an. Der Produktionszuwachs wird vor allem durch Intensivierungsmaßnahmen der Betriebe Schwarza, Premnitz und Guben des VEB Chemiefaserkombinates Schwarza erreicht.

► **Die Rohstoffgrundlage für die Textil- und Bekleidungsindustrie in der Deutschen Demokratischen Republik wird durch die Erhöhung des Anteils der vollsynthetischen Chemiefaserstoffe wesentlich verbessert.**

Die Produktion von Plasten, Elasten und Chemiefaserstoffen in der Deutschen Demokratischen Republik wird durch eine enge Kooperation in Wissenschaft, Technik und Produktion mit der Sowjetunion und den anderen sozialistischen Staaten erweitert. Die Abkommen zwischen den Regierungen der sozialistischen Staaten sichern, daß auf besonders wichtigen Gebieten der wissenschaftlich-technische Höchststand erreicht wird und die wissenschaftlichen Ergebnisse planmäßig zum gegenseitigen Nutzen wirksam werden. ⑧

Die Produktion von Plasten verdoppelt sich im Weltmaßstab jeweils in einem Zeitraum von etwa fünf Jahren. Die sozialistischen Staaten unternehmen große Anstrengungen, um die Produktion von Plasten, Elasten und Chemiefaserstoffen weiterzuentwickeln.

Die Industrieproduktion der Mitgliedsländer des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe erhöhte sich im Verlaufe der zwanzigjährigen wirtschaftlichen Zusammenarbeit von

1950 bis 1970 auf das 6,8fache. Auf der Grundlage der internationalen sozialistischen Arbeitsteilung wurde das Komplexprogramm für die weitere Vertiefung und Vervollkommnung der Zusammenarbeit und Entwicklung der sozialistischen ökonomischen Integration der Mitgliedsländer des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe vereinbart, das in den nächsten Jahren schrittweise verwirklicht wird.

► **Das stabile Wachstum der sozialistischen Volkswirtschaft wird durch eine immer enger werdende wirtschaftliche und wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit mit der Sowjetunion und den anderen Mitgliedsländern des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe gesichert.**

Auf der Grundlage des Vertrages über Freundschaft, Zusammenarbeit und gegenseitigen Beistand zwischen der Deutschen Demokratischen Republik und der Sowjetunion vom 7. Oktober 1975 wird die allseitige wirtschaftliche und wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit zum gegenseitigen Vorteil gefestigt und erweitert. Mit der Sowjetunion und den anderen Mitgliedsländern des Rates für Gegenseitige Wirtschaftshilfe ist die weitere Entwicklung der wichtigsten Zweige der Wirtschaft sowie der Wissenschaft und Technik auf der Grundlage von langfristigen Zielprogrammen abgestimmt.

## Wiederholung und Übung

39

1. Erklären Sie die Begriffe Plaste, Elaste und Chemiefaserstoffe!
2. Wie verläuft die Bildung von Phenol-Methanal-Kondensationsprodukten?
3. Welcher Zusammenhang besteht zwischen der Struktur der Makromoleküle in Phenoplasten und ihren Eigenschaften?
4. In welcher Weise verändern Füllstoffe die Eigenschaften von Phenoplastzeugnissen?
5. Wie kann nachgewiesen werden, daß es sich bei einem Plasterzeugnis vermutlich um PVC handelt?
6. Wie können die Eigenschaften von PVC dem Verwendungszweck angepaßt werden?
7. Beschreiben Sie die Reaktionen bei der Umwandlung des  $\epsilon$ -Kapolaktams in Polyamid!
8. Welche Forderungen müssen makromolekulare Stoffe erfüllen, die zur Chemiefaserherzeugung herangezogen werden?
9. Begründen Sie die Chemisierung der Volkswirtschaft der Deutschen Demokratischen Republik am Beispiel der Produktion von Plasten und Chemiefaserstoffen!
10. Vergleichen Sie die synthetischen und natürlichen makromolekularen Stoffe im Hinblick auf den Zusammenhang von Struktur und Eigenschaften!
11. Begründen Sie, daß die Eigenschaften makromolekularer Stoffe auch von der Molekülgröße und Molekülform abhängig sind!
12. Vergleichen Sie die physikalischen Eigenschaften von Plasten, Elasten und Chemiefaserstoffen!

