**Vorlesung**

# Allgemeine, Anorganische und Organische Chemie für Biologen und Humanbiologen

**WS 2010/2011**

**2. Auflage**

**Prof. Dr. A. Greiner**

## Empfehlung für Lehrbücher:

**Chemie für Biologen von H. Follmann, W. Grahn, Teubner Studienbücher**

**Chemie für Biologen von H. P. Latscha, U. Kazmaier, Springer**

**Chemie für Mediziner von A. Zeeck u. a., Urban & Fischer**

**www.chemie.uni-marburg.de/akgreiner/teaching**

**Das Skript ist nur für den persönlichen Gebrauch bestimmt.**

**Vollständige oder auszugsweise Vervielfältigung ist nicht gestattet.**

# Vorwort zum Skript der Vorlesung „Anorganische und Organische Chemie für Biologen und Humanbiologen“

Das vorliegende Skript für die Vorlesung AC und OC für Biologen und Humanbiologen entstand begleitend zur genannten Vorlesung in Zusammenarbeit von Priv.-Doz. Dr. S. Agarwal und Prof. Dr. A. Greiner und Frau E. Schmidt. Das Manuskript schließt noch Teile der Vorlesung mit ein, die im SS 2008 im Rahmen des Praktikums-begleitenden Seminars gehalten wurden (inkl. Allgemeiner Chemie). Wesentliche Grundlage der Vorlesung und damit auch des Skriptes war das Buch von A. Zeeck, S. Grond, I. Papastavrou, S. C. Zeeck „Chemie für Mediziner“, 6. Auflage.

Da das Skript erstmals zusammengestellt wurde, ist es nicht ausgeschlossen, dass sich trotz sorgfältiger Durchsicht noch Fehler im Manuskript verbergen. Für Hinweise sind wir dankbar.

Das Skript ist nur für den persönlichen Gebrauch der Studierenden der Biologie und Humanbiologie vorgesehen und darf nicht in irgendeiner Art und Weise vervielfältigt oder veröffentlicht werden.

Rückfragen und Hinweise für Korrekturen bitte an Prof. Dr. A. Greiner.

gez. Prof. Dr. Andreas Greiner

P.S. Das Skript wird ergänzt durch die Übungen von Privatdozentin Dr. Seema Agarwal.

## Allgemeine Chemie

Einführung:

Atomaufbau
Elektronenhülle
Periodensystem
Chemische Bindung
Schreibweise von Molekülen
Bindungen am Kohlenstoff
Hybridisierung

Erscheinungsform der Materie
Heterogene Gleichgewichte
Chemische Reaktionen
Salzlösungen
Säuren und Basen
Oxidation und Reduktion

## Anorganische Chemie

Hauptgruppenelemente
Nebengruppenelemente

## Organische Chemie

Kohlenwasserstoffe:
Alkane
Cycloalkane
Alkene
Alkine
Aromaten

Einfach funktionelle Gruppen u. deren Reaktionen:
Alkanole, Phenole, Ether, Thiole
Thioether
Amide
Aldehyde und Ketone, Acetale
Chinone
Carbonsäuren, Carbonsäureester

Stereochemie:
Carbonsäuren, Carbonsäurechloride,
Carbonsäureanhydride, Carbonsäureester
Isocycyanate

Spezielle Stoffklassen:

Fette, Fettsäuren

Aminosäure, Peptide, Kohlenhydrate

Heterocyclen, Alkaloide, Biopolymere

# Allgemeine Chemie

Definition Chemie:

Chemie ist eine Naturwissenschaft, die sich mit der Zusammensetzung, Charakterisierung und Umwandlung von Materie beschäftigt. Materie ist alles, was Raum einnimmt und Masse besitzt.

Chemische Elemente:

Die chemischen Elemente sind Grundstoffe, die mit chemischen Methoden nicht weiter zerlegt werden können.

Unterteilung der chemischen Elemente in:

- Metalle (z. B. Eisen (Fe), Aluminium (Al)),
- Halbmetalle (z. B. Arsen (As), Antimon (Sb)) und
- Nichtmetalle (z. B. Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Schwefel (S)).

117 derzeit bekannte chemische Elemente:

20 Nichtmetalle, 7 Halbmetalle, der Rest sind Metalle.

Bei 20 °C sind:

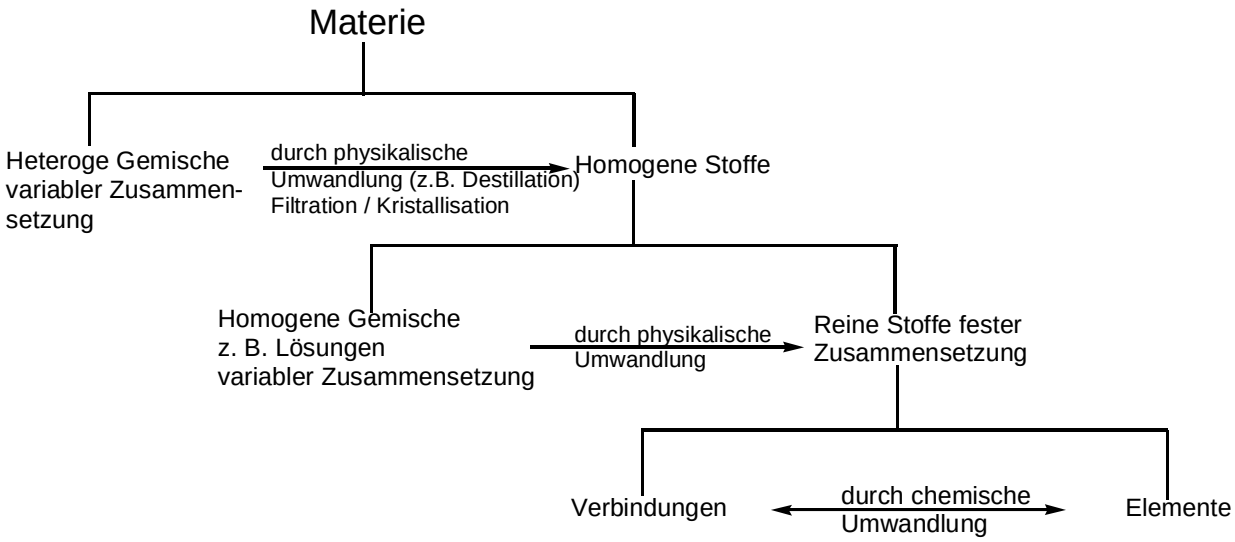
11 Elemente gasförmig (z. B. Chlor (Cl), Sauerstoff (O), Stickstoff (N))

2 Elemente flüssig (Quecksilber ($H_3$), Brom (Br))

79 Elemente sind fest.

Die chemischen Elemente werden mit lateinischen Namen gekennzeichnet und mit entsprechenden Abkürzungen versehen, z. B. Gold = Aurum (Au), Sauerstoff = Oxygenium (O).

Einteilung der Materie:




Chemische Grundgesetze:

*Das Gesetz von der Erhaltung der Masse (Lavosier, 1785).* Bei einer chemischen Reaktion ist die Masse der Produkte gleich der Masse der Ausgangsstoffe (Edukte).

*Das Gesetz der konstanten Proportionen (Proust, 1794).* Chemische Elemente vereinigen sich in einem konstanten Masseverhältnis.

*Das Gesetz der multiplen Proportionen (Dalton, 1803).* Das Gesetz der multiplen Proportionen sagt aus, dass die Massenverhältnisse von 2 Elementen, die sich zu verschiedenen chemischen Substanzen vereinigen, zueinander im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen stehen.

*Das Gesetz der chemischen Volumen (Gay-Lussac, 1808).* Das Volumenverhältnis gasförmiger aus einer chemischen Reaktion beteiligten Stoffe lässt sich bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck durch einfache ganze Zahlen wiedergeben.

*Das Avogadrosche Gesetz (Avogadro 1811).* Gleiche Volumen idealer Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Teilchen.

Atomaufbau

Atome bestehen aus einem Kern und der Elektronenhülle

- Durchmesser eines Atoms = $10^{-10}$m (= 1 Å = 0,1 nm = 100 pm; 1 μm = 0,001 mm)
- $10^{8}$ Atome entsprechen ca. 1 cm Länge
- Durchmesser eines Atomkerns = $10^{-15}$ m (= 1 fm (Femtometer))

Tab. 1: Größen und Abstände in Mikro- und Makrokosmos (in Metern)

| | | |
|---|---|---|
| Atom | Durchmesser | $10^{-10}$ |
| Hämoglobin | Ausdehnung | $10^{-8}$ |
| Zellkern | Durchmesser | $10^{-6}$ |
| Erythrozyten | Durchmesser | $10^{-5}$ |
| Mensch | Größe | 1,7 |
| Erde | Durchmesser | $10^{7}$ |
| Sonne | Durchmesser | $10^{9}$ |
| Erde – Sonne | Abstand | $10^{11}$ |
| Weltall | Ausdehnung | $10^{25}$ |

Der Atomkern besteht aus Protonen und Neutronen. Er wird von der Elektronenhülle umgeben.

Protonen und Neutronen haben etwa die gleiche Masse, Elektronen 1/2000 der Masse eines Protons.

Tab. 2: Ladung und Masse der drei wichtigsten Elementarteilchen

| Name | Symbol | Relative Ladung | Rel. Masse | Absolute Masse (in g) |
|---|---|---|---|---|
| Proton | p | +1 | 1,0073 | $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ |
| Neutron | N | 0 | 1,0087 | $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ |
| Elektron | $e^{\ominus}$ | -1 | $5 \cdot 10^{-4}$ | $9{,}11 \cdot 10^{-28}$ |

Der Bezugspunkt für die Masse ist 1/12 der Masse des $^{12}$C-Kohlenstoffatoms.

Der Atomkern ist positiv geladen, die Elektronenhülle negativ.

Die Summe der Protonen ist die Kernladungszahl (KLZ). Sie entspricht der Ordnungszahl Z.

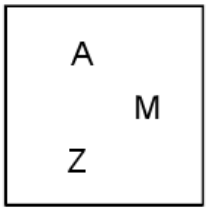
H: KLZ = 1 = Z

O: KLZ = 8 = Z

C: KLZ = 6 = Z

O: KLZ = 8 aber Massenzahl M = 16, d. h. 8 Protonen und 8 Neutronen.

Massenzahl A = Nukleonenzahl = Anzahl Neutronen + Anzahl Protonen




M = Elementsymbol
A = Massenzahl
Z = Ordnungszahl

z. B. $^{1}_{1}H$ $^{16}_{8}O$ $^{12}_{6}C$

Isotope unterscheiden sich in ihrer Massenzahl, aber nicht in der Ordnungs- oder Elektronenzahl, d. h. sie haben eine verschiedene Anzahl an Neutronen:

z. B. $^{11}C$, $^{12}C$, $^{13}C$, $^{14}C$

Viele Isotope sind radioaktiv: z. B. $^{14}C \rightarrow$ Alterbestimmung nach $^{14}C$-Methode.

Tab. 3: Liste einiger Elemente mit Namen, Elementsymbol, Ordnungszahl (Z), relativer Atommasse und Nennungen einiger, z. T. künstlicher Isotope

| Element | Symbol | Z | Relative Atommasse | Isotope (= Nuclide) |
|---|---|---|---|---|
| Wasserstoff | H | 1 | 1,008 | $^{1}H$, $^{2}H$, $^{3}H$* |
| Kohlenstoff | C | 6 | 12,011 | $^{11}C$*, $^{12}C$, $^{13}C$, $^{14}C$* |
| Stickstoff | N | 7 | 14,007 | $^{13}N$*, $^{14}N$, $^{15}N$ |
| Sauerstoff | O | 8 | 15,999 | $^{16}O$, $^{18}O$ |
| Natrium | Na | 11 | 22,990 | $^{23}Na$, $^{24}Na$* |
| Magnesium | Mg | 12 | 24,305 | $^{24}Mg$, $^{25}Mg$, $^{26}Mg$ |
| Phosphor | P | 15 | 30,974 | $^{31}P$, $^{32}P$* |
| Schwefel | S | 16 | 32,066 | $^{32}S$, $^{35}S$* |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Chlor | Cl | 17 | 35,453 | $^{35}Cl$, $^{37}Cl$ |
| Kalium | K | 19 | 39,102 | $^{39}K$, $^{40}K$, $^{42}K$* |
| Calcium | Ca | 20 | 40,08 | $^{40}Ca$, $^{45}Ca$*, $^{47}Ca$* |
| Eisen | Fe | 26 | 55,847 | $^{55}Fe$*, $^{56}Fe$, $^{59}Fe$* |
| Cobalt | Co | 27 | 58,932 | $^{58}Co$*, $^{59}Co$, $^{60}Co$* |
| Iod | I | 53 | 126,904 | $^{125}I$*, $^{127}I$, $^{131}I$* |
| Uran | U | 92 | 238,029 | $^{235}U$*, $^{238}U$* |

* Das Nuclid ist radioaktiv.

Atommasse, Stoffmenge, Mol

H-Atom wiegt 1,66 x $10^{-24}$ g

Für die relative Atommasse ist das Kohlenstoff-Nuclid = 12 $^{12}_{6}C$ der Bezugspunkt.

12 g $^{12}_{6}C$ geteilt durch die absolute Masse $^{12}_{6}C$ = 12 x 1,66 x $10^{-24}$ g

6,02 **x** $10^{23}$ Atome = Avogadro-Konstante oder Loschmidtsche Zahl

$N_A$ = 6,02 **x** $10^{23}$ Teilchen oder Atome oder Moleküle entsprechen 1 Mol

Avogadro-Konstante $N_A$ = 6,02 **x** $10^{23}$ $mol^{-1}$

1 Mol eines Elements entspricht der relativen Atommasse in Gramm.

1 Mol einer Verbindung entspricht der relativen Molekülmasse in Gramm.

| | Masse | Anzahl der C-Atome |
|---|---|---|
| 1 mol C | 12,011 | $6{,}02 \cdot 10^{23}$ |
| 1 mmol C (millimol C) | 12,011 mg = 0,012011 g | $6{,}02 \cdot 10^{20}$ |
| 1 µmol C (mikromol C) | 12,011 µg | $6{,}02 \cdot 10^{17}$ |
| 1 nmol C (nanomol C) | 12,011 ng | $6{,}02 \cdot 10^{14}$ |

1 mol $CO_2$ = 6,02 **x** $10^{23}$ Moleküle $CO_2$, Masse = 12,01 g + (2 x 15,93 g) = 43,99 g.

Aufbau der Elektronenhülle

Das Bindungsverhalten von Atomen wird von den Elektronen bestimmt, besonders von Valenzelektronen (Elektronen der äußersten Schale).

In den Atomen entspricht die Zahl der negativen Elektronen in der Elektronenhülle der der positiven Protonen im Kern.

Die Elektronen, die den Atomkern einhüllen, unterscheiden sich in ihrer Energie, je dichter am Kern umso geringer die Energie.

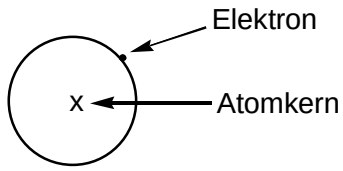
- Hauptniveaus = Schalen K,L,M,N... am Kern (Hauptquantenzahl n)
- Unterniveaus mit der Nebenquantenzahl l sind s, p, d und f  l = 0 bis l = n-1
- Die Unterniveaus l können nach Magnetquantenzahlen $m_L$ noch weiter aufgeteilt sein, z.B. p = -1,0,+1 entspricht $p_x$, $p_y$, $p_z$
- Jedes dieser Niveaus wird durch die Spinnquantenzahl +1/2 oder -1/2 noch einmal geteilt

Kein Elektron eines Atoms darf in allen 4 Quantenzahlen mit einem anderen übereinstimmen (Pauli-Prinzip).

Tab. 5: Maximale Elektronenzahl pro Schale pro Unterniveau

| n | l | m | Spin | Max. Elektronen-zahl pro Unter-schale | Max. Elektronen-zahl pro Schale ($2n^2$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 (K Schale) | 0 (1s) | 0 | ± ½ | 2 | 2 |
| 2 (L Schale) | 0 (2s) | 0 | ± ½ | 2 | 8 |
| | 1 (2p) | -1,0,+1 | Je ± ½ | 6 | |
| 3 (M Schale) | 0 (3s) | 0 | ± ½ | 2 | 18 |
| | 1 (3p) | -1,0,+1 | Je ± ½ | 6 | |
| | 2 (3d) | -2,-1,0,+1,+2 | Je ± ½ | 10 | |

Atommodell nach Niels Bohr




Elektronen bewegen sich in definierten Abständen (Hauptquantenzahlen n) um den Atomkern. Der stabilste Zustand eines Atoms (Grundzustand) ist der Zustand niedrigster Energie.

Im angeregten Zustand befinden sich die Elektronen auf höheren Bahnen (weiter vom Kern entfernt) = angeregte Zustände.

Erweiterung des Bohrschen Atommodells:

Nebenquantenzahl „l“ – bestimmt den Bahndrehimpuls des Elektrons.

Magnetische Quantenzahl „m“ – bestimmt die Neigung der Ellipsenbahn gegen ein äußeres magnetisches Feld.

n = 1,2,3, …. ∞ (ganze Zahlen)

l = 0,1,2,3, …. bis n-1

m = +l, +(l-1), …., 0…., -(l-1), -l

m maximal 2 l+1

s = Spin (Drehsinn eines Elektrons +1/2 bzw. -1/2 ↑ | ↓)

Elektronen können durch Wellenfunktionen beschrieben werden, d. h. sie befinden sich in einem bestimmten Raum mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit = Atomorbitale – Elektronenwahlen.

Man unterscheidet:

l = 0, 1, 2, 3

s p d f - Orbitale

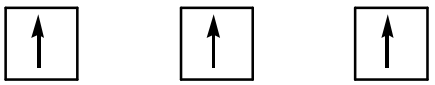
⟶ steigende Energie

Ein Atomorbital kann mit einem oder maximal mit 2 Elektronen besetzt sein. Sie müssen sich mindestens ein einer Quantenzahl unterscheiden (Spin) – Pauli – Prinzip.

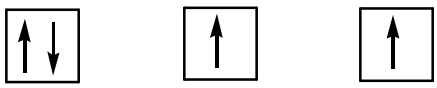
Hundsche Regel

Besitzt ein Atom energetisch gleichwertige entartete Elektronenzustände und werden mehrere Elektronen eingebaut, so werden die Orbitale zuerst mit Elektronen einfach mit parallelem Spin besetzt und anschließend paarweise mit antiparallelem Spin:

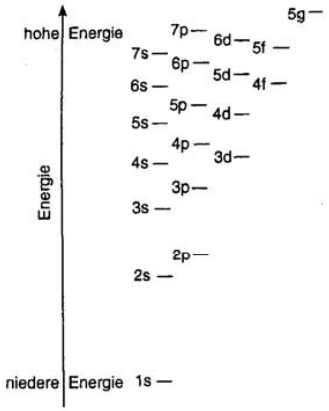
z. B. p3



aber p4



Die Elektronenanordnung eines Atoms nennt man Elektronenkonfiguration




Die maximale Elektronenzahl einer Schale (Hauptquantenzahl „n“) = 2 $n^2$.

Elektronenkonfiguration

→ Kenntnis der Ordnungszahl !

1. Besetzung mit Elektronen beginnt bei dem energieärmsten Niveau
   z. B. H  Z = 1  Konfiguration: $1s^1$

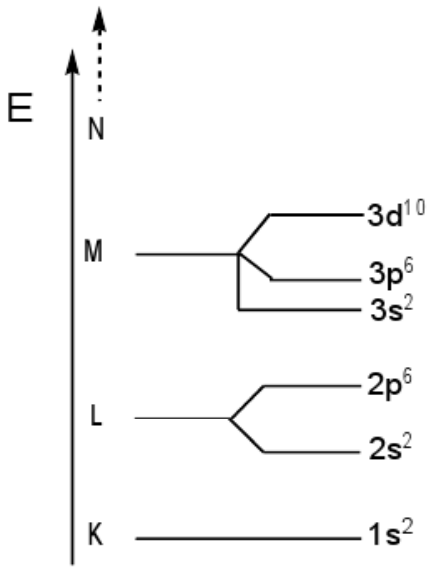
2. Mehr als zwei Elektronen pro Unterniveaus sind ausgeschlossen

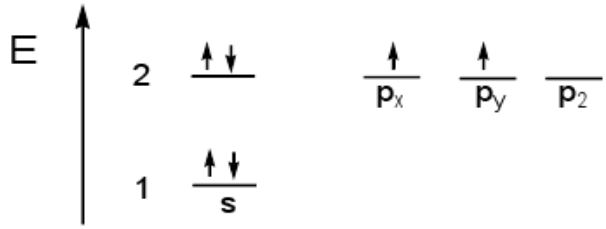
3. Bei energetisch gleichwertigen Unterniveaus erfolgt die Besetzung nur mit einem Elektron, wobei der Spin parallel ist (Hund-Regel).

Tab. 6: Elektronenkonfiguration und Valenzelektronen einiger Elemente

| **Element** | **Symbol** | **Z** | **EKonfiguration** | **Valenzelektronen** |
|---|---|---|---|---|
| Wasserstoff | H | 1 | $1s^1$ | 1 |
| Helium | He | 2 | $1s^2$ | (2) |
| Lithium | Li | 3 | $1s^2\ 2s^1$ | 1 |
| Kohlenstoff | C | 12 | $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ | 4 |
| Sauerstoff | O | 8 | $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ | 6 |
| Stickstoff | N | 7 | $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$ | 5 |

Energieniveau-Schema






Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffs C
Grundzustand

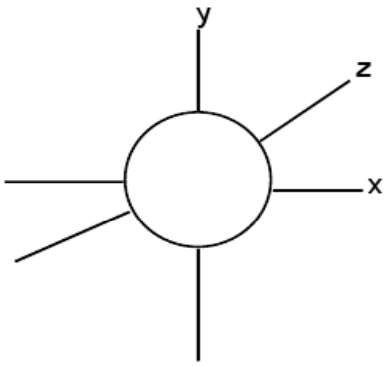
Durch Anregung können Elektronen in höhere Energieniveaus gehoben werden (promoviert werden).

Atomorbitale

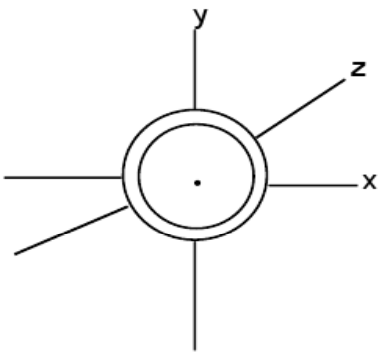
Elektronen sind gleichzeitig Welle und Teilchen. Man kann daher Ort und Impuls nicht gleichzeitig bestimmen.

→ Heisenbergsche Unschärferelation

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit wird durch Orbitale beschrieben.
s-Orbitale sind kugelsymmetrisch. p-Orbitale sind hantelförmig.




1s - Orbital




2s - Orbital

$2p_x$ $2p_y$ $2p_z$

## Das Periodensystem der Elemente

Das Periodensystem der Elemente wird von 7 Perioden unterteilt in 16 Gruppen (8 Hauptgruppen und 8 Nebengruppen).

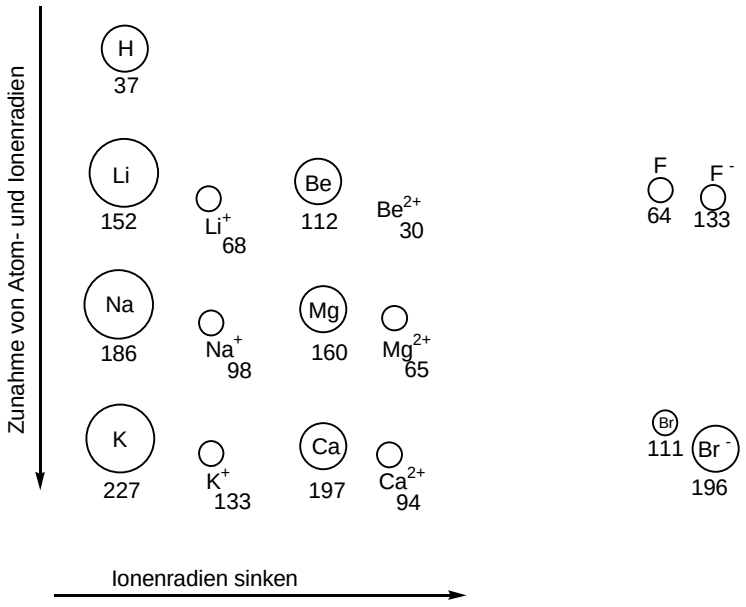
Die Perioden sind die horizontalen Reihen. Innerhalb einer Periode sind die Elemente von links nach rechts nach steigender Ordnungszahl bzw. Elektronenzahl geordnet.

Elemente, die in einer vertikalen Spalte untereinander stehen, gehören zu einer Gruppe. Sie haben meistens die gleiche Anzahl von Valenzelektronen. Valenzelektronen sind die Elektronen der äußeren Schale, welche zur Bindungsbildung zwischen Atomen genutzt werden. Ihre Art und Anzahl bestimmen ganz wesentlich das chemische Verhalten von Atomen und Molekülen.

### Periodizität von Eigenschaften

#### Atom – und Ionenradien

Ionen sind Atome oder Moleküle, die mehr oder weniger Elektronen haben als ihrer Ordnungszahl entsprechend.



Elektronenaffinität (EA)

Die Elektronenaffinität ist definiert als die Energie, die mit der Elektronenaufnahme durch ein gasförmiges Atom oder Ion verbunden ist.

$X + e^- \longrightarrow X^-$ $\quad Cl + e^- \longrightarrow Cl^-$ $\quad EA = -3{,}61\ ev \cdot mol^{-1}$

Innerhalb einer Periode nimmt der Absolutwert der EA von links nach rechts zu, innerhalb einer Gruppe von oben nach unten ab.

Ionisierungspotential (IP)

Unter IP versteht man die Energie, die aufgebracht werden muss, um von einem gasförmigen Atom oder Ion ein Elektron vollständig zu entfernen.