# Register

## A

- Absorptionsspektroskopie 53
- Alkanmoleküle 20
  - Bindungsverhältnisse 20
- Aminosäuren 69
  - Eigenschaften 70
  - Struktur und Namen 69
- Amylase 63
- Amylopektin 61
- Amylose 61
- Äthen 32
  - Addition mit Brom 32
  - radikalische Polymerisation 89
- Äthenmolekül 29
  - Bindungsverhältnisse 29
  - polarer Zustand 32
  - radikalischer Zustand 32
- Äthinmolekül 33
  - Bindungsverhältnisse 33
- Atombindung 17 ... 38
  - Kohlenstoff-Halogen-Bindung 27
  - Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung 24
  - Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung 31
  - Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung 34
  - $\pi$ -Bindung 30
  - polare Atombindung 26
  - $\sigma$ -Bindung 18
  - Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung 24
- Atome 7
  - angeregter Zustand 8
  - Bestandteile 7
  - Grundzustand 8
- Atommasse 7
  - absolute Atommasse 7
  - relative Atommasse 7

- Atommodell 7 ... 16
  - Kern-Hülle-Modell 8
  - Orbitalmodell 9
  - quantenmechanisches Atommodell 9
- Außenelektronen 7

## B

- Beilsteinprobe 40
- Benzol 36
  - Substitution mit Brom 36
- Benzolmolekül 34
  - aromatischer Bindungszustand 34
  - $\pi$ -Elektronensextett 34
  - polare Grenzstrukturen 37
- Bindungsenergie 18 28 29
- Bindungswinkel 23
- Biuretreaktion 78
- Bohr, Niels 8
- de Broglie, Louis 8
- Butadien-(1,3) 95
- Butadienmolekül 95
  - Bindungsverhältnisse 95

## C

- Chemiefaserstoffe 66 80
  - halbsynthetische Chemiefaserstoffe 103
  - vollsynthetische Chemiefaserstoffe 103
- Chemisierung der Volkswirtschaft 105
- Chlor 40
  - Nachweis 40
- Chloratom 18
  - Bindungsorbital 25
  - Elektronenkonfiguration 18

## Chlormolekül 18

- Bindungsverhältnisse 18
- ## Chlorwasserstoffmolekül 25
- Bindungsverhältnisse 25
  - Dipol 26

## D

- Dederon 103
- Denaturierung 77
- Dipol 26
- Disaccharide 57

## E

- EiweiÙe 69 ... 78
- EiweiÙstrukturen 74
  - Primärstruktur 74
  - Sekundärstruktur 74
  - Tertiärstruktur 74
- Elektronen 7
  - Aufenthaltswahrscheinlichkeit 9
  - d-Elektronen 12
  - Energieinhalt 7
  - Elektronenkonfiguration 14
  - Elektronenschalen 12
  - f-Elektronen 12
  - p-Elektronen 12
  - radiale Wahrscheinlichkeitsdichte 10
  - s-Elektronen 12
- Elementaranalyse 39
  - qualitative Elementaranalyse 39
  - quantitative Elementaranalyse 42
- Energieniveau 7 14
- Energieniveauschema 14

## F

- Faserstoffe 103
  - Chemiefaserstoffe 103
  - Naturfaserstoffe 103
- Fischer, Emil 72

## G

- Glukose 57
  - $\alpha$ -Glukose 58
  - $\beta$ -Glukose 58
- Glukosemolekül 57
  - Kettenform 57
  - Ringform 57
- Glutaminsäure 69
- Glykol 85
- Gummi 98

## H

- Halogenalkanmoleküle 27
  - Bindungsverhältnisse 27
- Heisenberg, Werner 8
- Hybridisierung 20

## I

- Initiatoren 89

## J

- Jordan, Pascal 9

## K

- Kautschuk 95
  - Naturkautschuk 99
  - Synthetikautschuk 99
- $\epsilon$ -Kaprolaktam 101
- Kohlenhydrate 57 ... 68
- Kohlenstoff 39
  - Nachweis 39
  - quantitative Bestimmung 43
- Kohlenstoffatom 20
  - angeregter Zustand 21
  - digonaler Zustand 33
  - freie Drehbarkeit 24
  - Grundzustand 20
  - hybridisierter Zustand 29
  - tetraedrischer Zustand 22
  - trigonaler Zustand 29

Kombinat VEB Chemische Werke Buna  
95 100  
Kondensation 85

## L

Latex 98  
Liebig, Justus von 42

## M

makromolekulare Stoffe 57  
– natürliche makromolekulare Stoffe 57  
– synthetische makromolekulare Stoffe 57  
Maltose 60  
Massenzahl 7  
Masseprozent 42  
Methanal 81  
Methanmolekül 22  
– Bindungsverhältnisse 22  
– Symmetrieachsen 22  
Meyer, Viktor 45  
Mikrokristalle 64  
Modellvorstellungen 8  
molare Masse 45  
Monochloräthen 92  
Monosaccharide 57

## N

Neutronen 7  
Nomogramm 44 46

## O

Orbitale 11  
– Atomorbitale 17  
– Bindungsorbitale 23  
– *d*-Orbitale 12  
– *f*-Orbitale 12  
– Molekülorbitale 17  
– Hybridorbitale 21  
– Orbitalbesetzung 14  
– *p*-Orbitale 12  
– *s*-Orbitale 12

## P

Pauling, Linus 74  
Phenol 81  
Phenoplaste 81  
Plaste, Elaste und Chemiefaserstoffe  
79 ... 108  
– Entwicklung der Produktion 104  
Polyamide 101  
Polyäthylen 98  
Polybutadien 98  
Polyester 84  
Polykaprolaktam 102  
Polykondensation 82  
– von Glykol mit Terephthalsäure 85  
– von Phenol mit Methanal 82  
Polymerisation 89  
– von Äthen 89  
– von Butadien-(1.3) 97  
– von Monochloräthen 92  
Polymerisationsgrad 90  
Polypeptide 69 71  
– Abbau 72  
– Struktur 71  
– Synthesen 72  
Polysaccharide 57  
Polyvinylchlorid 92  
Polyurethane 106  
Proteine 69 74  
– Eigenschaften 77  
– Nachweis 77  
– Struktur 74  
Proteide 69  
Protonen 7  
PVC 93  
– Hart-PVC 93  
– Weich-PVC 93

## R

Radikale 25  
Rutherford, Ernest 8

**S**

- Sauerstoffatom 26
  - Grundzustand 26
  - hybridisierter Zustand 26
- Schrödinger, Erwin 9
- Schwefel 41
  - Nachweis 41
- Stärke 61
  - Amylopektin 61
  - Amylose 61
  - Eigenschaften 62
  - Struktur 61
- Stickstoff 40
  - Nachweis 40
- Strukturaufklärung 48
  - chemische Methoden 48
  - physikalische Methoden 52
- Strukturformel, Ermittlung der 48 ... 56
- Summenformel, Ermittlung der 39 ... 48

**T**

- Terephthalsäure 85
- Tetraeder 22

**U**

- Unbestimmtheitsbeziehung, Heisenberg-  
sche 9

**V**

- Valin 69
- VEB Chemiekombinat Bitterfeld 95
- VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“ 84

- VEB Orbitaplast 100
- VEB Plasta Kunstharz- und Preßmasse-  
fabrik Erkner 84
- VEB Plasta Kunstharz- und Preßmasse-  
fabrik Espenhain 84
- Verhältnisformel 47
- Vinylchlorid 92
- Viskose 65
- Vulkanisation 98

**W**

- Wassermolekül 26
  - Bindungsverhältnisse 26
  - Bindungswinkel 27
- Wasserstoff 39
  - Nachweis 39
  - quantitative Bestimmung 42
- Wasserstoffatom 10
  - angeregter Zustand 10
  - Grundzustand 10
- Wasserstoffbrückenbindungen 65
- Wasserstoffmolekül 17
  - Bindungsverhältnisse 17

**X**

- Xanthoproteinreaktion 78

**Z**

- Zellulose 64
  - Eigenschaften 65
  - Struktur 64
  - Zelluloseester 66
- Zucker 57
- Zwitter-Ion 70

**Abbildungsnachweis**

Volker Ettelt (Innentitelbild), VEB Carl Zeiss Jena (Abb. 34 und 35)