$Na \longrightarrow e^- \longrightarrow Na^+$ $\quad IP = 5{,}1\ e \cdot mol^{-1}$

Periode $\xrightarrow{\text{IP nimmt zu}}$

Gruppe $\downarrow$ IP nimmt ab

Halb besetzte und voll besetzte Energieniveaus sind besonders stabil.

Reduktion Elektronenaufnahme, Wasserstoffreaktion
Oxidation Elektronenabgabe, Reaktion mit Sauerstoff

Metallischer und nicht metallischer Charakter der Elemente

Innerhalb einer Periode nimmt der metallische Charakter von links nach rechts ab.
Halbmetalle Tb, Si, Ge, As, Te

Metall - hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit

- metallischer Glanz
- kleine Elektronegativität (EN), IP, EA
- sie können Oxide bilden
- sind in Salzen fast immer positiv geladen
- dehnbar, formbar
- kristallisieren in Metallgittern

<u>Nichtmetalle</u> - relativ hohe EN, IP, EA
- gute Isolatoren
- bilden untereinander kovalente Bindungen (z. B. $H_2O$, $CO_2$ Kohlendioxid, $SO_2$ Schwefeldioxid, $S_8$ Schwefel, $N_2$ Stickstoff, $Cl_2$ Chlor
- nicht Metalloxide reagieren mit Wasser zu Säuren

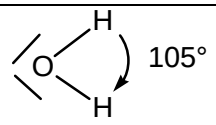
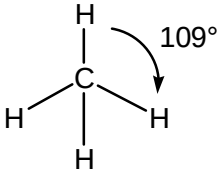
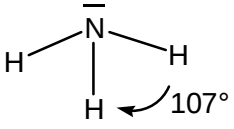
$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$

$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$ Schwefelige Säure

$SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4$ Schwefelsäure

<u>Moleküle, chemische Verbindungen, Reaktionsgleichungen, Stöchiometrie</u>

Molekül: kleinste Kombination von Atomen
= Verbindung eines Elements oder verschiedener Elemente

| Name | Summenformel | Strukturformel |
|---|---|---|
| Wasser | $H_2O$ |   |
| Methan | $CH_4$ |   |
| Ammoniak | $NH_3$ |   |

Reaktionsgleichungen

Edukte ⟶ Produkte

(oder Ausgangsstoffe, Reaktionspartner, Reaktanden)

Die Anzahl der Atome eines Elements muss auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung gleich sein

z. B. $H_2 + Cl_2$ 2 HCl + Energie (exotherme Reaktion)

Reversible Reaktionen werden mit einem Doppelpfeil gekennzeichnet

A + B ⇌ C

Die Molekülmasse ist die Summe der Atommassen aller Atome eines Moleküls. Sie wird in der atomaren Masseneinheit „n“ angegeben.

HCl = 1 + 35,5 = 36,5

$CH_4 = 12 + 4 \cdot 1 = 16$

Die Einheit der Stoffmenge ist das Mol:

1 Mol ist die Stoffmenge eines Systems bestimmter Zusammensetzung, das aus ebenso vielen Teilchen besteht wie Atome in 12/1000 Kilogramm des Nuklids $^{12}_{6}C$ enthalten sind. Die Anzahl der Moleküle pro mol ist die Avogadrozahl $N_A$.

$N_A = 6{,}0220943 \cdot 10^{23}\ mol^{-1} \approx 6{,}022 \times 10^{23}$

Beispiele: 1 mol Eisen (Fe) = 55,84 g/mol = $6{,}022 \times 10^{23}$ Atome Fe pro mol

1 mol $CH_4 = (1 \cdot 12{,}01 + 4 \cdot 1{,}00)$ g = 16,01 g = $6{,}022 \times 10^{23}$ Moleküle Methan pro mol

1 mol NaCl = 58,5 g = $6{,}022 \times 10^{23}$ Moleküle NaCl pro mol.

Bei gasförmigen Stoffen gilt das Mol-Volumen $V_m$. Bei 0 °C (273,15 k) und 1,013 bar ist der molare Normvolumen $V_{mn}$

$V_{m1} = 22{,}414\ L \cdot mol^{-1}$

Stoffmenge n(x) erhält man aus dem Quotienten der Masse m einer Stoffportion und der molaren Masse von X

$$n(x) = \frac{m}{M(x)} \text{ mol}$$

Stoffmengenkonzentrationen c(x) erhält man aus dem Quotienten der Stoffmenge n(x) und dem Volumen V der Lösung

$$c(x) = \frac{n(x)}{V} \text{ mol/m}^3 \text{ oder mol/L}$$

bezogen auf 1 Liter = Molarität.

HCl-Lösung mit C = 0,5 mol/L enthält 0,5 mol HCl in 1 Liter Lösung = 0,5 x (39,10 + 35,45).

HCl M = 1 + 35 = 36 g/mol

$H_2SO_4$ M = 2 · 1 + 32 + 4 · 16 = 98 g/mol

NaOH M = 23 + 16 + 1 = 40 g/mol

$HCl + NaOH \longrightarrow H_2O + NaCl$

$H_2SO_4 + 2\ NaOH \longrightarrow 2\ H_2O + Na_2SO_4$

Die Äquivalenzkonzentrationen

- 1 Äquivalent einer Säure ist die Säuremenge, die 1 mol Protonen ($H^+$) abgeben kann.
- 1 Äquivalent einer Base ist die Basenmenge, die 1 mol Protonen aufnehmen kann ($H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$)
- 1 Äquivalent eines Oxidationsmittels ist die Substanzmenge, die 1 mol Elektronen aufnehmen kann.
- 1 Äquivalent eines Reduktionsmittels ist die Substanzmenge, die 1 mol Elektronen abgeben kann.

1 M HCl ist 1 normal
1 M $H_2SO_4$ ist 2 normal } bezogen auf 1 L Lösung

Die Molarität (b) eines gelösten Stoffes ist der Quotient aus einer Stoffmenge n(x) und der Masse m des Lösungsmittels

$$b(x) = \frac{n(x)}{m(LM)} \text{ mol/kg}$$

Äquivalenzstoffmenge (Molzahl) $n_{eg}$ ist der Quotient aus der Masse einer Stoffportion und der molaren Masse des Äquivalents.

$$n_{eg} = \frac{m}{M[(1/z)x]} \text{ mol } !$$

z = Äquivalenzzahl

Äquivalenzkonzentration $c_{eg}$

$$c_{eg} = \frac{n_{eg}}{V} \text{ mol/L } !$$

Äquivalenzkonzentration bezogen auf 1 L Lösung = Normalität.

<u>Konzentrationsmengen</u>

<u>Massenanteil</u> w eines Stoffes x

$$w(x) = \frac{m(x)}{m \text{ (Mischung)}} \text{ oder } \frac{m_x}{m_x + m_y} = w_x$$

Beispiel: 4 g NaCl in 40 g Wasser $\frac{4}{4+40}$ = 0,09 oder 9 %

<u>Volumenanteil</u> x eines Stoffes x

$$x(x) = \frac{V(x)}{V(x) + V(y)} \longrightarrow \text{Vol\%}$$

<u>Stoffmengenanteil x eines Stoffes x</u>

$$x(x) = \frac{n(x)}{n(x) + n(y)}$$

<u>Stöchiometrische Rechnungen</u>

Berechnung der theoretischen Ausbeute einer Reaktion:

$2\ H_2 + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O$

(2) (32) (18) Einsatz: 3 g $H_2$

Wieviel Mol entspricht 3 g $H_2$?

Wieviel g $O_2$ wurde benötigt?

↓

3 g $H_2$ + 24 g $O_2$ → 27 g $H_2O$

1 mol $H_2$ = 2 g $\Rightarrow$ 3 g $\widehat{=}$ 1,5 mol

2 mol $H_2$ reagieren mit 1 mol Sauerstoff zu 2 x 1 mol Wasser

= 1,5 mol $H_2$ reagieren mit 0,75 mol Sauerstoff zu 1,5 mol Wasser

Theoretische Ausbeute = 1,5 mol x 18 g/mol = 27 g

Ist die tatsächliche Ausbeute $H_2O$ z. B. nur 13,5 g, gilt Ausbeute: $\frac{13,5}{27}$ = 0,5 oder 50 % der theoretischen Ausbeute

## Die chemische Bindung

Bindungsarten: Atombindung
Ionische Bindung
Komplexbindung

Nicht kovalente Wechselwirkungen (ww)

- Dipol-Dipol WW $\overset{\delta^+}{A} - \overset{\delta^-}{B}$ ..... $\overset{\delta^+}{C} - \overset{\delta^-}{D}$

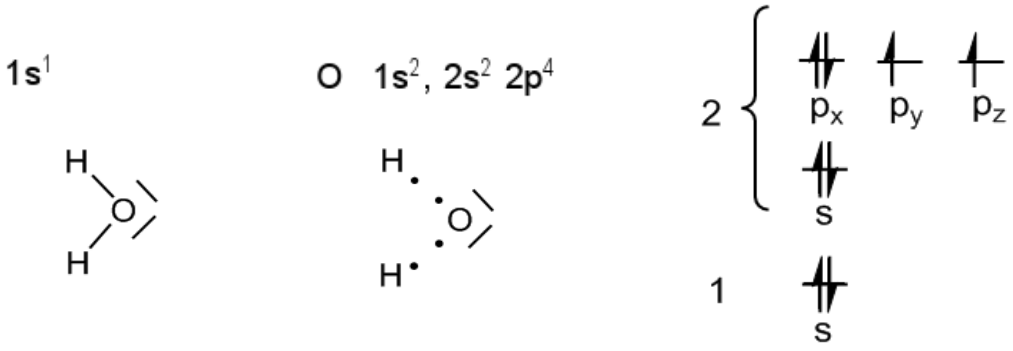
  z. B. Wasserstoff-Brückenbindungen
- Van der Waals-Wechselwirkungen
- Verschlaufungen von Kettenmolekülen

Atombindung

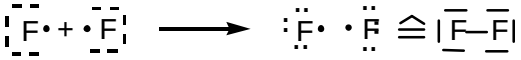
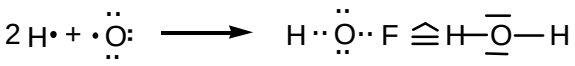
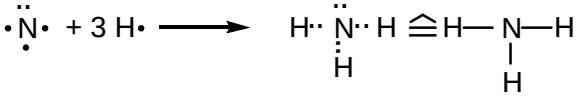
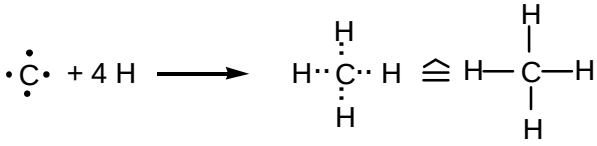
Durch Elektronenpaarbildung ungepaarter Valenzelektronen (Elektronen der äußersten Schale) können Bindungen zwischen zwei Atomen entstehen.

Gemeinsame Elektronenpaare von verschiedenen Atomen werden Atombindung, kovalente Bindung, homöopolare oder Elektronenpaarbindung genannt.
Ungepaarte Elektronen in Valenzschalen der Atome ergeben die Bindigkeit.

Einbindig: H, Cl, F
Zweibindig: O
Dreibindig: N
Vierbindig: C



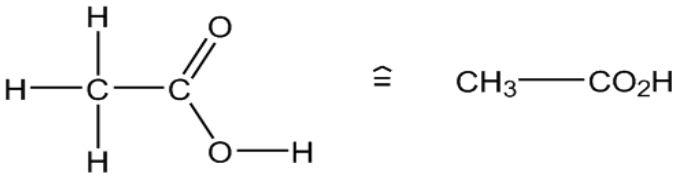

Aus Atomen entstehen durch Atombindungen Moleküle.

| | Summenformel M | Zahl der Elektronen |
|---|---|---|
| | $H_2$ | 2 |
|  | $F_2$ | 38 |
|  | $H_2O$ | 18 |
|  | $NH_3$ | 17 |
|  | Methan | 16 |

Aus der Strukturformel erhält man die Summenformel

Harnstoff

$CH_4N_2O$

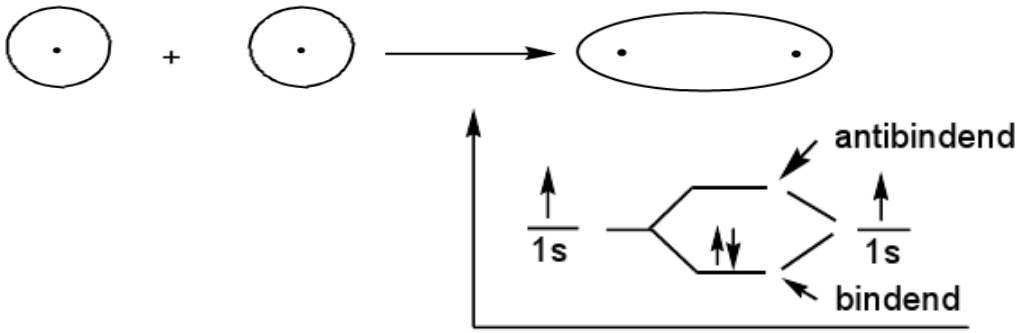


Essigsäure

$C_2H_4O_2$

<u>Molekülorbitale</u>

Zwei überlappende 1s-Orbitale ergeben ein σ-Molekülorbital.

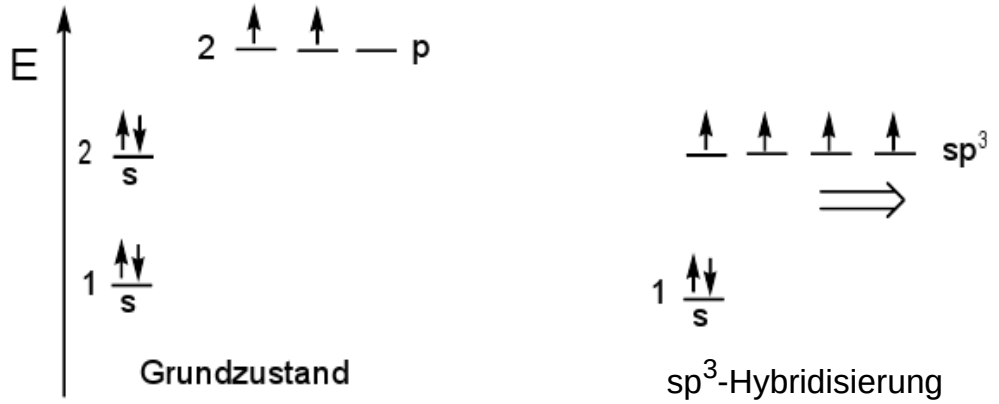



Doppelt besetzte bindende Orbitale bilden eine Bindung.

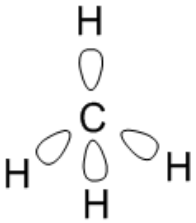
Methanmolekül

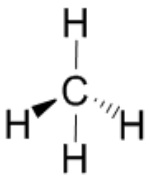
C: Vierbindig, $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

Kombination der 2s- und 2p-Orbitale zu neuen Orbitalen = Hybridisierung. Dabei werden hier vier energetisch gleichwertige mit Elektronen einfach besetzte Orbitale gebildet. Es entstehen $sp^3$-Hybridorbitale.




In Methan vier gleichwertige σ-Bindungen.



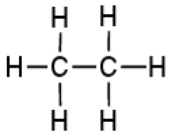




Die 4 Bindungen bilden einen Tetraeder (109,5° Bindungswinkel)

Die Ursache für die Vielfalt organischer Verbindung sind C-C, C=C und C≡C- Bindungen.

C-C-Einfachbindungen

Alkane $C_nH_{2n+2}$

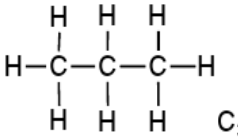


$C_2H_6$

Ethan

$sp^3$-Hybridisierung, Tetraeder (109,5°)

C-C = rotationssymmetrische $\sigma$-Bindung

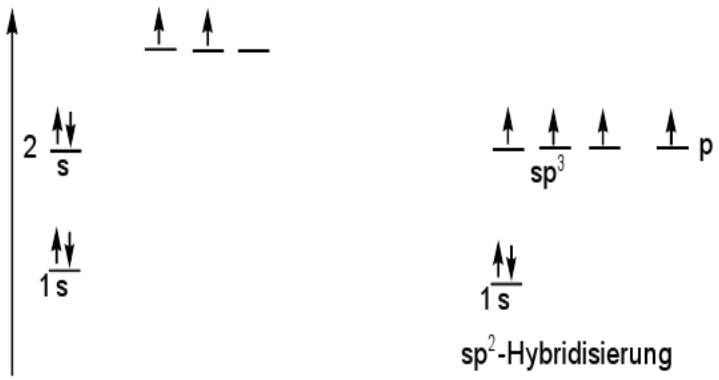


$C_3H_8$

Propan

C-C-Mehrfachbindungen

Doppelbindung: Alkene $C_nH_{2n}$

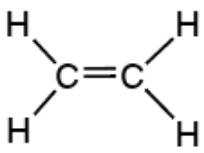


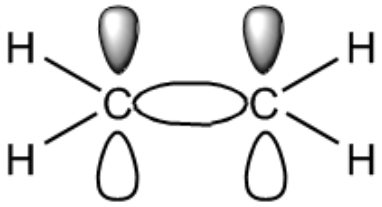

$sp^2$-Hybridisierung

$sp^2$-Hybridisierung. 2s-Orbital wird mit nur zwei 2p-Orbitalen gemischt, ein 2p-Orbital bleibt (einfach besetzt).

$sp^2$- Bindungswinkel = 120°

Die beiden p-Orbitale überlappen bei der C=C-Bindung und bilden eine $\pi$-Bindung. Es ist keine freie Rotation mehr möglich. Die Moleküle sind planar.

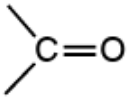





σ-Bindung

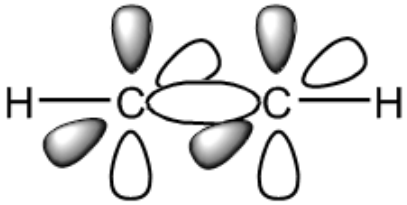
π-Bindung

$sp^2$ – hybridisierte C-Atome, z. B. auch in C=O




Dreifachbindung: Alkine $C_nH_n$

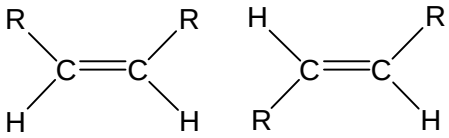
sp-Hybridisierung. 2s-Orbital wird mit nur einem 2p-Orbitalen gemischt, zwei 2p-Orbitale bleiben (einfach besetzt).



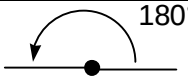
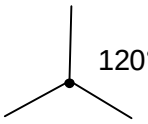
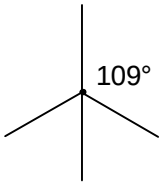
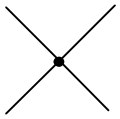

σ-Bindung

π-Bindungen

Es handelt sich um chemisch diskrete Verbindungen.




R = beliebiger Rest

| Hybridorbital | Zahl der Hybridatomorbitale | Bindungszahl z. B. |
|---|---|---|
| sp | 2 |  180° linear Ethan $C_2H_2$ |
| $sp^2$ | 3 |  120° planar Ethen $C_4H_4$ |
| $Sp^3$ | 4 |  109° geometrisch Ethan $C_2H_6$ |
| $Sp^2d$ | 4 |  planar Komplexe Pd(II) |

<u>Oktettregel</u>

Die Ausbildungen einer Bindung haben zum Ziel, einen energetisch günstigeren Zustand zu erreichen als ihn das ungebundene Element besitzt.

⟶ deshalb auch z. B. $Cl_2$

Ein besonders günstiger Zustand ist die Elektronenkonfiguration der Edelgase, d. h. gefüllte s- und p-Orbitale in der Valenzschule. Die wird durch Elektronenabgabe (Oxidation) bzw. Elektronenaufnahme (Reduktion) erreicht.

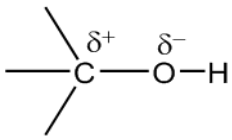
⟶ Elektronenaffinität, Elektronennegativität

⟶ Oxidationszahlen

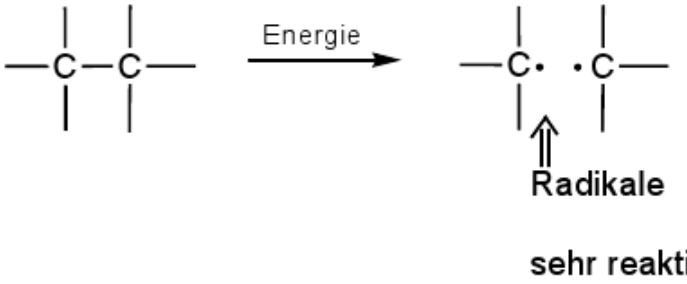
⟶ Redoxreaktionen

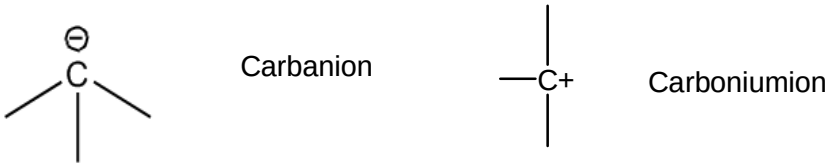
⟶ Oktettaufweitung (18 Valenzelektronen bei Elementen mit d-Elektronen)

<u>Polarisierte Atombindungen</u>




Wichtig für Reaktivität

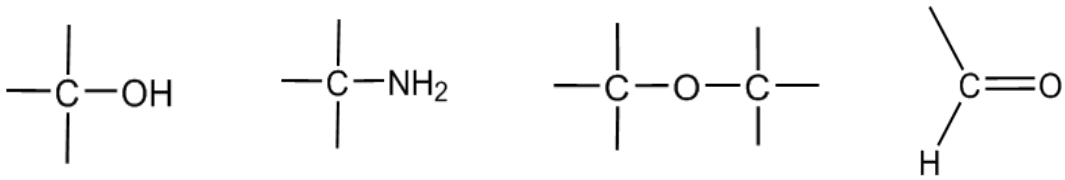



Funktionelle Gruppen mit polaren Bindungen

Spezielle chemische Gruppen, die die Eigenschaften einer Substanzfamilie prägen:

z. B.




Komplexe Moleküle enthalten viele verschiedene funktionelle Gruppen

Polare Bindung und Reaktivität

Eine kovalente Bindung zwischen zwei unterschiedlichen Elementen führt zu einer Verschiebung der Elektronendichte aufgrund der Elektronegativität der Elemente.

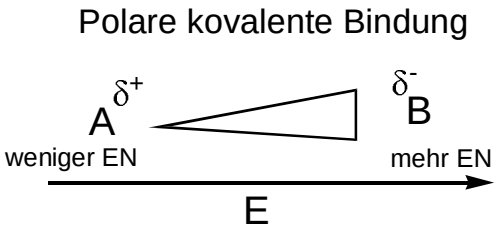
Die Elektronegativität (EN) gibt die Tendenz eines Elementes zur Bildung von Ionen, d. h. Atome positiver oder negativer Ladung aufgrund von Elektronenmangel oder Elektronenüberschuss relativ zu Z, z. B. $Cl^-$, $Na^+$, an.

Achtung: Auch Moleküle können Ionen bilden, z. B. $CO_3^{2-}$.

Die EN kann Werte zwischen 0,7 – 4 annehmen.

Hohe EN: Element zieht Elektronen an, z. B. F, O

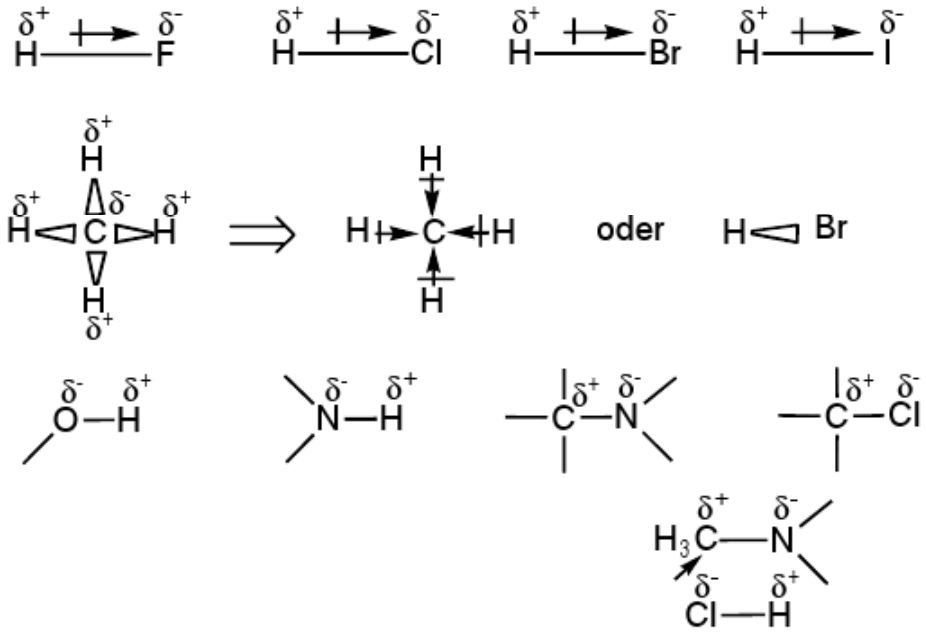
| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H 2.1 | | | | | | |
| Li 1,0 | Be 1.5 | B 2.0 | C 2.8 | N 3.0 | O 3.5 | F 4.0 |
| | | | | | S 2.5 | Cl 3.0 |



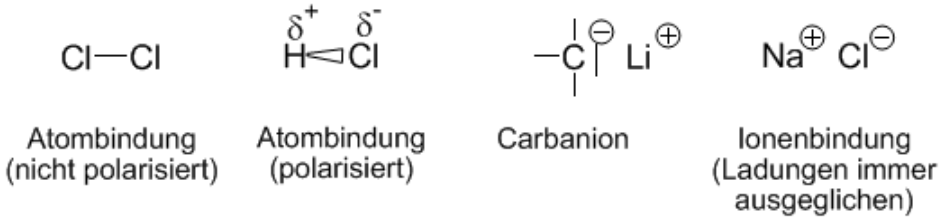

Man spricht von negativer oder positiver Partialladung.

Molekülteile mit negativer Partialladung ($\delta^-$) sind *nukleophil* (kernliebend also plus-suchend) und solche mit positiver Partialladung ($\delta^+$) sind *elektrophil* (elektronen-liebend).

Die Verschiebung der Partialladung gibt man auch mit dem Dipolmoment an.

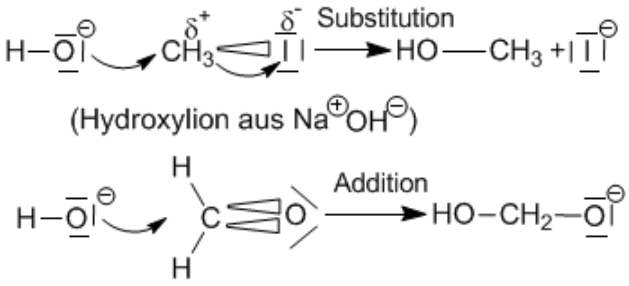


Bindungsarten

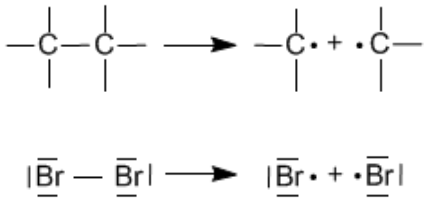



Die Art der Bindung und die Dipole bestimmen wesentlich die Reaktivität organischer Verbindungen.

z. B.

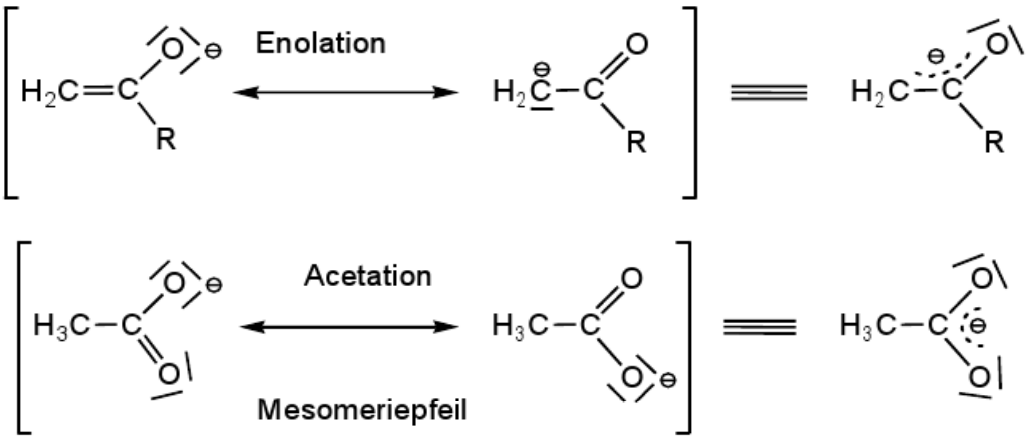



Bei dem Zerfall unpolarer Atombindungen entstehen häufig so genannte Radikale.



Radikale sind Atome oder Moleküle mit ungepaarten Valenzelektronen. Sie sind meistens äußerst reaktiv.

Die Reaktivität organischer Verbindungen kann auch wesentlich durch Mesomerie bzw. Resonanzstrukturen beeinflusst werden, z. B. durch Verteilung der Elektronendichte über größere Bereiche.




Je mehr elektronisch ähnliche Resonanzstrukturen gebildet werden können, desto stabiler ist die Verbindung. Wird sie durch völlig elektronisch gleichartige Strukturen beschrieben, ist die Stabilität am größten.

Mesomerie: Ist die Beschreibung einer wirklichen Struktur durch Kombination elektronischer Strukturen nicht existierender Grenzstrukturen.

Der Mesomeriepfeil ⟷ deutet nicht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei Molekülen, sondern dass der tatsächliche Zustand zwischen den Grenzstrukturen, auch Resonanzstrukturen genannt, liegt.

Energetisch betrachtet ist die Resonanzhybridenergie energieärmer als alle Resonanz-strukturen.

Unterscheiden sich Grenzstrukturen stark in ihrer Stabilität, so kommt die wirkliche Elektronen-dichteverteilung der durch die stabilste Grenzstruktur ausgedrückten Elektronendichterverteilung am nächsten.

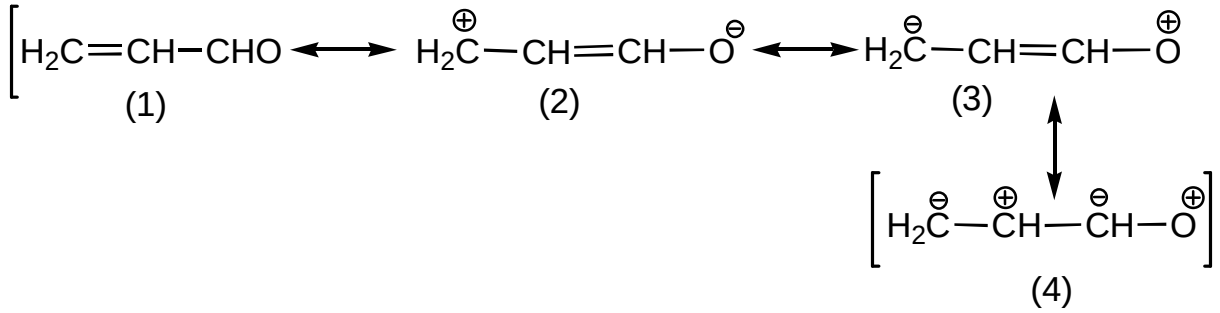
Bei der Abschätzung der Stabilität gilt:

- Die Zahl der formalen Ladungen soll möglichst gering sein.
- Sind Ladungen vorhanden, so ist diejenige Grenzstruktur am stabilsten, in welcher Ladungen gleichen Vorzeichens möglichst weit voneinander entfernt sind oder in welcher sich die negativen Ladungen am elektronegativstem Element befinden.

Die Zahl der gepaarten σ-Elektronen muss in allen Grenzstrukturen gleich sein.

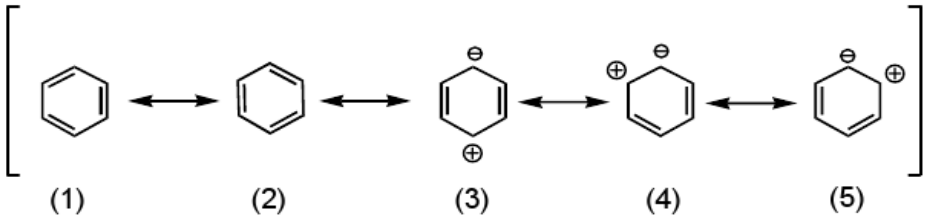
Die Atomkerne müssen in allen Grenzstrukturen dieselbe Lage einnehmen.

Acrolein:



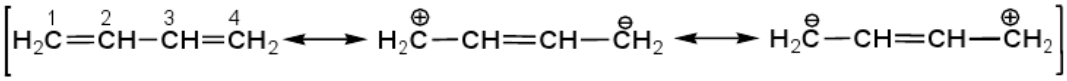

Relative Stabilität der Grenzstrukturen von Acrolein: (1) > (2) >> (3) >>> (4)

Benzol:




Relative Stabilität der Grenzstrukturen von Benzol: (1) = (2) > (4) = (5) > (3)

1,3-Butadien:

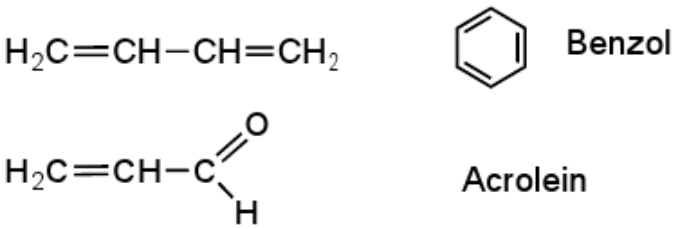


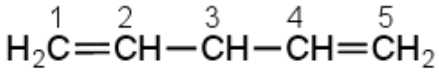

**Resonanzhybrid**

$H_2C \cdots CH \cdots CH \cdots CH_2$

**konjugierte Doppelbindung**

<u>Konjugierte Doppelbindungen</u> treten auf, wenn zwei Doppelbindungen durch eine Einfachbindung getrennt werden. Sie sind besonders stabil.



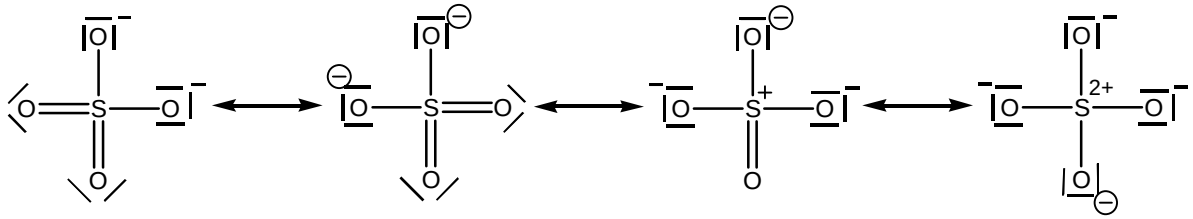


1,4-Pentadien <u>keine</u> konjugierten, sondern isolierte Doppelbindungen.

Konjugierte Doppelbindungen sind in der Regel stabiler als isolierte Doppelbindungen (Grund: Mesomerie)

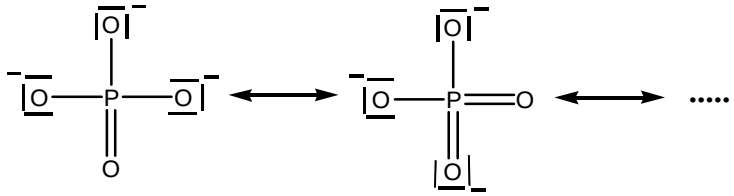
Beispiele für Mesomeriestrukturen <u>anorganischer</u> Verbindungen

$H_2SO_4$, $K_2SO_4$, $Na_2SO_4$, $SO_4^{2-}$ Sulfation



Bindungsabstände in $SO_4^{2}$-Ion sind kleiner als bei einer „normalen“ S-O-Bindung – Erklärung durch partiellen Doppelbindungscharakter.

Die tatsächliche Elektronenverteilung kann also durch keine Valenzstruktur wiedergegeben werden. $PO_4^{3-}$ Phosphation



Weitere Beispiele CO, $CO_2$, $CO_3^{2-}$, $NO_3^{-}$

<u>Metallische Bindung</u>

In Metallen geben alle Metallatome je nach ihrer Wertigkeit Valenzelektronen in ein gemeinsames „Elektronengas“. Die Elektronen gehören allen Metallkationen quasi gemeinsam.

→ Leitvermögen der Metalle

→ Mit abnehmender Temperatur nimmt die Wechselwirkung der Metallkationen und Elektronen zu $\Longrightarrow$ Leitfähigkeit nimmt ab.

⟹ Valenzbänder, Leitungsbänder nach Orbitalvorstellungen

← Leitungsband

← verbotene Zone

← Valenzband

Metallgitter: Packung der Metallatome

| | | |
|---|---|---|
| Kubisch bzw. hexagonal-dichteste Packung | Koordinationszahl 12 | Raumerfüllung 74,1 % |
| Kubisch raumzentriert | Koordinationszahl 8 | Raumerfüllung 68,1 % |

Legierungen: Gemische aus Metallen

## Komplexverbindungen

Komplexverbindungen, Koordinationsverbindungen oder Kurzkomplex heißt eine Verbindung, die ein Koordinationszentrum enthält, das ein Atom oder ein Ion sein kann und von einer Ligandenhülle umgeben ist. Die Zahl der Liganden ist dabei größer als die Zahl der Bindungspartner, die man für das Koordinationszentrum entsprechend einer Ladung und Stellung im Periodensystem erwartet, z. B. Hämoglobin, Chlorophyll.

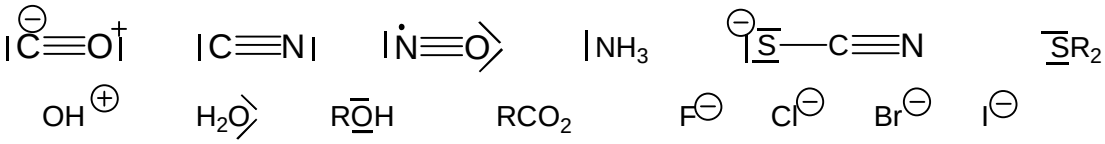
Die Zahl der Liganden, die das Zentralteilchen umgeben, ist die Koordinationszahl.
Die Position, die ein Ligand in einem Komplex einnehmen kann, heißt Koordinationsstelle.

⟹ Konfiguration nennt man die räumliche Anordnung der Atome in einer Verbindung.

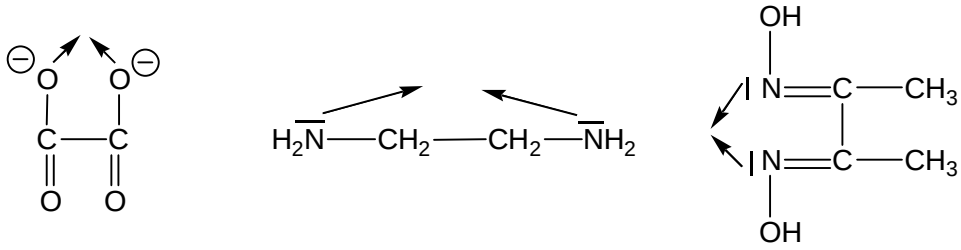
Besetzt ein Ligand eine Koordinationsstelle, so ist er einzähnig, besetzt er mehrere Koordinationsstellen am gleichen Zentralteilchen, so spricht man von einem mehrzähnigen Liganden oder Chelat-Liganden → Chelat-Komplex.

Werden zwei Koordinationszentren über Liganden verbrückt, spricht man von einem mehrkernigen Komplex.

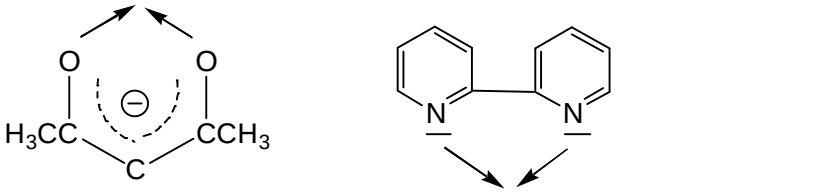
Einzähnige Liganden:



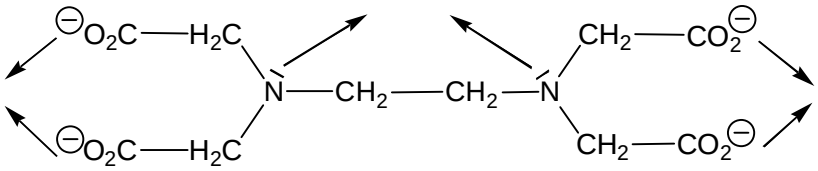
Zweizähnige Liganden:



Oxalatanion Ethylendiamin Diacetyldioxim

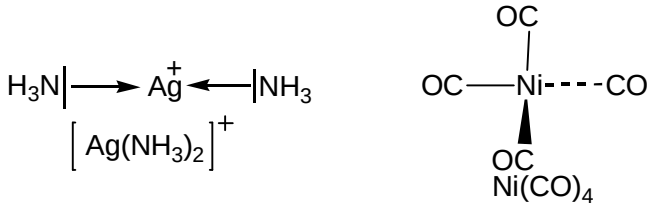


Acetylacetonat-Ion 2,2'-Dipyridyl

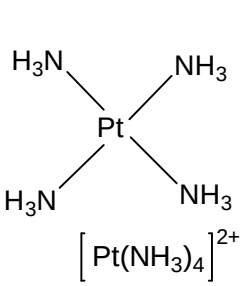


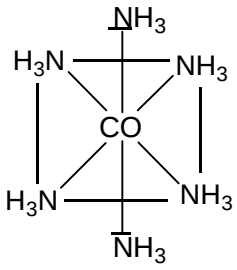
Ethylendiamintetraessigsäure EDTA

<u>Beispiele für Komplexe</u>



Lineare 2 sp-Hybridorbitale  tetraedisch vier $sp^3$ - Hybridorbitale

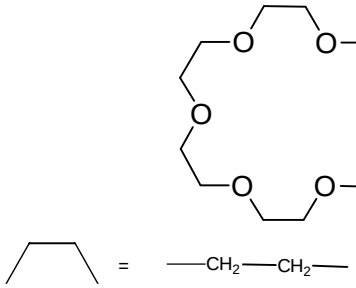


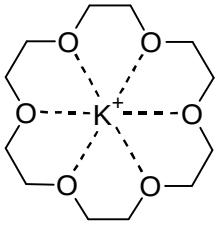




Quadratisch planar vier  oktaedrisch sechs

$dsp^2$ – Hybridorbitale  $d^3sp^3$-Hybridorbitale

Kronenether sind Chelat-Komplexe



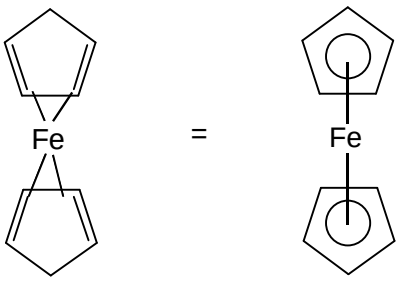

$F^-$

18 Krone-6 (1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan)  [Kronenether-K]$^+$ $F^-$ chloroformlöslich

Smp. 39-40 °C  aber $K^+F^-$ nicht!

<u>π-Komplexe</u>

-Komplexe sind organische Liganden, über ihr p-Elektronensystem an das Koordinationszentrum gebunden, z. B. Ferrocen.




$Fe(C_2H_3)_2$

Werden auch als Sonderverbindungen bezeichnet.

Koordinationszahl und Struktur

| Koordinationszahl | Struktur | Beispiel |
|---|---|---|
| 2 | linear | $[CaCl_2]^-$, $(Ag(NH_3)_2)^+$ |
| 3 | Dreieck | $(H_gI_3)^-$ |
| 4 | tetraedrisch oder | $Ni(CO)_4$, $[NiCl_4]^{2-}$ |
| | planar-quadratisch | $[PtCl_4]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ |
| 6 | oktaedrisch | $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[PtCl_6]^{2-}$ |

Komplexbildungsreaktionen

Komplexbildungsreaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen.

z. B.

$$Ag^+Cl^- + 2\ NH_3 \rightleftharpoons \left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + Cl^-$$

$$Ag^+ + 2\ NH_3 \rightleftharpoons \left[Ag(NH_3)_2\right]^+$$

Massenwirkungsgleichung

$$\frac{C\left(\left[Ag(NH_3)_2\right]^+\right)}{C\,(Ag^+) \cdot C^2(NH_3)^+} = K = 10^8$$

$\lg K = 8$ $\quad pK = -\lg K = -8$

K heißt hier die Komplexbildungskonstante. Der reziproke Wert ist die Komplexzerfallskonstante.

Komplexe sind kinetisch stabil, wenn die Abspaltung oder der Austausch von Liganden nicht oder nur sehr langsam erfolgt. Gibt man zu einem Komplex ein Molekül oder Ion hinzu, das imstande ist, mit dem Koordinationszentrum einen stärkeren Komplex zu bilden, so werden die ursprünglichen Liganden aus dem Komplex herausgedrängt.

$$\left[Cu(H_2O)_4\right]^{2+} + 4\ NH_3 \rightleftharpoons \left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+} + 4\ H_2O$$

Hellblau $\qquad\qquad$ tiefblau

$\lg K_{\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}}$ $\quad 13 \quad pk = -13$

Komplexe sind thermodynamisch stabil, wenn ihre Änderung der freien Enthalpie überwiegt ($\Delta G$ besitzt einen negativen Wert).

| Komplexe | lg k |
|---|---|
| $[Ag(NH_3)_2]^+$ | 8 |
| $[Ag(CN)_2]^-$ | 21 |
| $Cu[(NH_3)_4]^{2+}$ | 13 |
| $[CuCl_4]^{2-}$ | 6 |
| $[Fe(CN)_6]^{3-}$ | 31 |
| $[Fe(CN)_6]^{4-}$ | 24 |

## Zustandsform der Materie

Aggregationszustände

Gasförmig – flüssig - fest



Zunahme der strukturellen Ordnung

„Ausnahmezustand“ – Flüssigkristalle

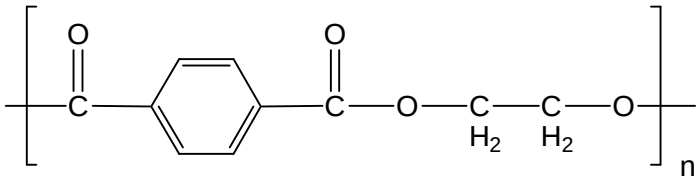
Fester Zustand

Feste Stoffe sind amorph, kristallin oder teilkristallin (Polymere).

- Amorphe Stoffe sind isotrop, d. h. ihre Eigenschaften sind richtungsunabhängig – z. B. Glas, Polystyrol. Amorphe Stoffe haben keinen Schmelzpunkt. Sie erweichen oberhalb der Glastemperatur ($T_g$), z. B. Polystyrol = $T_g$ ca. 100 °C. Amorphe Stoffe sind in der Regel transparent.
- Kristalline Stoffe: Atome, Ionen oder Moleküle sind in Form eines regelmäßigen räumlichen Gitters (Raumgitter) angeordnet (dreidimensionale Orientierungs- bzw. Positionsfernordnung). Ein Kristall ist eine periodische Anordnung von Gitterbausteinen. Kristalline Stoffe sind anisotrop, d. h. Eigenschaften, z. B. Lichtbrechung, sind richtungsabhängig. Kristalle sind meistens spröde und schwer deformierbar.
  Die Art des Kristallgitters bestimmt die Form des Kristalls. Bei Energiezufuhr oder beim Lösen bricht das Kristallgitter zusammen. Bei Abkühlung oder Lösungsmittelentzug kann das

Kristallgitter wieder aufgebaut werden, wodurch Energie frei wird (PCM). Salzkristalle können oft auch Kristallwasser enthalten! Kristalle können aus mehreren oder einem Kristall (Einkristall) bestehen.

- Teilkristalline Stoffe: Teilkristalline Stoffe sind ein Gemisch amorpher und kristalliner Bereiche. Viele Polymere, z. B. Polyethylenterephthalat (PET) sind teilkristallin.




PET

## Gasförmiger Zustand

Gase bestehen aus einzelnen Atomen, Ionen oder Molekülen, die sich gleichmäßig verteilt in alle Raumrichtungen bewegen: Diffusion

Durch Stoß von Gasteilchen auf eine Fläche entsteht Gasdruck.

Druck = Kraft / Fläche  Newton (N)/$m^2$

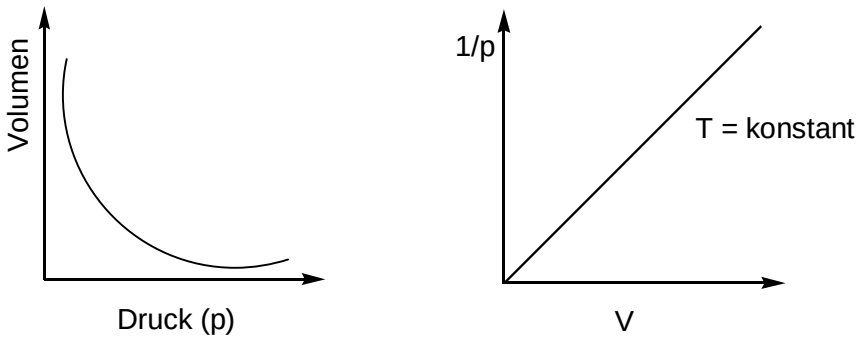
Ideale Gase: bestehen aus Massepunkten, die keine räumliche Ausdehnung besitzen. Es gibt keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen.

Reale Gase: Teilchen haben ein Eigenvolumen und Wechselwirkung zwischen den Teilchen.

## Gasgesetz für ideale Gase

Gesetz von Boyle / Mariotte

$p \cdot V$ = konstant (für T = konstant)




d. h.: je höher der Druck, desto kleiner das Volumen

Alle idealen Gase haben bei -273,15 °C (0 ° Kelvin) das Volumen Null = absoluter Nullpunkt – keine Bewegung von Teilchen.

Allgemeine Gasgleichung unter Bewegungsstoffmenge

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

R = allgemeine Gaskonstante = 8,314 J/k · mol

n = Stoffmenge (mol)

T = Temperatur

p = Druck

V = Volumen

Volumen

Werden verschiedene Gase mit den Volumina $V_1$, $V_2$, $V_3$ …. von gleichem Druck und gleicher Temperatur vermischt, so ist das Gesamtvolumen die Summe aller Einzelvolumina.

$V_{gesamt} = V_1 + V_2 + V_3 + ….. = \Sigma V_i$

$V_i$ = Partialvolumina

Druck

Der Gesamtdruck ergibt sich aus der Summe der Partialdrücke.

$p_{gesamt} = p_1 + p_2 + p_3 + ….. = \Sigma p_i$

Daltonsches Gesetz

$$p_{gesamt} = \Sigma p_i = \Sigma p_i \frac{R \cdot T}{V}$$

## Flüssiger Zustand

Flüssigkeiten werden durch Kohäsionskräfte zusammen gehalten. Dem wirken Adhäsionskräfte entgegen.

Die Zerreißfestigkeit eines Flüssigkeitsfilms (z. B. bei einem Tropfen) wird von dessen Oberflächenspannung bestimmt.

Hydrophile Flüssigkeit spreiten auf Hochenergieoberflächen (z. B. Metallen) und bilden Tropen auf Niederenergieoberflächen (besonders Silikon bzw. Teflon): Hydrophob!