# Periodensystem der E

Periode	I.		II.		III.		IV.		Hauptgruppe
	Hauptgruppe	Nebengruppe	Hauptgruppe	Nebengruppe	Hauptgruppe	Nebengruppe	Hauptgruppe	Nebengruppe	
1	1, 1,008 2,1 Wasserstoff <b>H</b>								
2	3, 6,94 1,0 Lithium <b>Li</b>	4, 9,01 1,5 Beryllium <b>Be</b>	5, 10,81 2,0 Bor <b>B</b>		6, 12,01 2,5 Kohlenstoff <b>C</b>		7, 14,01 3,0 Stickstoff <b>N</b>		
3	11, 22,989 0,9 Natrium <b>Na</b>	12, 24,31 1,2 Magnesium <b>Mg</b>	13, 26,98 1,5 Aluminium <b>Al</b>		14, 28,09 1,8 Silizium <b>Si</b>		15, 30,97 2,1 Phosphor <b>P</b>		
4	19, 39,10 0,8 Kalium <b>K</b>	20, 40,08 1,0 Kalzium <b>Ca</b>		21, 44,96 1,3 Skandium <b>Sc</b>		22, 47,90 1,5 Titan <b>Ti</b>			
		29, 63,54 1,9 Kupfer <b>Cu</b>	30, 65,37 1,6 Zink <b>Zn</b>	31, 69,72 1,6 Gallium <b>Ga</b>		32, 72,59 1,8 Germanium <b>Ge</b>		33, 74,92 2,0 Arsen <b>As</b>	
5	37, 85,47 0,8 Rubidium <b>Rb</b>	38, 87,62 1,0 Strontium <b>Sr</b>		39, 88,91 1,3 Yttrium <b>Y</b>		40, 91,22 1,4 Zirkonium <b>Zr</b>			
		47, 107,87 1,9 Silber <b>Ag</b>	48, 112,40 1,7 Kadmium <b>Cd</b>	49, 114,82 1,7 Indium <b>In</b>		50, 118,69 1,8 Zinn <b>Sn</b>		51, 121,75 1,9 Antimon <b>Sb</b>	
6	55, 132,91 0,7 Zäsium <b>Cs</b>	56, 137,34 0,9 Barium <b>Ba</b>		57* 138,91 1,1 Lanthan <b>La</b>		72, 178,49 1,3 Hafnium <b>Hf</b>			
		79, 196,97 2,4 Gold <b>Au</b>	80, 200,59 1,9 Quecksilber <b>Hg</b>	81, 204,37 1,8 Thallium <b>Tl</b>		82, 207,19 1,8 Blei <b>Pb</b>		83, 208,98 1,9 Wismut <b>Bi</b>	
7	87 [223] 0,7 Franzium <b>Fr</b>	88 [226] 0,9 Radium <b>Ra</b>		89** [227] 1,1 Aktinium <b>Ac</b>		104 [260] Kur- tschatowium <b>(Ku)</b>			

## Schlüssel

Charakter der Oxide:

- basisch
- amphoter
- sauer
- Edelgase

Elektronen-negativität

Farbe

relative Atommasse

Ordnungszahl

Name

Symbol

6

7

**7** 14,007  
3,0  
Stickstoff  
**N**

## \* Lanthanide

58, 140,12 1,1 Zer <b>Ce</b>	59, 140,91 1,1 Proseodym <b>Pr</b>	60, 144,24 1,2 Neodym <b>Nd</b>	61 [147] Promethium <b>Pm</b>	62, 150,35 1,2 Samarium <b>Sm</b>
---------------------------------------	---	--	-------------------------------------	--

## \*\* Aktinide

90, 232,04 1,3 Thorium <b>Th</b>	91 [231] 1,5 Protaktinium <b>Pa</b>	92, 238,03 1,7 Uran <b>U</b>	93 [237] 1,3 Neptunium <b>Np</b>	94 [242] 1,3 Plutonium <b>Pu</b>
---	--	---------------------------------------	---	---

# emente

VIII.

Hauptgruppe Nebengruppe

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

<b>63</b> 151,96 1,1 <b>Eu</b> Europium	<b>64</b> 157,25 1,2 <b>Gd</b> Gadolinium	<b>65</b> 158,92 1,2 <b>Tb</b> Terbium	<b>66</b> 162,50 1,2 <b>Dy</b> Dysprosium	<b>67</b> 164,93 1,2 <b>Ho</b> Holmium	<b>68</b> 167,26 1,2 <b>Er</b> Erbium	<b>69</b> 168,93 1,2 <b>Tm</b> Thulium	<b>70</b> 173,04 1,1 <b>Yb</b> Ytterbium	<b>71</b> 174,97 1,2 <b>Lu</b> Lutetium
--	--	---	--	---	--	---	---	--

<b>95</b> [243] <b>Am</b> Americium	<b>96</b> [247] <b>Cm</b> Kurium	<b>97</b> [247] <b>Bk</b> Berkelium	<b>98</b> [251] <b>Cf</b> Kalifornium	<b>99</b> [254] <b>Es</b> Einsteinium	<b>100</b> [253] <b>Fm</b> Fermium	<b>101</b> [256] <b>Md</b> Mendelevium	<b>102</b> [254] <b>(No)</b> Nobelium	<b>103</b> [257] <b>Lr</b> Lawrencium
---	--	---	---	---	--	--	---	---

Kurzwort: 03 11 52 Lehrb. Chemie KI 11  
Schulpreis DDR: 2,10