Spreiten Tropfen

Dampfdruck ist der Druck, den eine Flüssigkeit gegenüber ihrer Umgebung bei gegebener Temperatur ausübt und gibt die Tendenz der Flüssigkeit an zu verdampfen. Bei dynamischem Gleichgewicht wird ein Sättigungsdampfdruck erreicht.

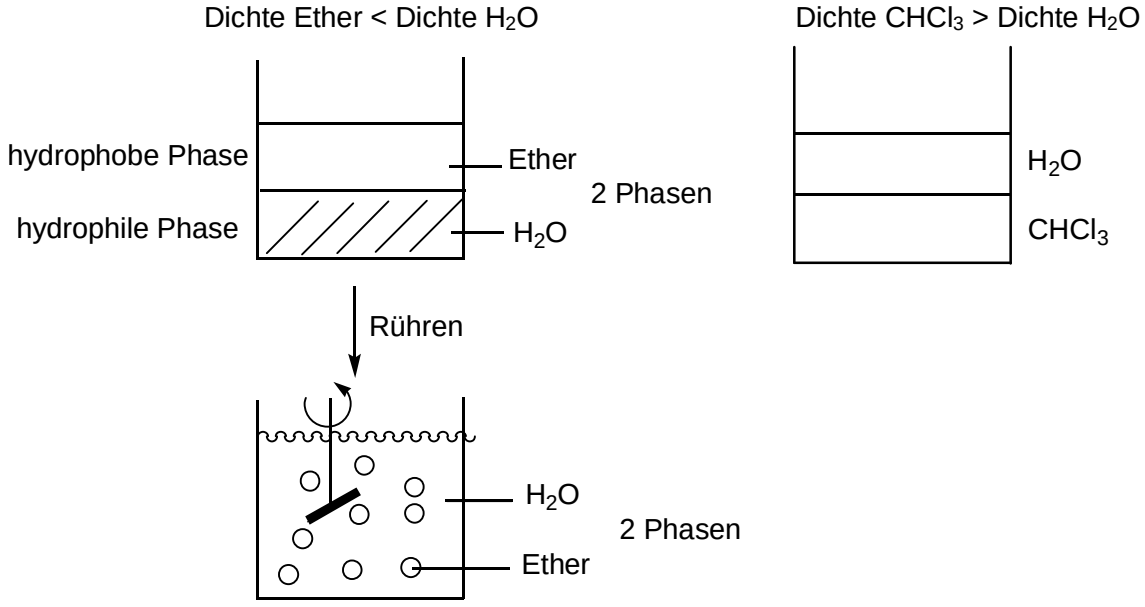
Siedepunkt

Gefrierpunkt

## Mehrstoffsysteme

Stoffe liegen als Reinstoffe vor oder als Stoffgemische. Stoffgemische können homogen oder heterogen sein. Unter einer homogenen Mischung versteht man, wenn sich alle Stoffe in einer Phase befinden.

Eine Phase ist ein Substanzbereich, in dem die physikalischen und chemischen Eigenschaften homogen sind. In der Regel liegt eine molekulare Mischung vor. Zwischen 2 Phasen ändern sich Eigenschaften sprunghaft.




In welcher Phase würde sich NaCl lösen?

Homogene Gemische können durch physikalische Methoden in Reinsubstanzen aufgetrennt werden, z. B. durch Verdampfen von $H_2O$ aus einer wässrigen NaCl-Lösung.

Reinsubstanzen werden anhand von Reinheitskriterien definiert, z. B. Schmelzpunkt, Siedepunkt, Brechungsindex, Emissions- und Absorptionsspektren, chromatographische Methoden.

Kolloidale Lösungen: Kolloide sind Materialteilchen von ca. 10-100 mm.

Aerosol: Verteilung feinster Feststoffe (Rauch) oder feinster Flüssigkeiten (Nebel) in Gas.

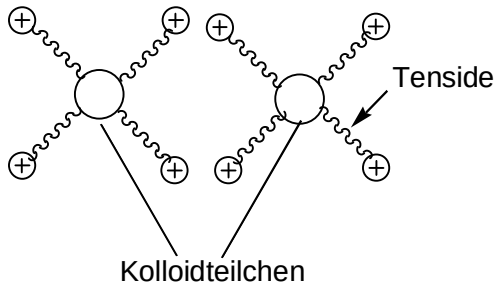
Suspensionen: Verteilung feinster Feststoffe in Flüssigkeiten (z. B. für Farben).

Emulsion: Verteilung feinster Flüssigkeiten in Flüssigkeiten (z. B. Milch)

Schaum: Verteilung von Gas in Feststoff.

Besitzen alle Kolloidteilchen die gleiche Größe, spricht man von monodispersem System. Ballen sich die Teilchen eines Kolloidsystem zusammen, flocken sie aus = Koagulation (Aggregation) = führt zur Verkleinerung der Oberfläche = energetisch günstig.

Nanopartikel neigen zur Aggregation. Unterdrückung von Aggregation durch Tenside oder Schutzkolloide.



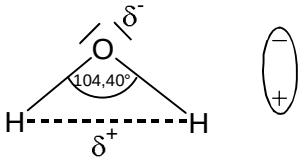

Die gleichsinnige Ladung der Tenside unterbindet die Koagulation der Kolloidteilchen.

Vorteile kolloidaler Systeme: Wasser-Polymer (Farben) hoher Anteil an Kolloiden bei relativ geringer Viskosität (Zähigkeit).

## Lösungen

Lösungen können als echte (homogene) Lösungen oder kolloidale (inhomogene) Lösungen vorliegen. Echte Lösungen bestehen aus Lösungsmittel und gelösten Stoffen mit einer

Teilchengröße von bis zu wenigen Nanometern. Beispiel: Zucker in $H_2O$. Es liegt eine molekulare Mischung mit homogenen Eigenschaften vor.
Lösungsmittel werden nach ihrer Polarität (Dipolmoment) eingeteilt. Das Dipolmoment eines Moleküls hängt von Unterschieden in der Ladungsdichteverteilung aufgrund unterschiedlicher Elektronegativitäten ab.



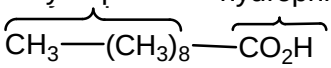




Je polarer eine Bindung ist, umso größer ist ihr Dipolmoment.

Polare (hydrophile) Lösungsmittel sind z. B. $H_2O$, $CH_3OH$, Methanol, Ethanol, Essigsäure, $CH_3$-$CO_2H$, Pyridin $C_2H_5N$.
In polaren Lösungsmitteln können hydrophile Substanzen gelöst werden, z. B. Zucker, Salze, polare Flüssigkeiten, z. B. Essigsäure in Wasser. Hydrophobe Stoffe lösen sich nicht oder nur sehr wenig in polaren Lösungsmitteln.
Unpolare (hydrophobe) Lösungsmittel sind z. B. Kohlenwasserstoffe, Alkane, Benzol, Cyclohexan, Toluol, Petrolether, Tetrachlorkohlenstoff.
Hydrophobe Substanzen z. B. Fette, Aldehyde, Ketone lösen sich in unpolaren Lösungsmitteln.
Achtung: Proteine und Fettsäuren enthalten stark hydrophile und stark hydrophobe Bestandteile in einem Molekül chemisch gebunden.

z. B. hydrophob hydrophil




Dekansäure

Was passiert in $H_2O$? Was passiert in Toluol?

→ Mizellbildung
→ kolloidale Lösungen

Die Löslichkeit eines Stoffes hängt von der Änderung der freien Enthalpie ($\Delta G$) ab. Chemische Prozesse laufen nur freiwillig ab, wenn $\Delta G$ negativ ist. Ist $\Delta G = 0$, ist das System im Gleichgewicht.

Es gilt $\Delta G = \Delta H_s - T\Delta s$ Gibb-Helmholtzsche Gleichung

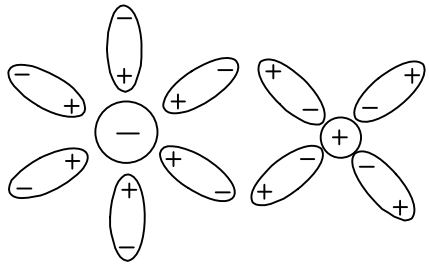
$\Delta G$ = freie Enthalpie

$\Delta H_s$ = Lösungsenthalpie } jeweils Änderung ($\Delta$)

$\Delta S$ = Entropie

Alle Systeme streben nach dem Zustand geringster Energie (Enthalpie) und maximaler Unordnung (Entropie).

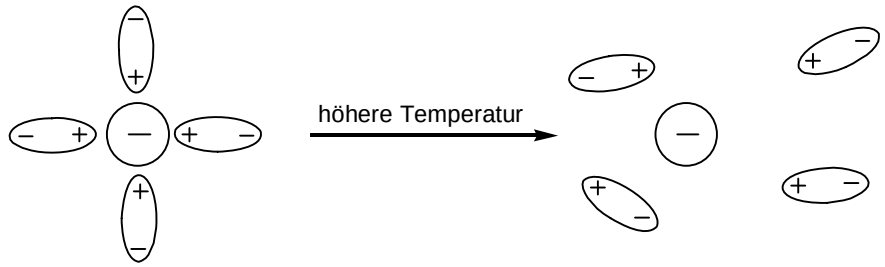
Lösevorgang z. B. für Ionen



Ionen werden von Lösungsmittelmolekülen entsprechend der Dipole solvatisiert und durch Lösungsmittelmoleküle voneinander getrennt.

Bei einem Salzkristall bestehend aus einem Ionengitter wird dieses durch Lösungsmittelmoleküle zerstört (ausgefällt).

Ist die Solvatationsenthalpie ($\Delta H_s$) größer als die Gitterenergie, so ist der Lösevorgang exotherm (energieabgebend) und es wird Wärme frei (z. B. $MgCl_2$). Ist $\Delta H_s$ kleiner als die Gitterenergie, wird Energie verbraucht, der Lösevorgang ist endotherm, die Lösung kühlt sich ab, z. B. $NH_4Cl$ in $H_2O$. Beim Lösen ist $\Delta S$ in der Regel positiv, da die gelösten Stoffe, z. B. Ionen, von dem hochgeordneten Zustand im Kristall in den deutlich weniger geordneten Zustand in Lösung übergehen (meist nur Nahordnungen). $\Delta H_s$ hängt auch von der Polarität des Lösungsmittels ab und ist meist umgekehrt proportional der Temperatur. Dies gilt besonders für Ionen (Hydrathülle!)



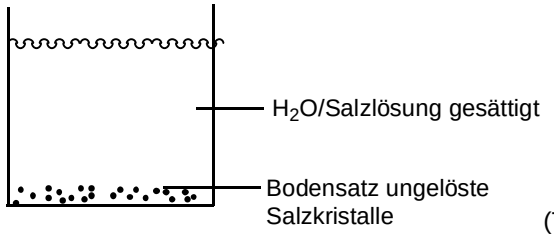

Hydrathülle intakt — Ion in Lösung

Hydrathülle zerstört, Ion fällt aus der Lösung aus, wird unlöslich

Schaltung der Löslichkeit durch Temperatur

## Löslichkeit

Die Löslichkeit einer Substanz in einem Lösungsmittel hängt wesentlich von dem hydrophilen/hydrophoben Charakter des Stoffes ab und von der Temperatur. Man spricht von gesättigten Lösungen, wenn die maximale Löslichkeit erreicht worden ist.




(Trennung durch Dekantieren (Abschütten der Lösung))

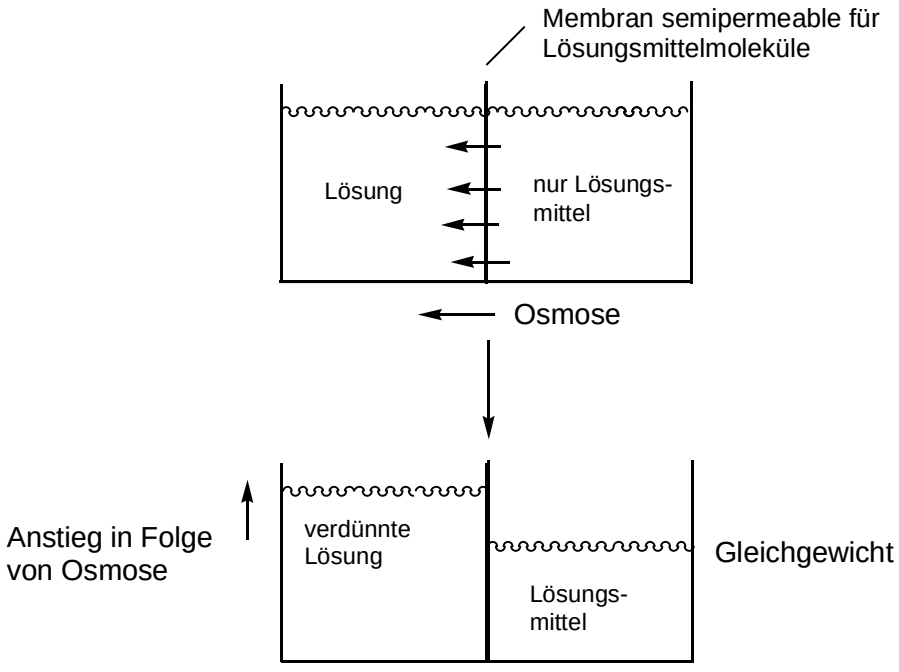
Die Lösung wird angegeben in g/100 g Lösungsmittel oder in mol/kg Lösung.

Beispiel: $AgNO_3$ : 4,02 mol/kg oder 215,3 g/100 g $H_2O$.

- Lösungen haben einen niedrigeren Dampfdruck als die reinen Lösungsmittel.
- Lösungen haben einen höheren Siedepunkt als die reinen Lösungsmittel.
- Lösungen haben einen niedrigeren Schmelzpunkt als die reinen Lösungsmittel.

## Osmose

Gibt man in ein Gefäß, das durch eine semipermeable (teildurchlässige) Membran von einem anderen Gefäß getrennt ist, eine Lösung und in das andere Gefäß nur das Lösungsmittel, so wandern Lösungsmittelmoleküle durch die Membran und verdünnen die Lösung (Osmose) = es kommt zur Volumenzunahme = Zellen können also platzen!



Der durch Osmose einer Lösung entstehende Druck heißt osmotischer Druck ($\pi$).

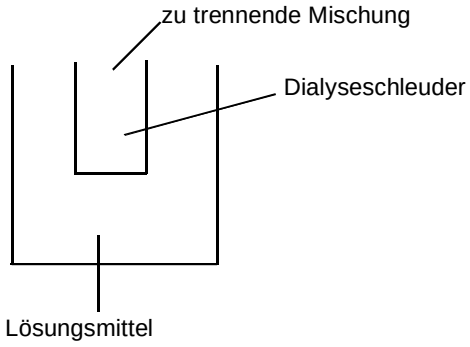
$\pi \cdot V = n \cdot RT$

$\pi$ ist unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes.

Lösungsmittel mit gleichem osmotischem Druck werden als isotonische Lösung bezeichnet. Physiologische Kochsalz(NaCl)-Lösung (0,9 %) hat den gleichen osmotischen Druck wie Blut.
Hypertonisch bei höherem osmotischen Druck
Hypotonisch bei niedrigerem osmotischen Druck

## Dialyse

Dialyse ist die physikalische Trennung von gelösten niedermolekularen Stoffen von makromolekularen oder kolloidalen Stoffen, die nicht oder nur schwer durch eine Membran diffundieren.

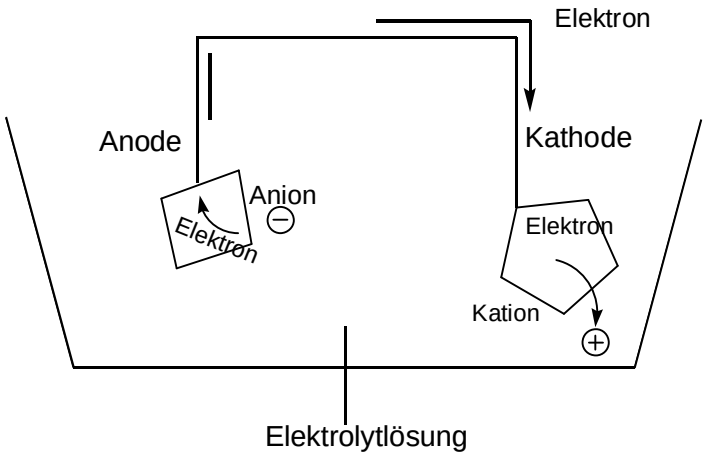



## Löslichkeit von Gasen in flüssigen Lösungsmitteln

Sie hängt von der Temperatur und dem Gaspartikeldruck in der Lösung ab. Hoher Druck erhöht die Löslichkeit. Durch Einfrieren des Lösungsmittels wird die Gaslöslichkeit sehr gering (Entgasen).

## Elektrolytlösungen

Zerfällt ein Stoff in wässriger Lösung vollständig in Ionen, so ist er dissoziert = elektrolytische Dissoziation und der Stoff ist der Elektrolyt. Elektrolyte leiten elektrischen Strom, wobei die Kationen zur Kathode wandern, wo sie Elektronen aufnehmen, und die Anionen wandern zur Anode, wo sie Elektronen abgeben.




In allen Systemen ist die Summe der Kationen und Anionen gleich.

Dissoziation von Natriumacetat

$$CH_3CO_2^-Na^+ \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + Na^+$$

$$K = \frac{c\,(CH_3CO_2^-) \cdot c\,(Na+)}{c\,(CH_3CO_2^-Na^+)}$$

**K = Dissoziationskonstante**

# Redoxsysteme

## Oxidationszahl

Die Oxidationszahl eines Elements ist die Zahl der formalen Ladungen eines Atoms in einem Molekül, die man erhält, wenn man sich das Molekül aus Ionen aufgebaut denkt.

Sie darf nicht mit der Partialladung ($\delta^+$, $\delta^-$) verwechselt werden, da bei beiden Polarisierung des Moleküls entsteht.

Schreibweise für Oxidationszahlen

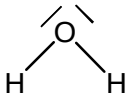
$\overset{0}{Na}$ Na(0) $\overset{+2}{Fe}$ Fe(II)

Regeln zur Ermittlung von Oxidationszahlen (OxZ)

1. Die OxZ eines Atoms in elementarem Zustand = 0
2. Die OxZ eines einatomigen Ions entspricht seiner Ladung.
3. In Molekülen ist die OxZ des Elementes mit der kleineren Elektronegativität positiv, diejenige des Elementes mit der größeren Elektronegativität negativ.
4. Die algebraische Summe der OxZ der Atome eines neutralen Moleküls ist Null.
5. Die Summe des OxZ eines Ions entspricht seiner Ladung.
6. Die OxZ von H in Verbindungen ist +1 (Ausnahme: Hydride = -1)
7. Die OxZ von Sauerstoff = -2
8. Bei Bindungspartnern gleicher Elektronegativität wird das Elektron geteilt.

Zuordnung aller Elektronen einschließlich bindende Elektronen abzüglich Valenzelektronen ergibt die OxZ.

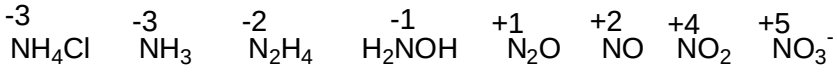
$H_2O$



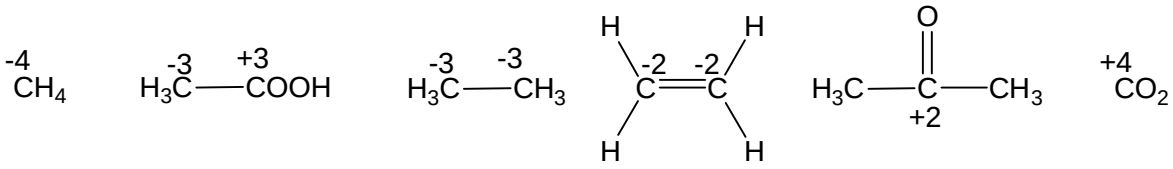

| für Sauerstoff | |
|---|---|
| zugeordnete Elektronen | 8 |
| Valenzelektronen | 6 |
| OxZ | -2 |

$H_2O_2$ OxZ O = -1

OxZ von Stickstoff in verschiedenen Verbindungen:




OxZ von Kohlenstoff

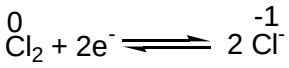



(Aceton)

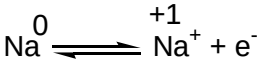
## Reduktion und Oxidation

Reduktion: Teilchen (Atom, Ion oder Molekül)

Nimmt Elektronen auf ⟶ OxZ sinkt.

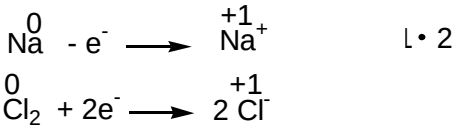



Oxidation: Teilchen gibt Elektronen ab ⟶ OxZ steigt.

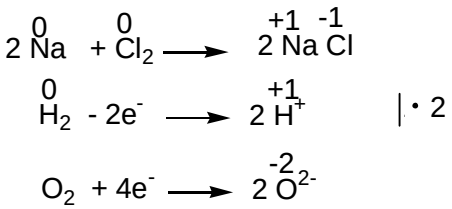



Reduktion und Oxidation sind miteinander gekoppelt = Redoxpaar = Redoxreaktionen = Elektronenverschiebung.

Die Summe der Ladungen (auch OxZ) und die Summe der Elemente muss auf beiden Seiten bei einer Redoxreaktion gleich sein. Ist dies nicht unmittelbar der Fall, muss ein Koeffizienten-Ausgleich hergestellt werden.




---




---

$\overset{0}{2\,H_2} + \overset{0}{O_2} \longrightarrow \overset{+1\ -2}{2\,H_2O}$

---

$\overset{+1\ +5\ -2}{4\,H\,N\,O_3} + Cu \longrightarrow \overset{+2\ +5\ -2}{Cu(NO_3)_2} + \overset{+4\ -2}{2\,NO_2} + \overset{+1\ -2}{2\,H_2O}$

---

$\overset{+7\ -2}{MnO_4^-} + 8\,H_3O^+ + 5\,\overset{+2}{Fe^{2+}} \longrightarrow 5\,\overset{+3}{Fe^{3+}} + \overset{+2}{Mn^{2+}} + 12\,H_2O$

Beispiele für Reduktionsmittel: Natrium, Kalium, Kohlenstoff, Wasserstoff
Beispiele für Oxidationsmittel: Sauerstoff, Ozon($O_3$), Chlor, $HNO_3$ (Salpetersäure), Kaliumpermanganat ($KMnO_4$), Schwefelsäure

Ob eine Redoxreaktion möglich ist, hängt von der Stellung der Reaktionspartner in der Spannungsreihe ab. Die Spannungsreihe erhält man durch Potentialmessungen gegenüber den Normalwasserstoffelektronen (NWE). Die NWE ist eine Halbzelle. Sie besteht aus einer Platinelektrode, die bei 25 °C von $H_2$-Gas bei einem Druck von 1 bar umspült wird. Die reduzierende Wirkung eines Stoffes ist umso größer, je negativer das elektrische Potential gegenüber den NWE ist (negatives elektrochemisches Potential (E °)).

Li -3,07 Zn -0,76 $H_2$ Cu +0,35
$\longrightarrow$ reduzierende Wirkung nimmt ab
$Cl^-$ +1,36 $F^-$ +3,06

Eine Redoxreaktion läuft umso schneller ab, je größer die Differenz der elektrochemischen Potentiale der Reaktionspartner ist.

## Säuren und Basen

Brønsted-Säuren - Protonen($H^+$)-Donatoren
Stoffe, die Protonen abgeben, bezeichnet man als Brøndsted-Säuren.
Beispiele: HCl, $HNO_3$, $H_2SO_4$, $CH_3$-$CO_2H$, $H_2S$
Brønsted-Basen - Protonenakzeptoren
Stoffe, die Protonen aufnehmen können.
Beispeile: $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$
$Na^+OH^- + HCl \rightleftharpoons NaCl + H_2O$

Salze sind Stoffe, die im festen Zustand aus Ionen aufgebaut sind, z. B. NaCl, $NH_4Cl$, $Na_2So_4$, $CaSO_4$.

Eine Säure kann ihr Proton nur abgeben, wenn das Proton von einer Base aufgenommen wird.
Säure – Basen – Reaktion
Protonenaufnahme / Protonenabgabe sind reversibel – Gleichgewichtsreaktion
⟶ Protonengleichgewicht

Stoffe, die einer starken Base gegenüber als Säure und einer starken Säure gegenüber als Base reagieren können, bezeichnet man als amphoter.
z. B. $H_2O$, $HCO_3^-$, $H_2PO_4^-$, $HSO_4^-$

$H_2O$ ist als schwacher amphoterer Elektrolyt gering dissoziert.

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

$H^+$ nicht frei existent $H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$

$H_5O_2^+$

$H_7O_3^+$

$H_3O^+$ = Hydroniumion

$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ Autoprotolyse des Wassers

$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ Starke Säure, schwache Säure !!!!!

Massenwirkungsgesetz des Wassers

$$K = \frac{C_{Produkte}}{C_{Edukte}}$$

$$K = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(OH^-)}{c^2(H_2O)} = 3{,}26 \times 10^{-18} \text{ ( bei 293 K)}$$

$c(H_3O^+)\, c(OH^-) = Kw =$ Ionenprodukt des Wassers $1 \cdot 10^{-14}\ mol^2/L^2$

$$c(H_3O^+) = c(OH) = \sqrt{10^{-14} \frac{mol^2}{L^2}} = 10^{-7} \frac{mol}{L}$$

Eine wässrige Lösung reagiert neutral, wenn in ihr die Wasserstoffionenkonzentration den Wert von $10^{-7} \frac{mol}{L}$ hat.

Den negativen dekadischen Logarithmus bezeichnet man als pH-Wert (potentia hydrogenii).

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

Der pH-Wert ist ein Maß für die Acidität bzw. Basizität einer verdünnten wässrigen Lösung.

| | |
|---|---|
| Neutral | pH = 7 |
| Sauer | pH = <7 |
| Basisch (alkalisch) | pH = >7 |

Blutplasma pH = 7,4; gesunde Haut pH = 5,5; Magensaft pH = 1,4; Wein pH = 2,8-3,8; Regen pH = 5,6

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

$pH + pOH = pkw = 14$

| | |
|---|---|
| pH < 0 | = übersauer z. B. 5 M $HClO_4$ |
| pH > 14 | = überalkalisch z. B. Alkalischmelze |

<u>Säure- und Basenstärke</u>

$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

| | |
|---|---|
| HA | irgendeine Säure |
| $A^-$ | Basenion |

$$K = \frac{c\ (H_3O^+) \cdot c\ (A^-)}{c\ (HA) \cdot c\ (H_2O)}$$

In verdünnten Lösungen kann $H_2O$ als konstant angesehen werden, daher Vereinfachung.

$$K \cdot c\ (H_2O) = K_S = \frac{c\ (H_3O^+) \cdot c\ (A^-)}{c\ (HA)}$$

Für Basen

$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

$$K' = \frac{c(BH^+) \cdot c(OH^-)}{c(H_2O) \cdot c(B)}$$

$H_2O$ konstant (verdünnte Lösung)

$$K' \cdot c(H_2O) = K_B \quad \frac{c(BH^+) \cdot c(OH^-)}{c(B)}$$

$K_S$ = Säurestärke
$K_B$ = Basenstärke
$pK_S = -\lg K_S$
$pK_B = -\lg K_B$
$pK_S + pK_B = 14$

## pH-Wert-Berechnung

### Starke Säuren und Basen

Starke Säuren $pK_S < 1$

Reagieren praktisch komplett mit $H_2O$, d. h. Protonenkonzentration $\hat{=}$ Gesamtkonzentration bei Säure, z. B. 0,01 M wässrige HCl = $C_{Säure}$

$$\Longrightarrow c(H_3O^+) = 0{,}01 = 10^{-2} \frac{mol}{L} \Longrightarrow pH = 2$$

Das gleich gilt für starke Basen

0,1 M NaOH

$$c(OH^-) = 0{,}1 = 10^{-1} \frac{mol}{L} \qquad p(OH) = 1$$

$$c(OH^-) \cdot c(H_3O^+) = 10^{-14}$$

$$\Longrightarrow \quad c(H_3O^+) = 10^{-13} \frac{mol}{L} \quad \Longrightarrow \quad pH = 13$$

### Schwache Säuren und Basen

Nur schwache Protolyse, alle Reaktanden liegen in messbaren Konzentrationen vor.

$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$$pH = \frac{pK_S - \lg C_{Säure}}{2}$$

Bei sehr verdünnten schwachen Säuren gilt $pH = -\lg C_{Säure}$

Bei schwachen Basen

$$pH = 7 + \frac{1}{2}\ (pK_S + \lg C_{Basen})$$

$$pOH = \frac{pK_B - \lg C_{Basen}}{2}$$

Beispiele:

<u>Säure:</u> 0,1 M HCN-Lösung, $pK_{S\ HCN} = 9,4$ pH = ?

$$C = 0,1\ mol/L = 10^{-1}\ \frac{mol}{L} \quad \Longrightarrow \quad pH = \frac{9,4 + 1}{2} = 5,2$$

<u>Base:</u> 0,1 M $Na_2CO_3$

$CO_3^{2-}$ reagiert basisch mit $H_2O$. Die konjugierte Säure zu $CO_3^{2-}$ ist $HCO_3^-$ dessen $pK_S = 10,4$

$pK_S + pK_B = 14 \Longrightarrow pK_B = 14-10,4 = 3,6$

$$pOH = \frac{3,6 - \lg 0,1}{2} = \frac{3,6 - (-1)}{2} = 2,3 \qquad pH = 14-2,3 = 11,7$$

Tabelle: Starke und schwache Säuren-Basen-Paare

| $pK_s$ | Säure | ← Korrespondierende → | | | | Base | $pK_B$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -10 | Sehr | $HClO_4$ | Perchlorsäure | $ClO_4^-$ | Perchloration | sehr | ≈24 |
| -6 | starke | $HCl_{aq}$ | Salzsäure | $Cl^-$ | Cloridion | schwache | 20 |
| -3 | Säure | $H_2SO_4$ | Schwefelsäure | $HSO_4^-$ | Hydrogen-sulfation | Base | 17 |
| -1,76 | | $H_3O^+$ | Oxoniumion | $H_2O$ | Wasser[1)] | | 15,76 |
| 1,92 | | $H_2SO_3$ | Schwefelige Säure | $HSO_3^-$ | Hydrogen-sulfition | | 12,08 |
| 1,92 | | $HSO_4^-$ | Hydrogen-sulfation | $SO_4^{2-}$ | Sulfation | | 12,08 |
| 1,96 | | $H_3PO_4$ | Orthophos-phorsäure | $H_2PO_4^-$ | Dihydrogen-phosphation | | 12,04 |
| 4,76 | | HAc | Essigsäure | $Ac^-$ | Acetation | | 9,25 |
| 6,52 | | $H_2CO_3$ | Kohlensäure | $HCO_3^-$ | Hydrogen-carbonation | | 7,48 |
| 7 | | $HSO_3^-$ | Hydrogen-sulfition | $SO_3^{2-}$ | Sulfition | | 7 |
| 9,25 | | $NH_4^+$ | Ammoniumion | $NH_3$ | Ammoniak | | 4,75 |
| 10,4 | | $HCO_3^-$ | Hydrogen-carbonation | $CO_3^{2-}$ | Carbonation | | 3,6 |
| 15,76 | sehr schwache | $H_2O$ | Wasser | $OH^-$ | Hydoxidion | sehr starke Base | -1,76 |
| 24 | Säure | $OH^-$ | Hydroxidion | $O^{2-}$ | Oxidion | | -10 |

Die Stärke der Säure nimmt ab. ↓

Die Stärke der Base nimmt zu. ↓

1) wegen $\frac{c(H^+) \cdot c(OH^-)}{c(H_2O)} = \frac{10^{-14}}{55,5} = 1,8 \cdot 10^{-16}$, um $H^+$, $OH^-$ und $H_2O$ in die Tabelle aufnehmen können. Bei der Ableitung von $K_w$ über die Aktivitäten ist $pK_S(H_2O) = 14$ und $pK_S(H_3O^+) = 0$.

Mehrwertige Säure:

z. B. $H_3PO_4$

1. Stufe $H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$ $K_{S1} = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(H_2PO_4^-)}{c(H_3PO_4)}$

$= 1{,}1 \cdot 10^{-2}$; $pK_S = 1{,}96$

2. Stufe $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$ $K_{S2} = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(HPO_4^{2-})}{c(H_2PO_4^{2-})}$

$= 6{,}1 \cdot 10^{-8}$; $pK_{S2} = 7{,}21$

3. Stufe $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$ $K_{S3} = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(PO_4^{3-})}{c(HPO_4^{2-})}$

$= 9{,}7 \cdot 10^{-13}$; $pK_{S3} = 12{,}32$

Gesamtreaktion

$H_3PO_4 = 3\ H^+ + PO_4^{3-}$

$K_{1,2,3} = \frac{c^3(H^+) \cdot c(PO_4^{3-})}{c(H_3PO_4)}$

$K_{1,2,3} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$

Bei $H_3PO_4$ spielt die dritte Protolysestufe praktisch keine Rolle. Im Falle von $Na_2HPO_4$ ist auch $pK_{S3}$ wichtig.

## Protolysereaktionen beim Lösung von Salzen in $H_2O$

Salze entstehen durch Reaktionen von Säure und Basen.

Salze starker Säuren und Basen, z. B. NaCl, reagieren beim Lösen in $H_2O$ neutral.

Salze können aufgrund von Protolyse mit $H_2O$ $OH^-$- Ionen bilden Anionbasen

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$ $pK_{B\ CH_3CO_2^-} = 9{,}25$

$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ $pK_{B\ CO_3^{2-}} = 3{,}6$

Anionsäuren sind z. B.

$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$ aus $NaHSO_4$

$H_2O + H_2PO_4^{2-} \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$ aus $NaH_2PO_4$

Anionsäuren sind Salze, deren Anionen beim Lösen Protonen bilden und sauer reagieren, wenn die gebildete Base schwach ist.

Kationensäuren entstehen beim Lösen bestimmter Salze

$NH_4^+ + H_2O + Cl^- \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3 + Cl^-$ $\quad pK_{S\,NH_4^+} = 9{,}21$

$$\frac{9{,}21 - \lg C_{NH_4Cl}}{2}$$

Kationen sind Salze, deren Kationen beim Lösen Protonen bilden und sauer reagieren, wenn die gebildete Base schwach ist.

Beispiele für Anionenbasen

$Na^+CN^- + H_2O \rightarrow Na^+ + OH^- + HCN$ schwache Säure

$NaHCO_3 + H_2O \rightarrow Na^+ + OH + H_2CO_3$

für $NH_4Cl = \frac{0{,}1\ mol}{L}$

$pH = \frac{9{,}21 + 1}{2} = 5{,}1$

Als Neutralisation bezeichnet man Säure-Basereaktionen, bei denen ein pH-Wert von 7 eingestellt wird.

## Protolysegrad ($\alpha$)

→ Dissoziationsgrad

$$\alpha = \frac{\text{Konzentration protolysierter HA-Moleküle}}{\text{Konzentration der HA-Moleküle vor der Protolyse}}$$

Ostwaldsches Verdünnungsgesetz

$$K_S = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha}$$

Starke Säure = $\alpha \approx 1$

Schwache Säure = $\alpha << 1$

Vereinfacht gilt: $\alpha = \sqrt{\frac{K_S}{c}}$

Der Protolysegrad schwacher Säuren wächst mit abnehmender Verdünnung, !

z. B. 0,1 M $CH_3COOH$ $\alpha = 0{,}013$

0,001 M $CH_3COOH$ $\alpha = 0{,}125$

## Titrationskurven

Durch Titrieren bestimmt man die Menge eines gelösten Stoffes durch Zugabe einer Reagenzlösung, bis eine Umwandlungsreaktion einsetzt → Äquivalenzpunkt

- Säuregehalt wird durch Basenzugabe bestimmt.
- Basengehalt wird durch Säurezugabe bestimmt.

Maßlösungen sind Lösungen mit genau bekanntem Gehalt (Molarität) an Reagenz.

Starke Basen titriert man mit starken Basen.
Äquivalenzpunkt fällt mit Neutralpunkt zusammen.

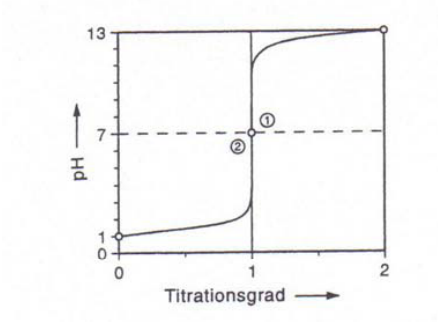



Abbildung. pH-Diagramm zur Titration von sehr starken Säuren mit sehr starken Basen. 0,1 M HCl/0,1 M NaOH

Der Wendepunkt weicht umso mehr ab, je schwächer die Säure oder Lauge ist und die Spannung am Äquivalenzpunkt wird umso geringer.

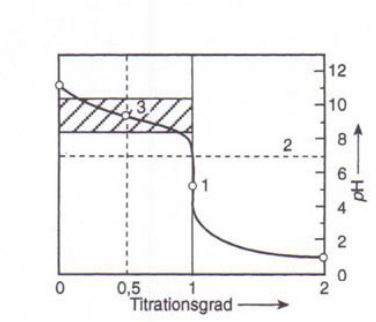



Abbildung. pH-Diagramm zur Titration einer 0,1 M Lösung von $NH_3$ mit einer sehr starken Säure.

z. B. $NH_3$ – Titration mit einer schwachen Säure

pH-Abhängigkeit von Säure/Basen-Gleichgewichten, Pufferlösungen

Henderson-Hasselbach-Gleichung (Puffergleichung)

$$pH = pK_S + \lg \frac{C_{Salz}}{C_{Säure}}$$

Bedeutung

- Bei bekanntem pH kann das Konzentrationsverhältnis von Säure und konjugierter Base berechnet werden.
- Bei $pH = pK_s$ ist $\lg \frac{C_{Salz}}{C_{Säure}} = 1$
- wenn $pH = pK_S \rightarrow$ Wendepunkt der Pufferkurve; $C_{Salz} = C_{Säure}$
- Verdünnung von Pufferlösungen führt nicht zur Änderung des pH-Wertes, Verhältnisse ändern sich nicht.
- pH-Wert-Änderung bei Zugabe einer schwachen Säure bzw. des Salzes, ebenso für Laugen.

<u>Puffer:</u> Sind Lösungen, deren pH-Wert bei der Zugabe von Säuren oder Basen weitgehend konstant bleibt. Puffer bestehen aus schwachen Säuren bzw. Basen und ihren korrespondierenden Salzen.

<u>Pufferkapazität:</u> Eine Pufferlösung hat die Pufferkapazität 1, wenn die Zugabe von 1 mol Säure zu 1 L Pufferlösung den pH-Wert um eine Einheit ändert.

Blut Puffer $pH = 7{,}39 \pm 0{,}05$

Bicarbonatpuffer $H_2O + CO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$

Phosphatpuffer $H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$

Acetatpuffer $H_3O^+ + CH_3CO_2^- \rightleftharpoons CH_3CO_2H + H_2O$

Pufferwirkung am Beispiel von Acetatpuffer: Zugabe von NaOH

Reaktion mit der wenig protolysierten $CH_3CO_2H$, daher ändert die für die Reaktion mit NaOH verbrauchte $CH_3CO_2H$ wenig den pH-Wert.

$$CH_3CO_2H + Na^+ + OH \rightleftharpoons CH_3\text{-}CO_2^- + Na^+ + H_2O$$

Die zugesetzte Base wird vom Puffersystem abgepuffert.

<u>Beispiel für pH-Wert – Berechnung von Puffer:</u>

Lösung 1: 1 L Pufferlösung 0,1 mol $CH_3COOH$ ($pK_S = 4{,}76$)
und 0,1 mol Natriumacetat ($CH_3COO^-Na^+$)

$$pH = 4{,}76 + \lg \frac{0{,}1}{0{,}1} = 4{,}76$$

Lösung 2: 1 mL NaOH mit 1 mol/L →1 mL enthält dann 0,001 mol NaOH

pH = ?? wenn Lösung 1 und 2 zusammengegeben werden

0,001 mol NaOH neutralisieren 0,001 mol $CH_3CO_2^+$ und es entstehen zusätzlich 0,001 mol $CH_3CO_2^-$ zusätzlich, d. h. $\frac{C_{Salz}}{C_{Säure}}$ ändert sich, $pH = 4{,}76 + \lg \frac{0{,}101}{0{,}099} = 4{,}76 + \lg 1{,}02 = 4{,}76 + 0{,}0086 = 4{,}7686$

## pH-Messungen

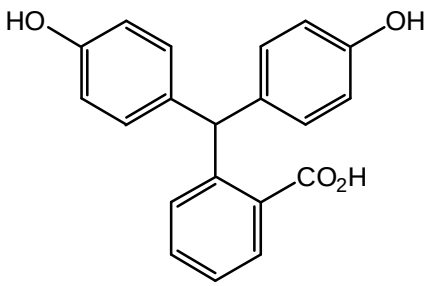
Indikatorpapier

| **Indikator** | **Umschlagsgebiet** | **sauer → basisch** |
|---|---|---|
| Thymolblau | 1,2-2,8 | rot-gelb |
| Methylorange | 3,0-4,4 | rot-orangegelb |
| Kongorot | 3,0-5,2 | blauviolett-rot |
| Methylrot | 4,4-6,2 | rot-gelb |
| Bromthymolblau | 6,2-7,6 | gelb-blau |
| Phenolphthalein | 8,0-10,0 | farblos-rot |

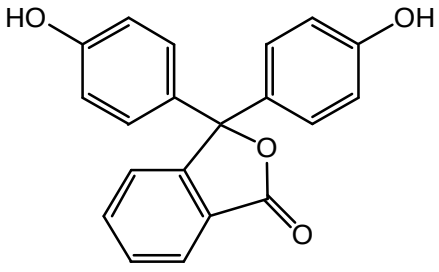
Lewissäure ist ein Elektronenpaarakzeptor, z. B. $SO_3$, $BF_3$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$

Lewisbase ist ein Elektronenpaardonator, z. B. $NH_3$, $OH^-$, $NH_2^-$, $ClO^-$, $SO_3^{2-}$.

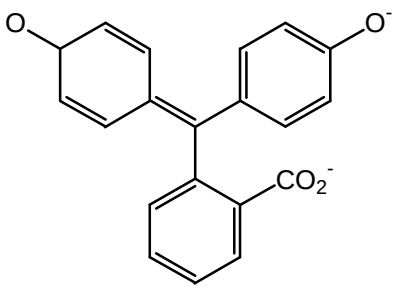
## Phenolphthalein



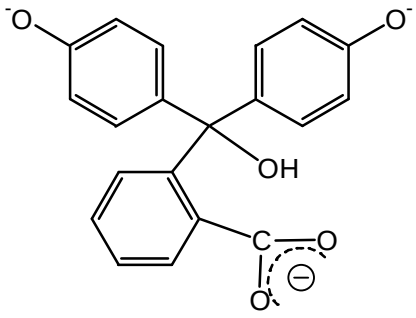

pH < 0
rot




ph = 0-8,2
farblos




pH = 8,2 - 12,0
rosa




ph > 12

# Anorganische Chemie

# für Biologen und Humanbiologen

## Hauptgruppenelemente

| | |
|---|---|
| Wasserstoff | (H) |
| Alkalimetalle / Erdalkalimetalle | (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr / Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) |
| Borgruppe | (B, Al, Ga, In Tl) |
| Kohlenstoffgruppe | (C, Si, Ge, Sn, Pb) |
| Stickstoffgruppe | (N, P, As, Sb, Bi) |
| Chalkogene | (O, S, Se, Te, Po) |
| Halogene | (F, Cl, Br, I, At) |
| Edelgase | (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) |

## Nebengruppenelemente

| | | |
|---|---|---|
| I. | Nebengruppe | (Cu, Ag, Au) |
| II. | Nebengruppe | (Zn, Cd, Hg) |
| IV. | Nebengruppe | (Ti) |
| VI. | Nebengruppe | (Cr, Mo, W) |
| VII. | Nebengruppe | (Mn) |
| VIII. | Nebengruppe | (Fe, Co, Ni, Pt, Pd) |

## Wasserstoff (H)

EN 2,1 Elektronenkonfiguration $1\ s^1$

Nichtmetall, Gas bei Normalbedingungen

$H_2$ Smp = -259 °C, Sdp = -253 °C

Metallischer Wasserstoff bei 3-4 Millionen bar

Vorkommen: natürlich selten (Vulkane)

Gewinnung: z. B. durch Kohlevergasung

$C + H_2O \xrightarrow{1000\ °C} CO + H_2$

$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$

$CH_4 + H_2O \underset{900\ °C}{\overset{Ni}{\rightleftharpoons}} CO + 3\ H_2$

$H_2 \rightarrow$ Wichtig für Brennstoffzelle!

$H_2$ ist ein wichtiges Reduktionsmittel z. B.

$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$

$N_2 + 3\ H_2 \rightleftharpoons 2\ NH_3$ Haber/Bosch-Verfahren

$\downarrow$

Dünger

Knallgasreaktion

$H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O \qquad \Delta H = -239\ kJ/mol$

Mit Alkali- und Erdalkalimetallen bildet H salzartige Hydride z. B. NaH. Hier hat H die OxZ -1! Derartige Hydride sind sehr starke Reduktionsmittel ($\rightarrow$ Li, Al, $H_4$)

## Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)

Sehr elektropositiv (d. h. niedrige EN)

Elektronenkonfiguration – Valenzschale $s^1$

Alle Alkalimetalle reagieren als Elemente heftig mit Wasser und Alkohol !!!!

## Lithium (Li)  Smp 180 °C, Sdp 1330 °C

Kommt in Silicaten vor – nicht elementar (starkes Reduktionsmittel)

Herstellung: Schutzelektrolyse mit LiCl mit KCl als Flussmittel

Verwendung: Lithiumionenakkus

$$LiMO_x + C_n \underset{\text{Entladen}}{\overset{\text{Ladung}}{\rightleftharpoons}} Li_{1-y}MO_x + Li_yC_n$$

M = Co, Mn, Ni; C = Graphit, Koks

Reaktion $4\,Li + O_2 \longrightarrow 2\,LiO_2$

$2\,Li + H_2 \xrightarrow{600\text{-}700\,^\circ C} 2\,LiH$

$4\,LiH + AlCO_3 \longrightarrow LiAlH_4$
Lithiumaluminiumhydrid

$LiAlH_4$ Reduktionsmittel reagiert heftig mit $H_2O$

LiCl Salz, z. B.

$2\,Li + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,LiOH + H_2$
$LiOH + HCl \longrightarrow LiCl + H_2O$

## Natrium (Na)

Na Vorkommen als $Na^+$ (Meersalz, Steinsalz, NaCl, $NaNO_3$ (Chilesalpeter), $Na_2CO_3$ (Soda), $NaSO_4 \cdot 10\,OH_2O$ (Glaubersalz), $Na_3[AlF_6]$ (Kristallwasser) Kryolith

Herstellung: durch Schmelzelektrolyse

$2\,NaCl \longrightarrow 2\,Na + Cl_2$

Reaktionen $Na + Cl_2 \longrightarrow 2\,NaCl$ NaOH starke Base

$2\,Na + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,NaOH + H_2$

$2\,Na + 2\,CH_3—CH_2—OH \longrightarrow 2\,CH_3—CH_2—ONa + H_2$
Natriumalkoholat (reagiert basisch)

Natrium löst sich mit blauer Farbe in flüssigem Ammoniak $NH_3$ (Sdp +33,4 °C) - es liegen solvatisierte $Na^+$-Ionen vor.

Beim Erhitzen bildet sich Natriumamid $NaNH_2$ (starke Base).

$2\,Na + 2\,NH_3 \longrightarrow NaNH_2 + H_2$

Trockenmittel für Ether, Kühlmittel für Kernreaktoren.

$NaSO_4$ (Glaubersalz) Trockenmittel in der organischen Synthese (1 mol $NaSO_4$, wasserfrei einzieht 10 mol Wasser aus organischen Lösungsmitteln, da das Wasser als Kristallwasser reversibel bindet).

$$2\ NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + HCl$$

(Die stärkste Säure $H_2SO_4$, drängt die schwächere Säure HCl aus ihrer Verbindung.)

$Na_2CO_3$ (Natriumcarbonat, Soda),

Schwache Base

Sodalösung = $CO_2$, gelöst in $H_2O$ (Sprudel)

Solvay-Verfahren $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$

$$NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons NH_4HCO_3$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \longrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Natriumhydrogencarbonat

$$2\ NaHCO_3 \xrightarrow{T} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Brause, Backpulver, gegen Magenübersäuerung

$$2\ NH_4Cl + CaO \longrightarrow 2\ NH_3 + CaCl_2 + H_2O$$

$NaNO_3$ Natriumnitrat, Düngemittel

$$Na_2CO_3 + 2\ HNO_3 \longrightarrow NaNO_3 + H_2O + CO_2$$

oder

$$NaOH + HNO_3 \longrightarrow NaNO_3 + H_2O$$

## Kalium (K)

Vorkommen: z. B. Feldspat + $K[AlSi_3O_8]$

$K_2SO_4$, KCl (Sylvin)

Elementar ähnlich reaktiv wie Na

$$2\ K + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ KOH + H_2$$

Herstellung: Schmelzelektrolyse von KOH

KOH Ätzkali

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + 2\ KOH$$

$KClO_3$ Kaliumchlorat

$$6\ KOH + 3\ Cl_2 \longrightarrow KClO_3 + 5\ KCl + 3\ H_2O$$

Antiseptikum, Unkrautvernichtung, Zündhölzer

$KClO_4$ Kaliumperchlorat

$$4\ ClO_3^- \xrightarrow{\Delta T} 3\ ClO_4 + Cl^-$$

## Rubidium (Rb), Cäsium (Cs)

Viel reaktionsfähiger als die niederen Homologen

Schwingung des Cäsiums angeregt durch Mikrowelle dient zur exakten Zeiteinstellung (Funkuhr).

# Erdalkalimetalle (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)

Elektronenkonfiguration $s^2$

Kommen elementar nicht vor, da ähnlich reaktiv wie Alkalimetalle.

## Beryllium (Be)

selten chromhaltiger Beryll = Smaragd (grün)
eisenhaltiger Beryll = Aquamarin (hellblau)

Herstellung: $BeF_2 + Mg \longrightarrow Be + MgF_2$

## Magnesium (Mg)

Vorkommen: Carbonaten, Chlorid, Silicat, Sulfat

$CaCO_3$, $MgCO_3$ (Dolomit), als Bestandteil des Chlorophylls

Herstellung: Schmelzflusselektrolyse von $MgCl_2$ bei 700 °C

Carbothermisches Verfahren

$$MgO + CaC_2 \longrightarrow Mg + CaO + 2\ C$$

Calciumcarbid

Verwendung: Werkstoff → Gewichtsersparnis, Reduktionsmittel
Grignard-Reaktion

MgO (Magnesia)

$MgCO_3 \xrightarrow{\Delta} MgO + CO_2$

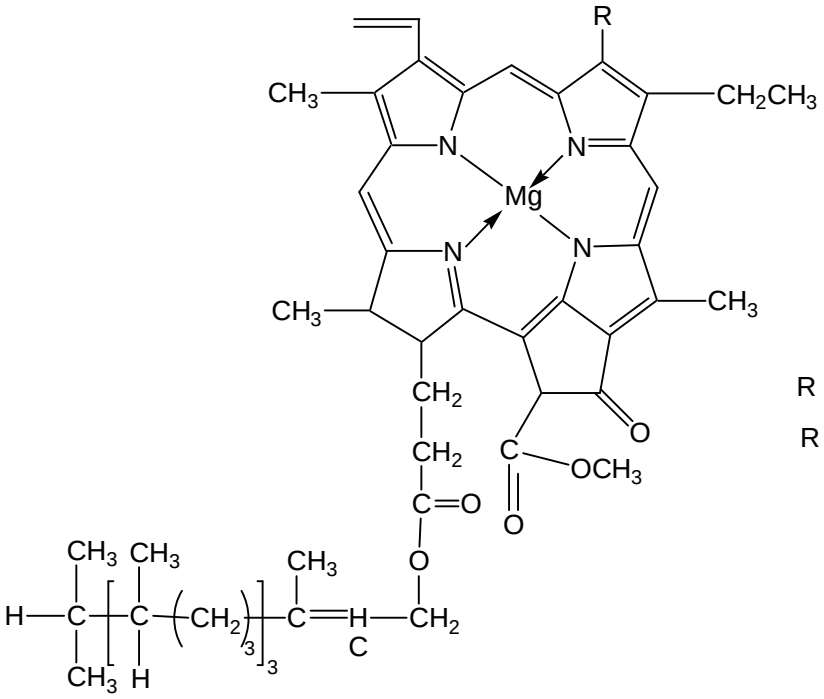
$MgCl_2$ (natürlich Carnallit)

$MgO + Cl_2 + C \rightarrow MgCl_2 + CO$

Grignard-Verbindungen

$Mg + R{-}X \longrightarrow R{-}Mg{-}X$

(X = Cl, Br)




R = $CH_3$ Chlorophyll a

R = CHO Chlorophyll b

## Borgruppe (B, Al, Ga, In, Tl)

Elektronenkonfiguration $s^2p^1$; maximal dreibindig

### Bor (B)

Bor – Sonderstellung - → nur kovalente Bindungen

Halbmetalleigenschaften

$BX_3$ (X = z. B. Cl) → Lewissäuren

z. B. $F_3 + F^- \rightarrow BF_4^-$

Vorkommen: natürlich, nur zusammen mit Sauerstoff

Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$

Kernit $Na_2B_4O_7 \cdot 4\ H_2O$

Smp 2300 °C, Sdp 3900 °C, EN 2,0

Gewinnung: Reduktion von $B_2O_3$ mit Mg oder Na → amorphes Bor
thermische Zersetzung

$BI_3$ kristallines Bor
härter als Korund α-$Al_2O_3$ (Bordiamant)

Verbindung: z. B. $BF_3$ (farbloses Gas) $B_2O_3 + 6\ HF \longrightarrow 2\ BF_3 + 3\ H_2O$

Starke Lewissäure (s. o.), bildet Additionsverbindungen z. B.

Bortrifluorid – Etherat

$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$

$B_2O_3$ Anhydrid der Borsäure $H_3BO_3$ durch Glühen

→ Anhydride = Dimere von Säure (Carbonsäureanhydride)

Borsäureester: $B(OH)_3 + 3HOCH_3 \xrightarrow{H_2SO_4} B(OCH_3)_3 + 3\ H_2O$

Borsäure

## Aluminium (Al)

Metall: Smp = 660 °C, Sdp = 2450 °C, dreibindig

Vorkommen: dritthäufigstes Element, nur in Verbindung mit Sauerstoff, Granit, Porphyr, Basalt, Gneis, Schiefer, Ton, Kaolin, $Al_2O_3$, Rubin, Saphir.

Gewinnung: z. B. Elektrolyse von $Al_2O_3$ / $Na_3AlF_6$ in der Schmelze

Eigenschaften: Al ist metallisch stabil, Oberflächenpassivierung durch Bildung dünner $Al_2O_3$-Schicht an der Oberfläche → Leichtmetall, Smp 660 °C

Thermitschweißen stark exotherme Bildung von $Al_2O_3$ durch: Reaktion von Al / $Fe_3O_4$
aluminothermisches Verfahren

Verbindungen: $Al(OH)_3$ → amphoter

$$Al(OH)_3 + 3\ H_3O^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 6\ H_2O$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons \left[Al(OH)_4\right]^-$$

$Al_2O_3$: $\gamma$-$Al_2O_3$ $\alpha$-$Al_2O_3$

$\gamma$-$Al_2O_3$: Kristallisation im kubischen Gitter, Bildung durch Erhitzen von $\gamma$-$Al(OH)_3$ auf über 400 °C, weißes Pulver, hygroskopisch (wasserabweisend), Anwendung z. b. in der Chromatographie

$\gamma$-$Al_2O_3$: Kristallisation in hexagonalem Gitter, durch Erhitzen von $\alpha$-$Al_2O_3$ auf über 1100 °C, sehr hart, nicht hygroskopisch

Rubin bzw. Saphir → $Al_2O_3$ mit Spuren von $Cr_2O_3$ bzw. $TiO_2$

<u>$AlCl_3$</u> $Al_2O_3 + 3\ C + 3\ Cl_2 \rightarrow 2\ AlCl_3 + 3\ CO$
→ sehr stark hygroskopisch, starke Lewissäure, Verwendung in Friedel-Crafts-Synthesen

+ $CH_3$—$CH_2$—Cl

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ (aus $Al(OH)_3$ / $H_2SO_4$)

<u>$LiAlH_4$</u> Reduktionsmittel

<u>$AlR_3$</u> Aluminiumtrialkyl

$AlCl_3 + 3\ RMgC \rightarrow AlR_3 + 3\ MgCl_2$

Hochreaktiv mit Flüchtigkeit! Verwendung bei der Ziegler-Natta-Polymerisation von Ethylen bzw. Propylen zur Polyethylen bzw. Polypropylen

<u>Gallium (Ga), Indium (In), Thallium (Tl)</u>→ Achtung: Thallium sehr giftig (z. B. Mäusegift)

ITO (IndiumTinOxid) → transparentes Elektrodenmaterial → wichtig für LED (Light Emitting Diodes)

## <u>Kohlenstoffgruppe</u> (C, Si, Ge, Sn, Pb)

Elektronenkonfiguration: $s^2p^2$

C = Nichtmetall
Pb = Metall

Kohlenstoffe → organische Chemie
Smp: 3730 °C (Graphit)
Sdp: 4830 °C
EN: 2,5

Kohlenstoffmodifikation: Graphit, Diamant, Fullerene, Carbonnanoröhren, amorpher Kohlenstoff

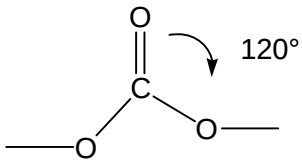
Verbindungen: CO Kohlenmonoxid (giftig)
$CO_2$ Kohlendioxid $CaCO_3 \xrightarrow{\Delta T} CaO + CO_2$

$CO_2 + H_2O \quad H_2CO_3$

$CO_2$ (Trockeneis, Smp: -78 °C)

O═C═O

$CO_3^{2-}$ Carbonat




$CS_4$ Schwefelkohlenstoff

→ Lösungsmittel, giftig, leicht entzündlich

Carbide

$CaC_2$ Calciumcarbid

$CaC_2 + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 4\ HC{\equiv}CH$

Acetylen (Alkin)

$Al_4C_3 + 12\ H_2O \rightarrow 4\ Al(OH)_3 + 3\ CH_4$

<u>Silicium (Si)</u> zweihäufigstes Element nach Sauerstoff z. B. als Quarz $SiO_2$

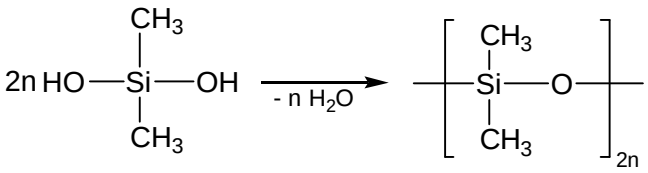
Gewinnung: $SiO_2 + 2\ Mg \quad 2\ MgO + Si$

Si bildet wie Al Oxid-Schutzschicht

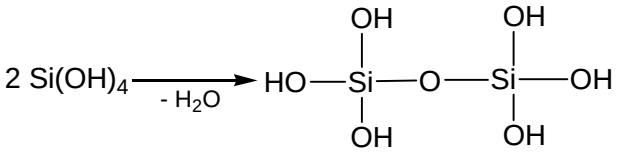
Silane $Si_2H_{2n+2}$

Alkylchlorsilane $4\ RCl \xrightarrow{300\text{-}400\ °C} R\ SiCl_3,\ R_2\ SiCl_2,\ R_3\ SiCl$

Silikone Polysiloxane; Polykondensationsprodukt von Silandiolen



Kieselsäuren




Orthokieselsäure

$(SiO_2)_\infty$

Salze und Kieselsäure = Silicate

$CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 + CO_2$

$SiO_2$ Quarz - sehr resistent außer gegen HF. Durch Schmelzen mit Alkalihydroxid → Wasserglas

$SiO_2 + 2\ NaOH \rightarrow Ba_2SiO_3 + H_2O$

Kieselgel besteht aus Polykieselsäure $(H_2Si_2O_5)_\infty$ - adsorbiert stark $H_2O$

Angefärbt mit $CoCl_2$ (Blaugel / blau = trocken, rot = feucht)

Glas durch Zusammenschmelzen z. B. von $SiO_2$, Kalk (CaO), Soda ($Na_2CO_3$)

## Zinn (Sn) Metall

Vorkommen: z. B. als $SnO_2$ (Zinnstein), Smp: 231,91 °C, guter Korrosionsschutz (Verzinnen → Weißbleichdosen)

Bronze: Zinn + Kupfer

Zinn + Blei = Weichlot

Verbindungen: Sn (II) und Sn (IV)

$SnCl_2$ starkes Reduktionsmittel
$SnCl_4$ starke Lewissäure

## Blei (Pb)

Vorkommen: z. B. Bleiglanz (PbS)

Herstellung: $PbS + 3/2\ O_2 \rightarrow PbO + SO_2$

$PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2$

Pb (II) + Pb (IV)

Pb (IV)-Verbindungen starke Oxidationsmittel

$PbO_2$ Bleiakku

$Pb_3O_2$ Menninge (leuchtend rotes Pulver)

# Stickstoffgruppe (N, P, As, Sb, Bi)

V. Hauptgruppe – Elektronenkonfiguration $s^2p^3$

Formal Oxidationsstufe -3; z. B. $NH_3$ (Ammoniak), $PH_3$, $AsH_3$

Ox-Zahl + V $Bi_2O_5$, $P_4O_{10}$

Stabilität der höchsten Ox-Stufe nimmt in der Gruppe von oben nach unten ab.

$Bi_2O_5$ stärkeres Oxidationsmittel als $P_4O_{10}$

## Stickstoff (N)

Vorkommen: 78,09 % Volumenanteil Luft (als $N_2$), $KNO_3$ (Salpeter), $NaNO_3$ (Chilesalpeter), Eiweiße, Sdp.: -196 °C (flüssiger Stickstoff),
Achtung: Sauerstoff Sdp.: -183°C

Bildung: $N_2$ z. B.: $NH_4NO_2 \xrightarrow{\Delta} N_2 + 2\ H_2O$

Verbindungen:

$NH_3$ (Ammoniak)

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

$NH_3$ starke Lewis-Base, kann als Komplexligang fungieren, z. B. $[Ca(NH_3)_4]^{2+}$

Mit Säuren werden Ammoniumsalze gebildet:
$NH_3 + HCl$ $NH_4Cl$

Großtechnische Herstellung für Dünger, Haber/Bosch-Verfahren

$3\ H_2 + N_2 \underset{}{\overset{\text{400-500 °C/200 bar}}{\rightleftharpoons}} 2\ NH_3$

Mit sinkender Temperatur und steigendem Druck verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts.

Verwendung für Düngemittel z. B. $(NH_4)_2SO_4$, Reinigungszweck, Herstellung von Salpetersäure

$N_2H_4$ Hydrazin → starkes Reduktionsmittel, Verwendung als Korrosionsinhibitor, Herbizide, Pharmaka, Raketentreibstoff (Derivate)
Synthese nach Raschig
$NH_3 + HOCl \rightarrow NH_2Cl + H_2O$
$NH_2Cl + NH_3 \rightarrow H_2N\text{-}NH_2 + HCl_3$

$NH_2OH$ Hydoxylamin → starkes Reduktionsmittel

Herstellung: $NO_2 + 5/2\ H_2 \xrightarrow{Pt} NH_2OH + H_2O$

$N_2O$ Lachgas → Narkosezweck
Synthese: $NH_4NO_3 \xrightarrow{\Delta} N_2O + 2\ H_2O$

NO Stickstoffmonoxid

$NO_2$ Stickstoffdioxid

$HNO_2$ Salpetrige Säure

$HNO_3$ Salpetersäure → starkes Oxidationsmittel

Königswasser: $HNO_3 + 3\ HCl \rightarrow NOCl + 2\ Cl + 2\ H_2O$
Sehr starkes Oxidationsmittel, löst auch Gold
Salze der $HNO_3$ → Nitrate z. B. NaNO

## Phosphor (P) Sdp. + 280 °C, Smp. 44 °C

Vorkommen: als Phosphate $Ca_3(PO_4)_2$

in Knochen $3\ Ca_3(PO_4)\cdot CaF_2$ (Apatit)

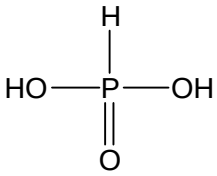
Weißer Phosphor (= $P_4$) → Achtung: selbstentzündend an Luft → verbrennt zu $P_4O_{10}$

Roter Phosphor entsteht aus weißem Phosphor durch Erhitzen unter Luftausschluss → unlöslich in organischen Lösungsmitteln, schwer entzündlich, ungiftig

Verwendung: Zündhölzer

Violetter Phosphor, schwarzer Phosphor

Verbindungen: $PH_3$ Monophosphon
$P_4O_6$ Phosphorpentoxid (Trockenmittel) bildet mit $H_2O$ Orthophosphorsäure $H_3PO_4$



Weitere Phosphorsäuren: $H_3PO_2$, $H_3PO_3$

## Arsen (As)

Vorkommen: z. B. $As_4S_4$ Realgar

Verbindungen: $AsH_3 \rightarrow$ sehr giftiges Gas

$As_2O_3$ Schädlingsbekämpfung, Präparation von Tierhäuten (giftig)

## Antimon (Sb)

Vorkommen: z. B. als $Sb_2O_3$ Weißspießglanz

Verbindungen: $SbCl_5$ wichtiges Chlorierungsmittel

## Bismut (Bi) früher Wismut

Vorkommen: z. B. $Bi_2O_3 \rightarrow$ Bismutocker

Verwendung als Legierungsmetall, z. B. in Woodschem Metall (u. a. Bi, Cd, Sn, Pb; Smp. 62 °C)

Bismutverbindungen sind örtlich entzündungshemmend, antiseptisch

# Chalkogene (O, S, Se, Te, Po)

Elektronenkonfiguration $s^2p^4$; vorwiegende Oxidationszahl -2 (Oktettregel)

## Sauerstoff (O)

20,9 % Volumenanteil Luft (als $O_2$), viele Mineralien und organische Stoffe enthalten Sauerstoff; häufigstes Element der Erdrinde,

Vorkommen: auch als $O_3$ (Ozon)

Gewinnung: Technisch durch fraktionierte Destillation von Luft (Linde-Verfahren)

Sauerstoffverbindungen:

$H_2O$

$O_3$ Ozon, starkes Oxidationsmittel, Bleichmittel

$H_2O_2$ Wasserstoffperoxid
$BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + H_2O_2$
30 %ige wässrige Lösung = Perhydrol

$H_2O_2$ Oxidationsmittel, schwache Säure
$H_2O_2 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2O_2 + 2\ H_2O$
Natriumperoxid

Peroxide, insbesondere organische, sind hochreaktiv → Explosionsgefahr!

$H_2SO_4$ starkes Oxidationsmittel

## Schwefel (S) 2-, 4- und 6-binding

Vorkommen: S, $FeS_2$ (Schwefelkies), $SO_2$ (Vulkangase), PbS (Bleiglanz), ZnS (Zinkblende)

Schwefelverbindungen:

$H_2S$ Schwefelwasserstoff, gasförmig, giftig, stinkend

$SF_4$ Fluorierungsmittel

$$SCl_2 + Cl_2 + 4\ NaF \xrightarrow[75\ °C]{CH_3CN} SF_4 + 4\ NaCl$$

$SOCl_2$ Thionylchlorid für die Synthese von Carbonsäurechloride aus Carbonsäuren, wichtig

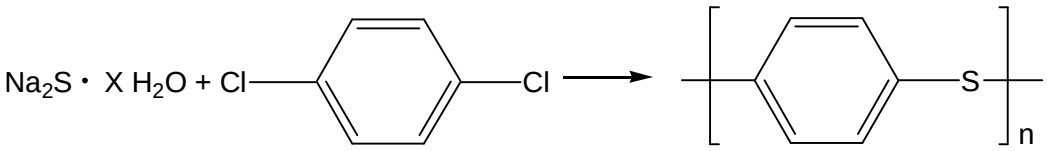
$SO_2$ Schwefeldioxid
z. B. $Cu + 2\ H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2\ H_2O$
$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$ schweflige Säure

$SO_3$ Schwefeltrioxid
$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ Schwefelsäure

$H_2SO_4$ löst alle Metalle außer Pb(→$PbSO_4$), Platin und Gold

Konz. $H_2SO_4$ → Transport in Eisengefäßen, da Schutzschicht $Fe_2(SO_4)_3$

PPS Poly(p-phenylensulfid)



## Selen (Se)

Vorkommen: in Erzen
Halbleitereigenschaften
$H_2Se \rightarrow$ sehr giftiges Gas

## Tellur (Te)

Vorkommen: in Erzen
Verbindung in z. B. $TeO_2$

# Halogene (Salzbildner) (F, Cl, Br, I, At)

Fast Edelgaskonfiguration ($s^2p^5$), es fehlt ein weiteres Valenzelektron → daher sehr hohe Elektronenaffinität → sehr hohe Elektronegativität (EN)

- Fluor höchste EN = 4
- Fluor starkes Oxidationsmittel
- Die Oxidationskraft (Redoxpotentiale), nimmt von Fluor zum Jod stark ab.
- Fluor hat in allen Verbindungen die Oxidationszahl -1
- andere Halogene können Oxidationszahlen von -1 bis +7 haben

Halogene kommen nicht elementar vor → zu hohe Reaktivität

## Fluor (F)

Vorkommen: $CaF_2$ (Flussspat), $Na_3AlCF_6$ (Kryolith), $Ca_5(PO_4)_3F$ (Apatit)
Herstellung: Durch anodische Oxidation von $F^-$, F kommt nur als $F_2$ vor, sehr ätzend und giftig, reagiert heftig mit $H_2O$

$$F_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\ HF + 1/2\ O_2 \quad (\text{etwas } O_3)$$

$\Delta H = -256{,}2$ kgJ/mol

Verbindungen: HF Fluorwasserstoff
$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2\ HF + CaSO_4$
HF Flüssigkeit (sdp + 19,5 °C), stark rauchend, riecht stechend, sehr giftig
Verbindungen aus Fluor und Metall → Fluoride z. B. Calciumfluorid ($CaF_2$)

## Chlor (Cl)

Vorkommen: Steinsalz (NaCl), KCl

Herstellung: Elektrolyse von Kochsalz (Chloralkali), Elektrolyse (Chlor-Alkali-Elektrolyse)

durch Oxidation von HCl
$MnO_2 + 4\ HCl \rightarrow Mn\ Cl_2 + Cl_2 + 2\ H_2O$

$Cl_2$ gelbgrünes giftiges Gas, reizend, bildet Chloride
z. B. $FeCl_3$ Eisenchlorid

Verbindungen: HCl Chlorwasserstoff
$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow HCl + NaHSO_4$
$NaCl + NaHSO_4 \rightarrow HCl + Na_2SO_4$

Hypochlorige Säure

$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + HCl$ (Disproportionierung)
starkes Oxidationsmittel

$Cl_2 + 2\ NaOH \rightarrow NaOCl + H_2O + NaCl$
Natriumhypochlorid (Bleich- u. Desinfektionsmittel)

$HClO_3$ Chlorsäure
$2\ HOCl + ClO^- \rightarrow 2\ HCl + ClO_3^-$

$HClO_4$ Perchlorsäure
$NaClO_4 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HClO_4$
$HClO_4$ ist eine der stärksten Säuren ($pk_s$ -9)

## Brom (Br)

Vorkommen: in Salzlagern als NaBr

Herstellung: $2\ KBr + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2\ KCl$

$Br_2$ Flüssigkeit, braun

Mit Kalium reagiert $Br_2$ explosionsartig zu KBr

Verbindungen: HBr Bromwasserstoff, farbloses Gas, reizend, raucht
Synthese: $3\ KBr + H_2PO_4 \rightarrow K_3PO_4 + 3\ HBr$
Bromide z. B. Natriumbromid

## Iod (I)

angereichert in Algen, Korallen, Schilddrüse, Meerwasser

Herstellung: $2\ NaI + Cl_2 \rightarrow 2\ NaCl + I_2$

$I_2$ metallische glänzende grauschwarze Blättchen, Ioddampf ist violett
Wässrige Stärkelösung wird durch Iod blau gefärbt → Iodnachweis →
Einschlussverbindung mit Stärke

Verbindungen: HI Iodwasserstoff, stechend riechendes Gas

## Edelgase (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)

$S^2p^6$ Edelgaskonfiguration, abgeschlossene Valenzschale

Edelgase sind sehr reaktionsträge.

Argon Verwendung als Schutzgas (Labor, Schweißen)
→ Vorteil: schwerer als Luft

Helium Verwendung als Schutz- und Trägergas
(Gaschromatographie)
geringe Wärmeleitfähigkeit → Füllgas für Glühlampen

Es sind nur Oxide und Fluoride der Edelgase bekannt z. B. $XeCl_2$

| | |
|---|---|
| Helium | gelb |
| Neon | rot |
| Argon | blau/rot |
| Krypton | gelb/grün |
| Xenon | blau/grün |

## Übergangmetalle

Übergangsmetalle gehören zu den Nebengruppenelementen. Nebengruppenelemente sind solche Elemente des Periodensystems, in denen 3d, 4d, 5d und 6d Elektrodenzustände besetzt werden. Mit wenigen Ausnahmen ist bei den Übergangsmetallen jeweils die zweitäußerste Elektronenschale unvollständig mit d-Elektronen besetzt. Zu den Übergangsmetallen gehören eine Reihe sehr wichtiger Elemente, z. B. die Eisenmetalle Eisen (Fe), Cobalt (Co) und Nickel (Ni), die Münzmetalle Kupfer (Cu), Silber (Ag) und Gold (Au) und andere z. B. Chrom (Cr), Titan (Ti), Mangan (Mn) etc.

Auf Grund seiner großen Bedeutung für biologische Systeme soll hier nur Fe beschrieben werden.

# Eisen, Fe

Elektronenkonfiguration auf der Valenzschale $3d^64s^2$

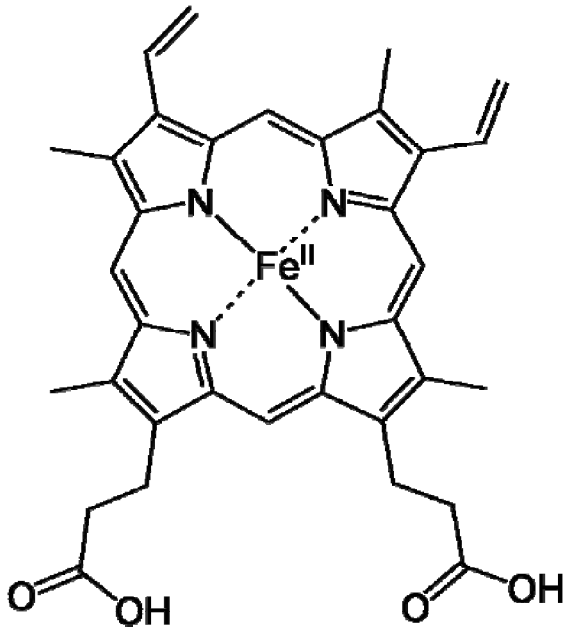
Vorkommen: in Eisenerzen z. B. $Fe_3O_4$ (Magnetit), $Fe_3O_4$ (Hämatit), $Fe_2O_3$ (Brauneisenstein), $FeS_2$ (Pyrit).

Eisen schmilzt bei 1538 °C.

Fe kommt hauptsächlich zwei- und dreiwertig vor, d. h. es kann die Oxidationsstufen +2 und +3 annehmen.

Wichtige Eisenverbindungen sind Eisen(III)-chlorid ($FeCl_3$ – blutstillendes Mittel, Farbstoffe, Wasseraufbereitung etc.), Eisensulfat ($FeSO_4$ – Blutstilllungsmittel bei Maul- und Klauenseuche, Abwasserreinigung, Konservierungsmittel für Holz etc.), Eisensulfid (FeS – Herstellung von Schwefelsulfid – $H_2S$ – Achtung – sehr toxisch und unangenehmer Geruch), Eisen(III)-oxid ($Fe_2O_3$ – Verwendung in Pigmenten, Thermitschweissen, Gewinnung von Eisen).

Eisen kommt im menschlichen Körper mit 4 x $10^{-3}$ Gew% vor, insbesondere im Hämoglobin. Hämoglobine sind sauerstofftransportierende Proteine. Eisen liegt im sauerstofffreien Zustand als Eisen(II)-Ion in einem Porphyringerüst vor, dem sogenannten Häm, das für die rote Farbe des Blutes verantwortlich ist.



# Organische Chemie

# für Biologen und Humanbiologen

## Organische Verbindungsklassen

1. Acyclische Verbindungen
2. Isocyclische Verbindungen
3. Heterocyclische Verbindungen

Kohlenwasserstoffe (KW)

Kohlenwasserstoffe

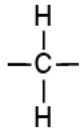
Verbindungen aus Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H) nennt man Kohlenwasserstoffe (KW).

KW werden aus Erdgas, Erdöl und Biogärung gewonnen. Verwendung von KW: Energiequelle, Rohstoff für organische Verbindungen, Lösungsmittel, Tenside, Kunststoffe, Arzneimittel. Man unterscheidet u. a. Alkane, Alkene, Alkine, Aromaten, Cycloalkane, Cycloine.

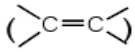
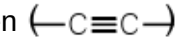
Alkane

Acyclische Alkane

Acyclische Alkane sind nicht ringförmig (acyclisch ≈ offene Kohlenstoffketten) und sind gesättigte, aliphatische (griech. aleiphar = fettig) KW der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+2}$. Sie bilden eine homologe Reihe, d. h. gleichartige Moleküle, die sich durch ein gleich bleibendes Strukturelement - hier $-CH_2-$ - unterscheiden.



oder $-CH_2-$ bezeichnet man als Methylengruppe.

Die Sättigung bezieht sich auf die Bindung der maximal möglichen Anzahl von Wasserstoffatomen an ein Kohlenstoffatom. Ungesättigte KW sind solche mit Kohlenstoffdoppelbindungen  und Kohlenstoffdreifachbindungen  .

Die C-Atome in acyclischen Alkanen und Cycloalkanen (d. h. ringförmige gesättigte Kohlenwassestoffe) sind $sp^3$-hybridisiert.

Tab. 1: Alkane und ihre Eigenschaften

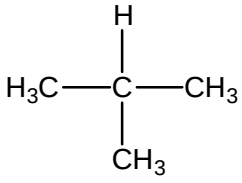
| | | Siedepunkt / °C | Schmelzpunkt / °C | Zahl mögl. Konstitutionsisomere |
|---|---|---|---|---|
| Methan | $CH_4$ | -162 | -183 | 1 |
| Ethan | $C_2H_6$ | -89 | -184 | 1 |
| Propan | $C_3H_8$ | -42 | -187 | 1 |
| n-Butan | $C_4H_{10}$ | 0 | -138 | 2 |
| n-Pentan | $C_5H_{12}$ | 36 | -130 | 3 |
| n-Hexan | $C_6H_{14}$ | 69 | -94 | 5 |
| n-Heptan | $C_7H_{16}$ | 98 | -91 | 9 |
| n-Octan | $C_8H_{18}$ | 126 | -57 | 18 |
| n-Nonan | $C_9H_{20}$ | 151 | -54 | 35 |
| n-Decan | $C_{10}H_{22}$ | 174 | -30 | 75 |
| n-Undecan | $C_{11}H_{24}$ | 196 | -27 | |
| Dodecan | $C_{12}H_{26}$ | 216 | -10 | |
| Tridecan | $C_{13}H_{28}$ | 234 | -5 | |
| Tetradecan | $C_{14}H_{30}$ | 253 | 6 | |
| Pentadecan | $C_{15}H_{32}$ | 270 | 10 | |
| Eicosan | $C_{20}H_{42}$ | 345 | 36 | 366319 |
| Tricontan | $C_{30}H_{62}$ | - | 66 | |
| Tetracontan | $C_{40}H_{82}$ | - | 82 | |
| Polyethylen | $+CH_2-CH_2+_n$ | - | 100 - 135 | ∞ |

Differenz immer eine $CH_2$-Gruppe

n-Alkane sind geradkettige Alkane, z. B.

n-Butan (Sdp. 0 °C)

iso- oder i-Alkane sind verzweigte Alkane, z. B.



Iso-Butan (Sdp. –12 °C)

Nomenklatur der Alkane

Die Nomenklatur organischer Verbindungen erfolgt nach den internationalen Regeln der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

Die ersten vier Homologen der n-Alkane haben Trivialnamen: Methan, Ethan, Propan, Butan. Die höheren Homologen werden mit dem griechischen Zahlwort entsprechend der Zahl der C-Atome und der Endung „an“ bezeichnet, z. B. Hexan, Octan.

Alkylsubstituenten sind Kohlenwasserstoffreste, denen ein H-Atom fehlt, z. B.:

Methyl = $-CH_3$

Ethyl = $-CH_2-CH_3$

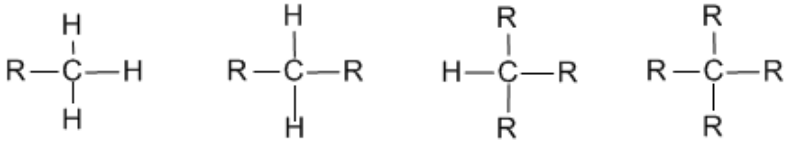
n-Propyl = $-CH_2-CH_2-CH_3$

iso-Propyl = $-CH(CH_3)_2$

tert.-Butyl = $-C(CH_3)_3$

Kohlenstoffatome können primär, sekundär, tertiär oder quartär sein, je nach Zahl der direkt gebundenen C-Atome.

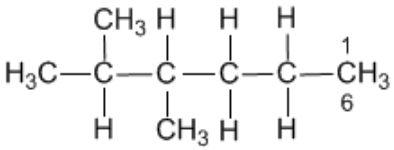
C-Atome



primär sekundär tertiär quartär

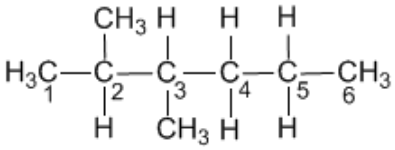
Regeln für die Benennung von KW

1. Suchen der längsten Kette



$C_6$ (=Hexan)

2. Numerierung, so dass die Alkylsubstituenten die niedrigsten Zahlen erhalten



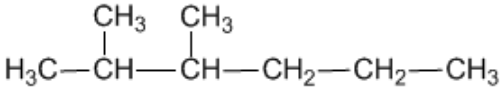
3. Position der Substituenten durch die Nummer des betreffenden C-Atoms der Hauptkette festlegen

   Hier: 2 und 3

4. Wenn die gleiche Alkylgruppe mehrfach als Seitenkette auftritt, wird dies durch die Vorsilben di-, tri-, tetra- etc. benannt

   Hier: 2,3-Dimethyl

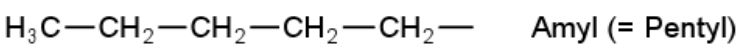
5. Unterschiedliche Alkylsubstituenten werden ggf. in alphabetischer Reihenfolge wiedergegeben



Hier: 2,3-Dimethylhexan

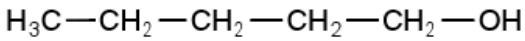
Sondernamen:

= Neopentyl (2,2-Dimethylpropyl-)

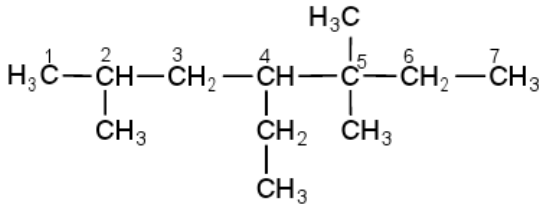


Amyl (= Pentyl)

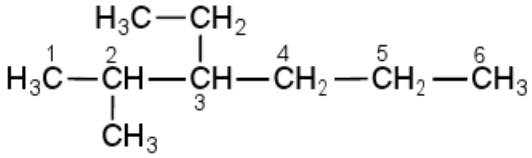
z. B. n-Amylalkohol



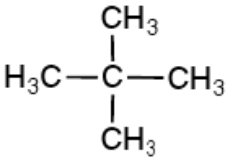
Weitere Beispiele:



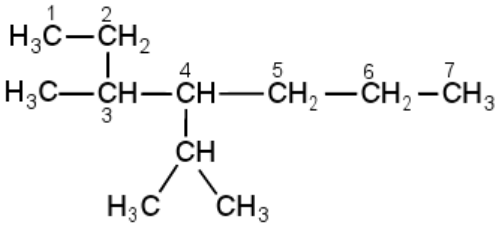
2,5,5-Trimethyl-4-ethyl-heptan



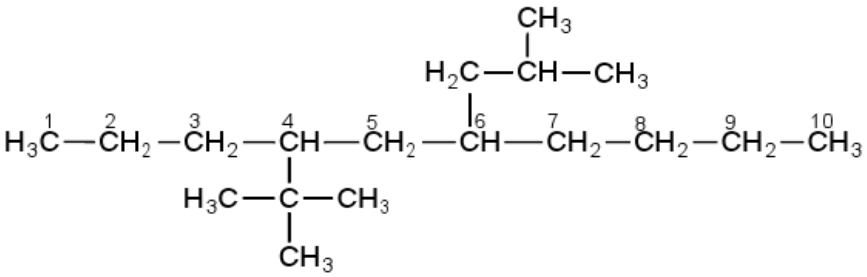
2-Methyl-3-ethylhexan



Neopentan oder 2,2-Dimethylpropan



3-Methyl-4-i-propylheptan



4-t-Butyl-6-i-butyldecan

Physikalische Eigenschaften der Alkane

KW nur unpolare Atombindungen → Einfluss auf die Löslichkeit der Alkane.

Alkane sind lipophil (fettliebend) aber hydrophob (wasserabstoßend), d. h. sie lösen sich evtl. in anderen unpolaren Substanzen aber nicht in Wasser oder nur wenigen anderen polaren Stoffen, z. B. Methanol ($CH_3$-OH) oder Ethanol ($CH_3$-$CH_2$-OH).

Die Wechselwirkung zwischen Alkanen erfolgt durch die relativ schwachen Van-der-Waals-Kräfte.

Alkane absorbieren nur kurzwelliges UV-Licht.

$C_1 – C_4$ gasförmig
$C_5 – C_{20}$ flüssig
$> C_{20}$ fest (Paraffine) z. B. Vaselin, Wachs, Salben, Cremes
$>> C_{20}$ Polyethylen

Molekülbau

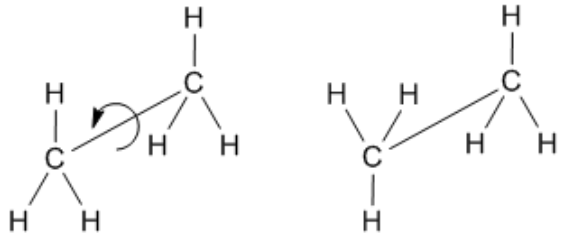
Alkane können Konformationsisomere bilden. Konformationen sind Atomanordnungen, die durch Drehungen um Einfachbindungen ineinander überführt werden können.

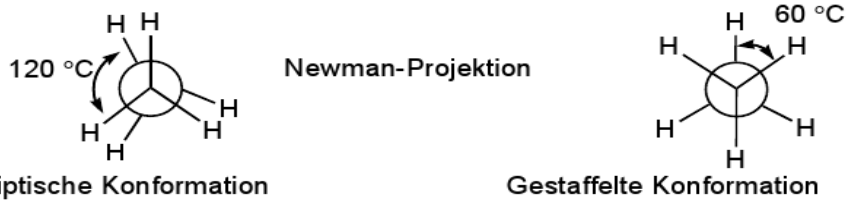
Konformationsisomere (Rotationsisomere) stellen die verschiedenen ineinander durch Drehung überführbaren Atomanordnungen dar.

Beispiel: Ethanmolekül

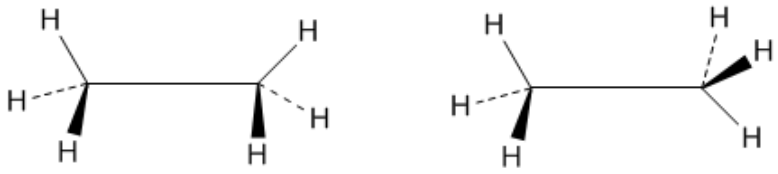
$C_2H_6$ $H_3C–CH_3$

Sägebockschreibweise:





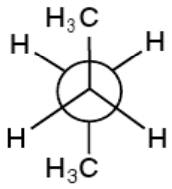

Keilstrichschreibweise



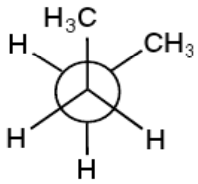
ekliptisch gestaffelt

Größere Moleküle können mehr Konformere bilden.

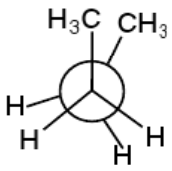
$C_4H_{10}$ = n-Butan $H_3C—CH_2—CH_2—CH_3$



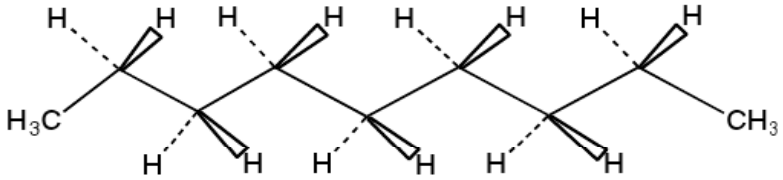
gestaffelt
anti
(geringster Energiegehalt)



gestaffelt
gauche



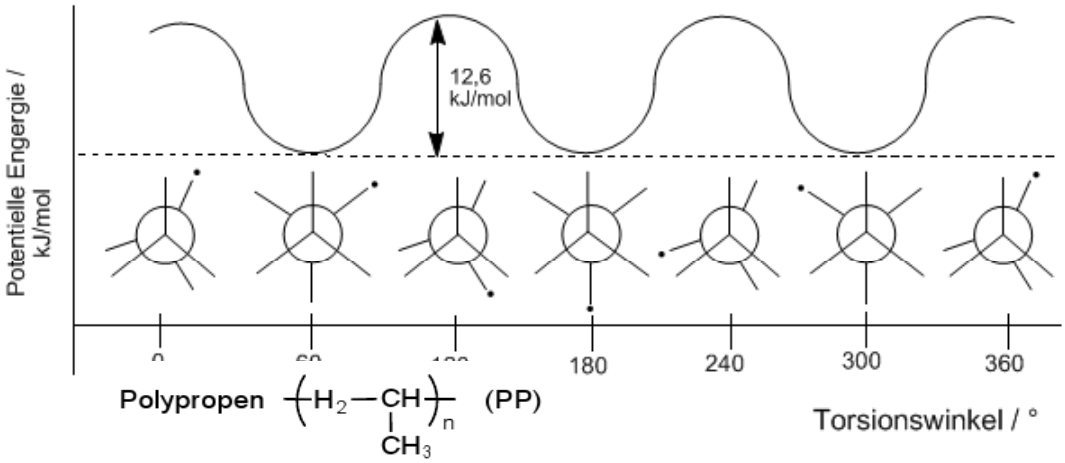
ekliptisch
(höchster Energiegehalt)

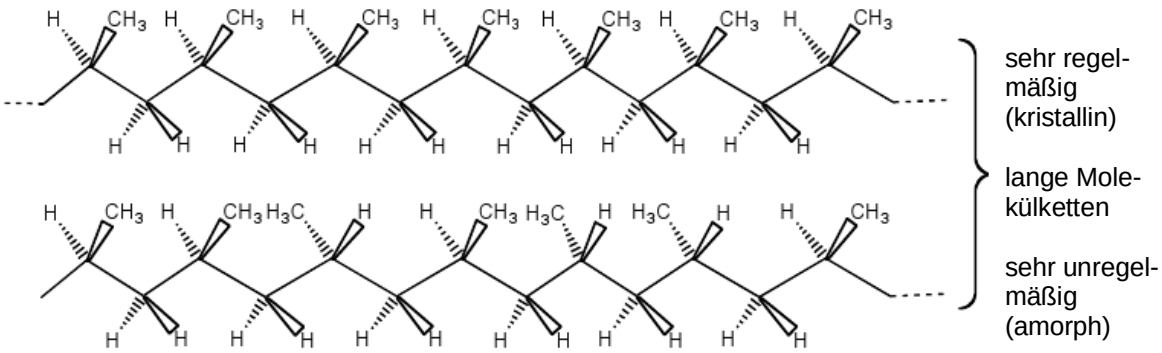


Zick-Zack-Schreibweise

n-Nonan

Rotationsbarrieren



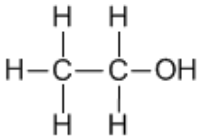



**kristallin: PP erweicht bei ca. 150 °C**
**amorph: PP erweicht bei ca. 0 °C**

<u>Strukturbestimmung und Konstitutionsisomere</u>

<u>Isomere:</u> Verbindungen unterschiedlicher Struktur trotz gleicher Summenformel → verschiedene Eigenschaften

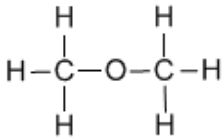
z. B.:



Ethanol

Toxisch in hohen Dosen

Kp +78 °C



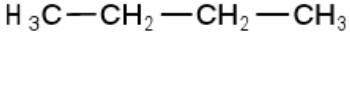
Dimethylether

Narkotisches Gas

Kp –23 °C

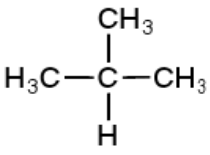
$C_2H_6O$

Beruht die Isomerie auf verschiedener Verknüpfung der Atome, spricht man von Konstitutionsisomeren.



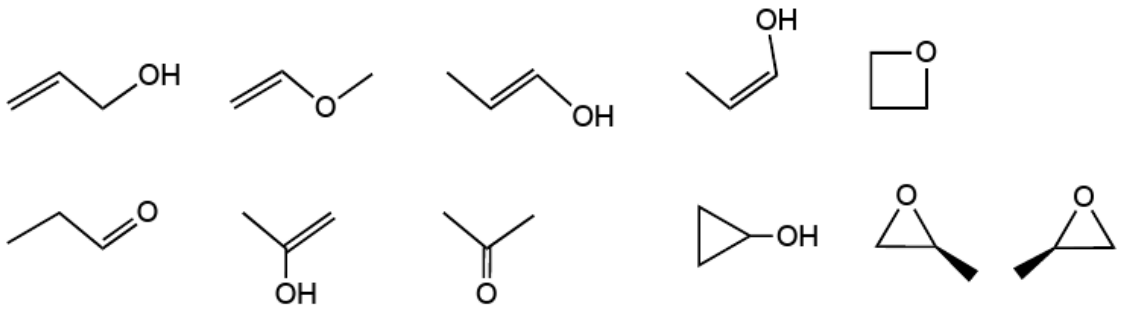
**n-Butan**

$C_4H_{10}$



**iso-Butan**

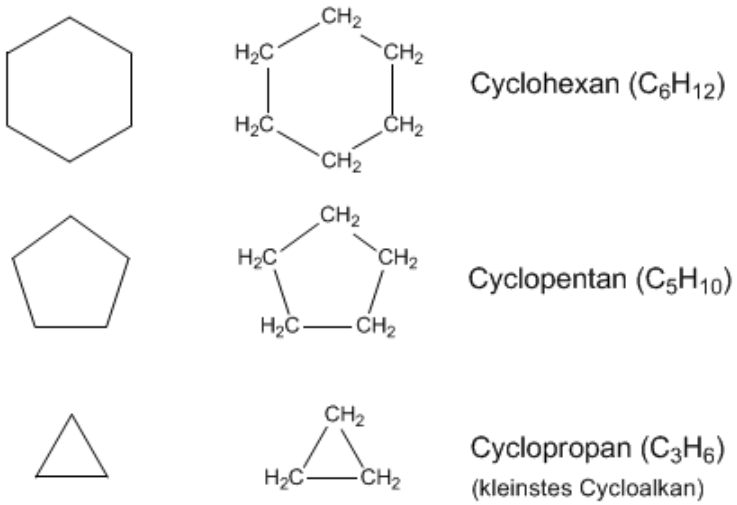
Moleküle der Summenformel $C_3H_6O$



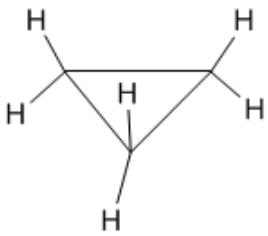
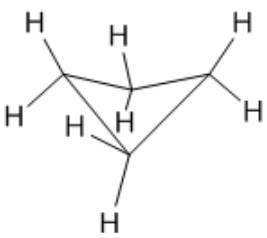
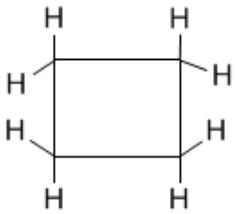

Es gibt noch weitere Arten der Isomere, davon später mehr.

<u>Cycloalkane</u>

Cycloalkane sind ringförmige Alkane der Formel $C_nH_{2n}$




$sp^3$–hybridisierte C-Atome bilden in der Regel einen Tetraederwinkel von 109,5 °C ($CH_4$). In Cycloalkanen können die Bindungswinkel deutlich abweichen, wodurch Ringspannung entsteht.

| 49° | 19° | 0° | 0° |
|---|---|---|---|
| Winkeldeformation | | | |
| 38,5 | 27,5 | | 0 |

Konformationsspannung 38,5 27,5 0

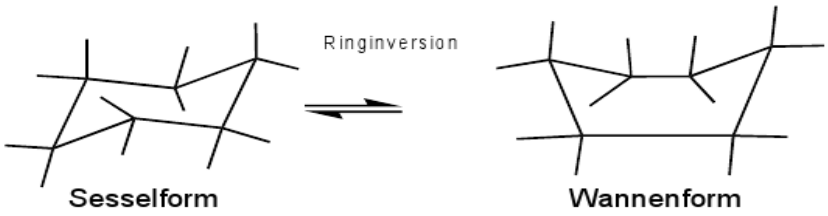
Pro $CH_2$-Gruppe (kJ/mol)

Je geringer die Konformationsspannung, desto geringer die chemische Reaktivität.

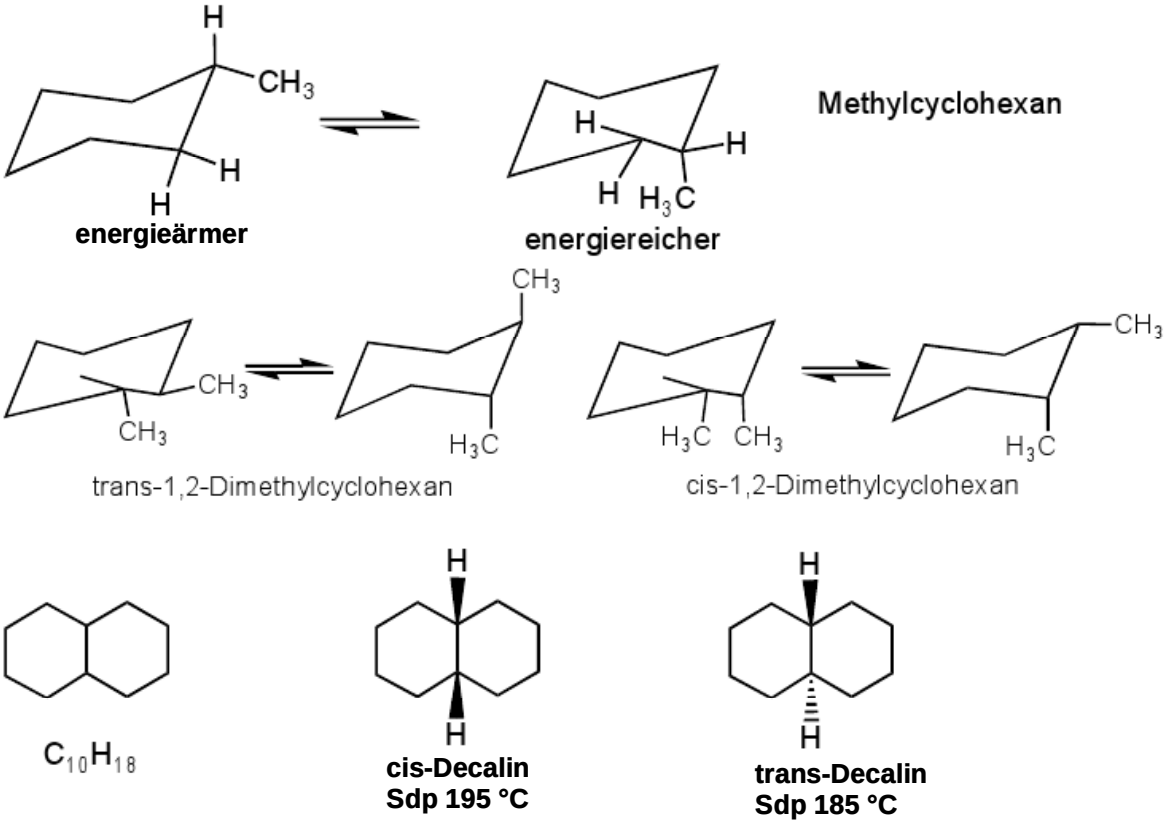
<u>Konformation von Cycloalkanen</u>

Im Cyclopropan ist der Kohlenstoffring planar, alle größeren Cycloalkane bilden nicht-planare Ringe.

Konformere des Cyclohexans



Die Sesselform ist am energieärmsten.

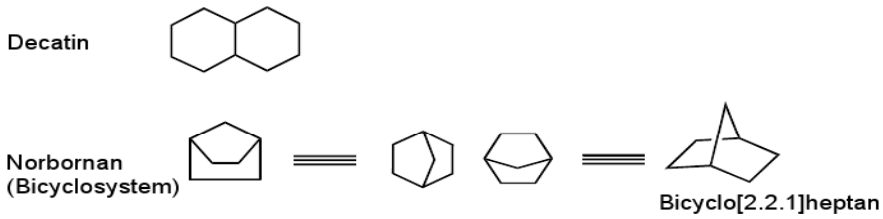


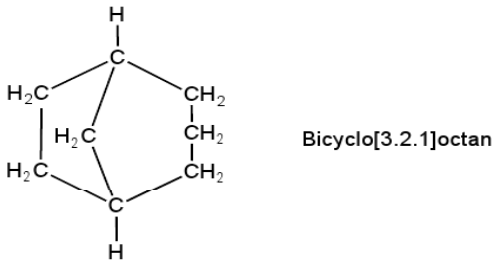

Tab. 2: Eigenschaften der Cycloalkane

| | Summenformel | Fp / °C | Kp / °C |
|---|---|---|---|
| Cyclopropan | $C_3H_6$ | -127 | -33 |
| Cyclobutan | $C_4H_8$ | -80 | 13 |
| Cyclopentan | $C_5H_{10}$ | -94 | 49 |
| Cyclohexan | $C_6H_{12}$ | 6,5 | 81 |
| Cycloheptan | $C_7H_{14}$ | -12 | 118 |
| Cyclooctan | $C_8H_{16}$ | 14 | 149 |
| Methylcyclopentan | $C_6H_{12}$ | -142 | 72 |
| Methylcyclohexan | $C_7H_{14}$ | -126 | 100 |

Cycloalkane absorbieren wie acyclische Alkane nur kurzwelliges UV-Licht

Besondere Cycloalkane




Nomenklaturregel für Cycloalkane

Die Zahl der C-Atome in jeder der drei Kohlenstoffketten, die die beiden tert-C-Atome (Brückenkopf-C-Atome) miteinander verbinden, wird in der Reihenfolge fallender Zahlen in eckige Klammern geschrieben.

Reaktionen der Alkane

Alkane sind reaktionsträge.

Achtung: niedermolekulare Alkane können mit Luft explosive Gemische bilden.

Homolytischer Bindungsbruch

$A – B \rightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}$

Bei homolytischem Bindungsbruch werden Atome oder Moleküle mit ungepaarten (einsamen) Elektronen = Radikale gebildet.

Heterolytischer Bindungsbruch

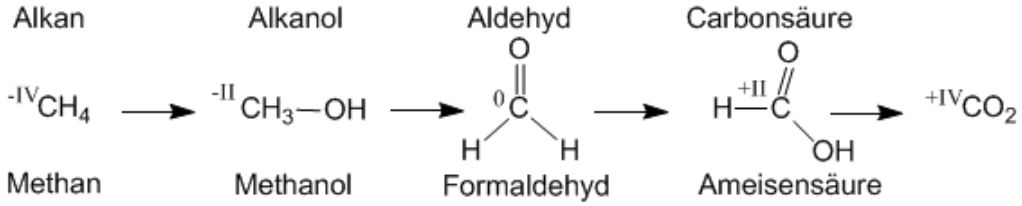
$A - B \rightarrow A^+ + B^-$

Bei heterolytischem Bindungsbruch werden Ionen, Kationen und Anionen gebildet. Ionen sind positiv (Kationen) oder negativ geladene (Anionen) Atome oder Moleküle. Die positive Ladung entsteht durch Elektronenmangel (relativ zur KZ aller Atome oder Kationen) und negative Ladungen durch Elektronenüberschuss.

Werden bei einem heterolytischen Bindungsbruch beide Elektronen einer Atombindung komplett an eines der an der Bindung beteiligten Atome bzw. Molekületeile übertragen, entsteht ein Anion und natürlich dann auch das entsprechende Kation aus dem anderen Atom bzw. Molekülteil der heterolytisch gespaltenen Verbindung.

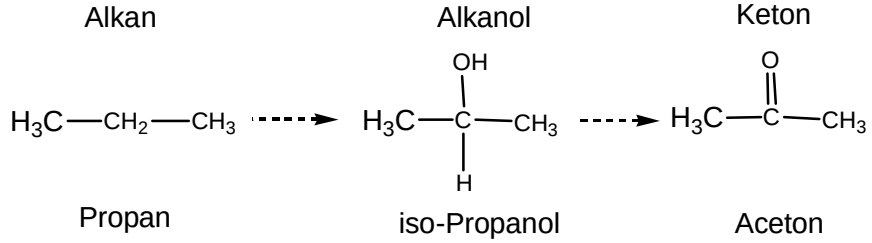
Oxidationsreihe der Alkane

Beispiel Methan:




Bei Oxidationen reagieren Atome oder Moleküle mit Sauerstoff. Formal wird bei der Oxidation von KW-Verbindungen Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt und dabei Kohlenstoff durch die höhere Elektronegativität des Sauerstoffs relativ zu Kohlenstoff oxidiert.

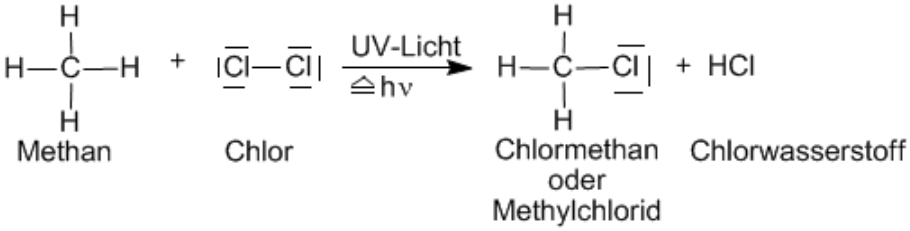
Achtung: Bei der Oxidation von Alkanen muss/kann nicht immer die Carbonsäure am Ende der Oxidationsreihe gebildet werden, z. B.:



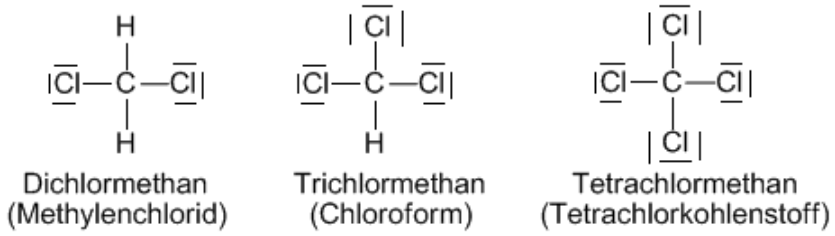
Radikalische Substitution von Alkanen

Reaktionen von Alkanen und Halogen, z. B. Chlor, ergeben Halogenalkane. Chlor liegt natürlich immer molekular vor. $|\overline{Cl}—\overline{Cl}| \triangleq Cl_2$

Bei Belichtung mit UV-Licht von Mischungen aus Alkan und Halogen findet eine explosionsartige Reaktion statt. Dabei werden Halogenalkane gebildet.

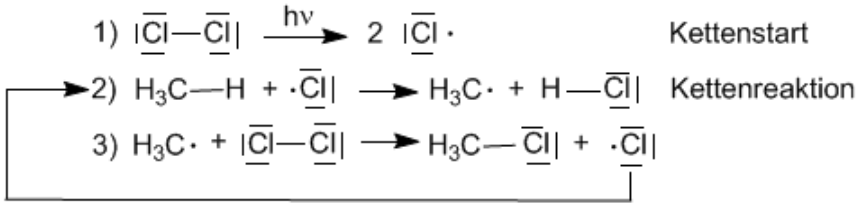



Es können auch mehrfach Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt (substituiert) werden. Dabei entstehen

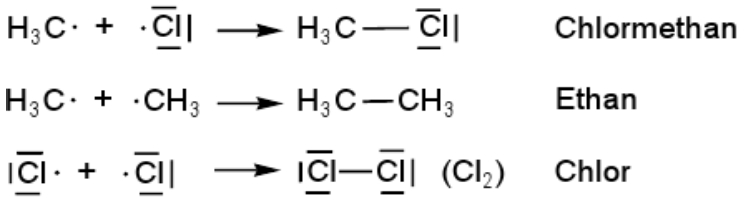



Da die Substitution von Wasserstoff durch Chlor an Alkanen unter Beteiligung von Radikalen erfolgt, spricht man von einer radikalischen Substitution (Reaktionstyp).

Reaktionsmechanismus (Reaktionsweg)

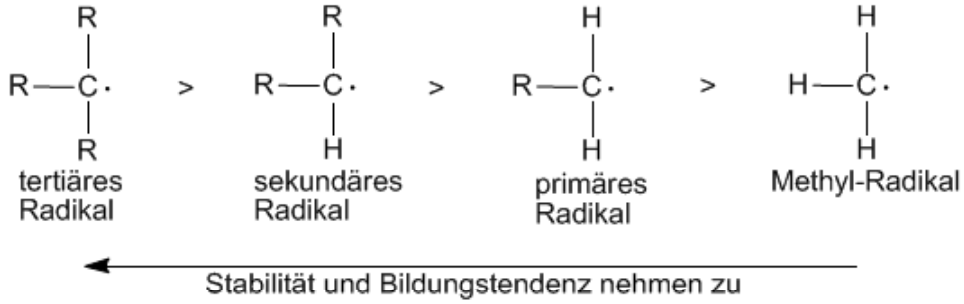



Es handelt sich um eine Kettenreaktion. Der Reaktionsabbruch kann durch Rekombination von Radikalen erfolgen.




Die radikalische Substitution von Alkanen mit Halogenen (radikalische Halogenierung) kann mit Fluor, Chlor, Brom und Iod durchgeführt werden, verläuft aber unterschiedlich. Radikalische Polymerisation von Ethylen → Polyethylen.

<u>Bildungstendenz und Stabilität von Kohlenstoff-Radikalen</u>

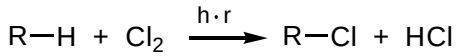


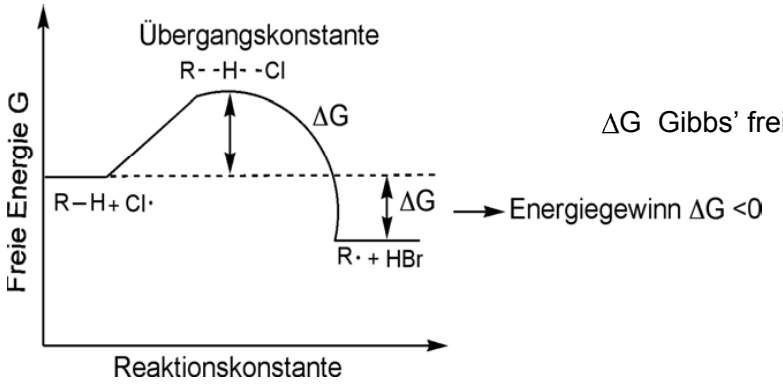

Warum so selektiv?

G ist ein Maß für die Triebkraft einer Reaktion.

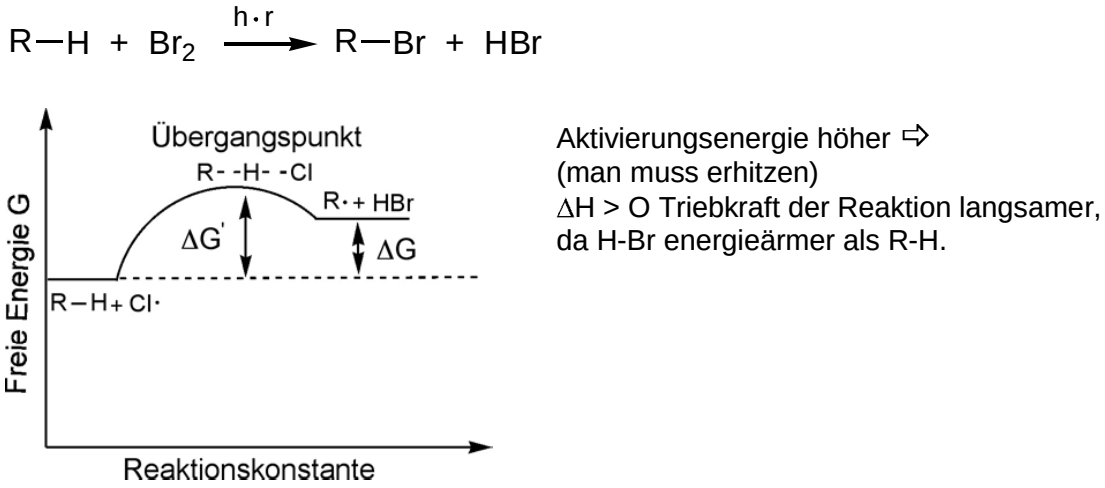
A + B ⇌ C + D  $DG_{\eta in} < 0$ läuft die Reaktion freiwillig ab bis zum Erreichen eines Gleichgewichts.

Das Gleichgewicht wird am Energieminimum erreicht.



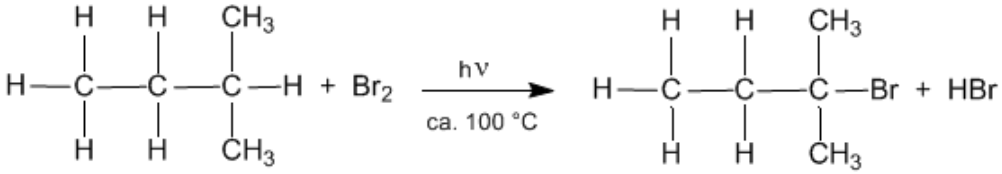

ΔG Gibbs' freie Aktivierungsenergie




Aktivierungsenergie höher ⇨
(man muss erhitzen)
$\Delta H > O$ Triebkraft der Reaktion langsamer,
da H-Br energieärmer als R-H.

Folglich wird $R^{\cdot}$ bevorzugt gebildet, wenn dabei stabile Radikale entstehen. Die Br-Radikale sind damit selektiver.

Je reaktiver die Radikale desto weniger selektiv, wenn mehrere Reaktionsorte möglich sind.
z. B.:

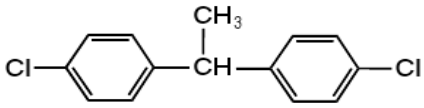



<u>Halogenalkane</u>

Nicht natürlich vorkommend.

Cl-$CH_2$-$CH_3$ Chlorethan (Sdp 12 °C) Vereisungsmittel bei Sportverletzungen

Chloroform ($CHCl_3$) und Dichlormethan ($CH_2Cl_2$) sind Lösungsmittel (Achtung: leberschädlich) (früher als Betäubungsmittel verwendet!)



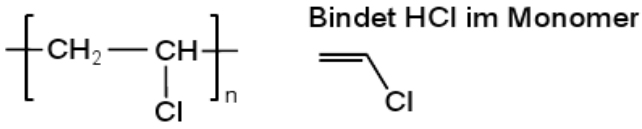
DDT, Lindan, Insektizid

FCKW = Fluorchlorkohlenwasserstoff, z. B. $CF_2Cl_2$ (Sdp –30 °C), früher Treibgase, Kältemittel in Kühlschränken. Sind sehr reaktionsträge aber schädigen die Ozonschicht.

$$Cl\cdot + O_3 \longrightarrow ClO\cdot + O_2$$

$$ClO\cdot + O_3 \longrightarrow Cl\cdot + 2\,O_2$$

Ozonschicht schützt vor kurzwelligen UV-Strahlen.




PVC, Polyvinylchlorid – Kunststoff – sehr wichtig

Achtung: Bei Brand kann HCl freigesetzt werden.

Tetrachlorkohlenstoff $CCl_4$ früher in der chemischen Reinigung, heute streng verboten!

Oxidation der Alkane

Die Verbrennung von Alkanen ist stark exotherm. Die Reaktionsenthalpie $\Delta H$ ist stark negativ.

G = H -T S  mit G = Gibbs' freie Energie, H = Reaktionsenthalpie,
S = Entropie (Unordnung) (soll bevorzugt zunehmen)

Reaktionen laufen freiwillig ab, wenn G < 0

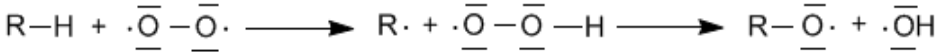
$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O \qquad \Delta H = -891\ \frac{kJ}{mol}$$

$$2\,C_6H_{14} + 14\,O_2 \longrightarrow 12\,CO_2 + 14\,H_2O \qquad \Delta H = -416\ \frac{kJ}{mol}$$

Allgemeine Formel: $2\,C_nH_{2n+2} + (3n+1)O_2 \longrightarrow 2n\,CO_2 + (2n+2)H_2O$ + Wärme

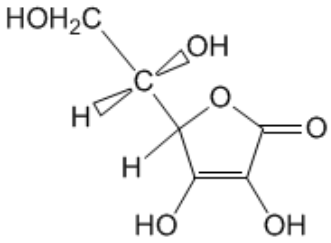
Oxidationen von Alkanen laufen über Radikale ab. Antioxidantien schützen vor Radikalen.

Autooxidation durch Sauerstoff, z. B. Fett wird an Luft ranzig.

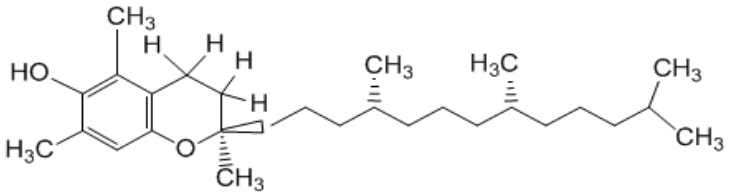


Radikale können im Körper Mutationen und damit Krebs auslösen. Vitamin E oder C können reaktive Radikale in weniger reaktive Radikale umwandeln.

„An apple a day keeps the doctor away.“



Vitamin C (Ascorbinsäure)



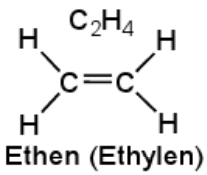
Vitamin E (Tocopherol)

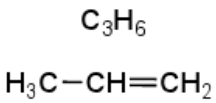
<u>Alkene</u>

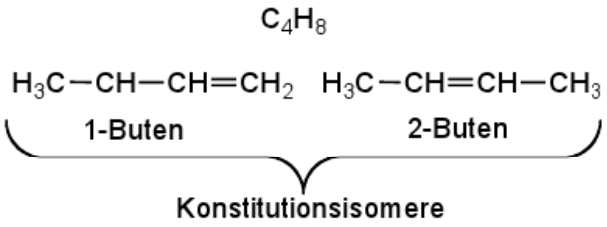
- Alkene sind Olefine (Ölbildner)
- Sie enthalten mindestens eine Kohlenstoffdoppelbindung (C=C). Es liegen ungesättigte KW vor.

Allgemeine Summenformel $C_nH_{2n}$

Beispiele sind:

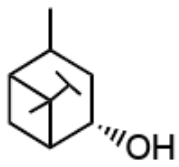


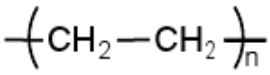




(Pflanzenhormon) sorgt für Reifung von Bananen
und Tomaten

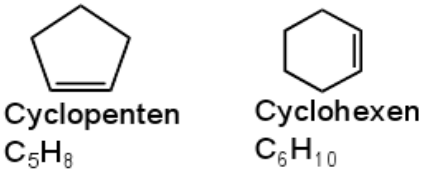
Alkene sind häufig Pheromone in der Umwelt, z. B. Cis-Verbenol



Aus Ethen wird Polyethylen hergestellt 

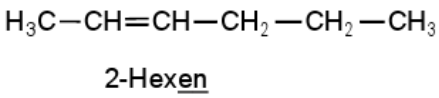
Cycloalkene

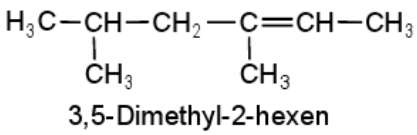
Allgemeine Summenformel $C_nH_{2n-2}$




Nomenklatur

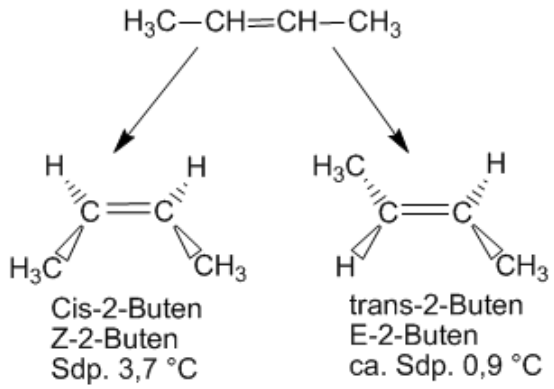
Ausgehend von der Benennung des entsprechenden Alkens wird die Endung „en“ angehängt. Die Position der Doppelbindung wird durch eine Ziffer vor dem Stammnamen markiert, indem man die Kette durchzählt:

z. B.: 

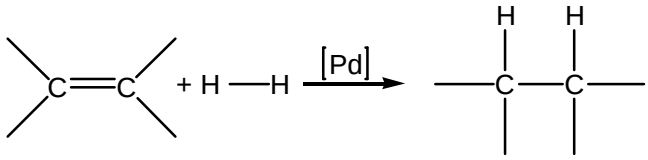
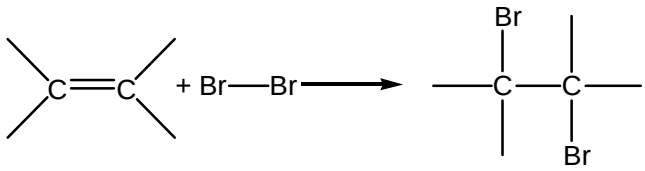
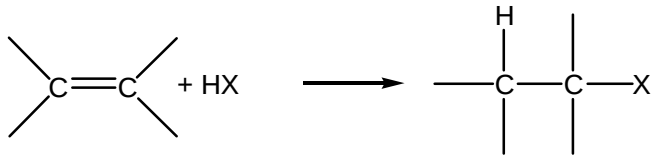
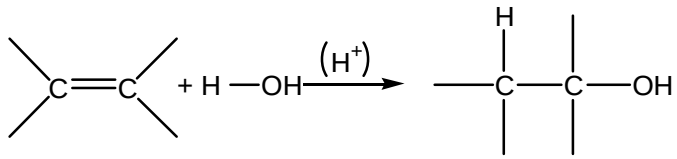

Geometrische Isomere

Die C=C-Doppelbindung besteht aus einer σ-Bindung und einer π-Bindung. Die Rotation von C=C-Bindungen ist nicht möglich. Tragen die C-Atome der C=C-Bindung verschiedene Substituenten, können verschiedene Isomere bestehen.

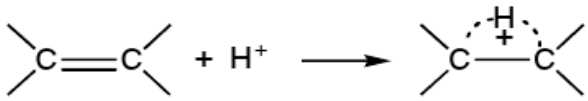



Z = Zusammen, E = Entgegen

Additionsreaktionen an Alkene

| Alken | Reagenz | Produkt | Reaktionstyp |
|---|---|---|---|
|  | | Alkan | Hydrierung |
|  | | 1,2-Dibrom-alken | Bromierung |
|  | | Halogenalkan | Hydrohalog-genierung |
|  | | Alkohol | Hydratisierung |

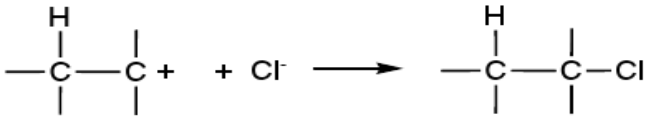
Addition von Chlorwasserstoff an Alkene



$\pi$-Orbitale einer C=C-Doppelbindung können mit Elektrophilen (elektronensuchend, z. B. $H^+$) einen $\pi$-Komplex bilden, d. h. eine lockere Bindung.

Der $\pi$-Komplex kann sich zu einem Carbeniumion umwandeln, so dass dabei ein Kohlenstoffatom mit Elektronenmangel gebildet wird.

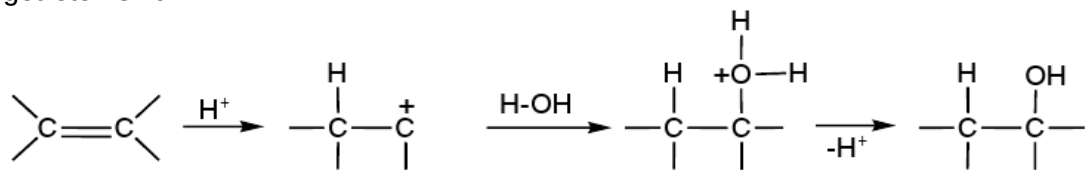
An das gebildete Carbeniumion kann sich das Gegenion von $H^+$, z. B. $Cl^-$ anlagern. Das $Cl^-$-Ion ist nukleophil (kernsuchend). Nukleophile sind negativ polarisiert.



Es bildet sich ein Chloralkan. Es handelt sich bei dieser Reaktion um eine Hydrohalogenierung durch Addition von HCl.

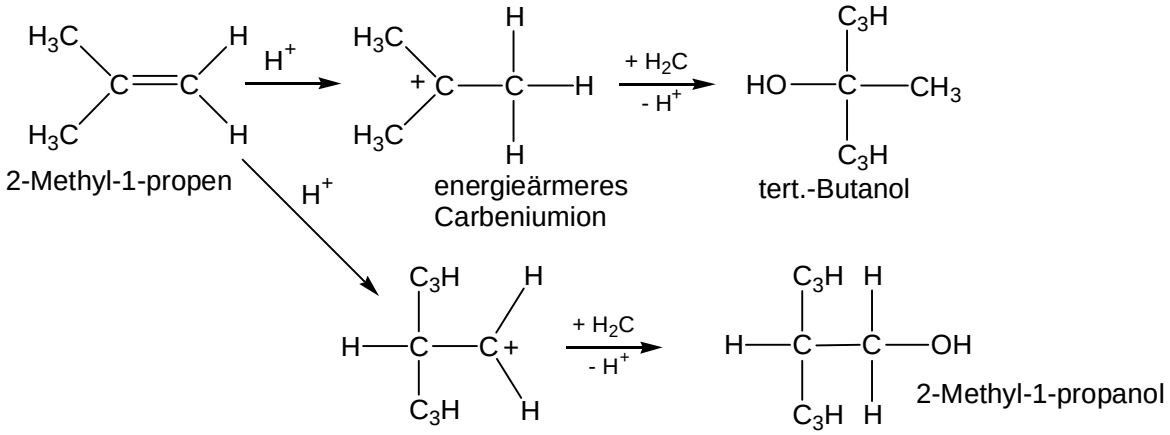
Die Addition von Wasser an der C=C-Doppelbindung ist nur möglich, wenn sie durch $H^+$ katalysiert (beschleunigt) wird.

<u>Katalysatoren:</u> sind Reaktionsbeschleuniger, die aus einer Reaktion austreten, wie sie eingetreten sind.



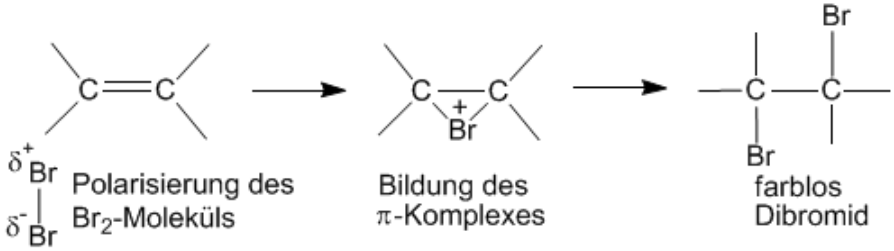

$H^+$ zur Katalyse kann z. B. aus zugesetzter Schwefelsäure $H_2SO_4$ $H^+ + HSO_4^-$ gebildet werden.

Bei unsymmetrischen Alkanen können mehrere Produkte gebildet werden, z. B.

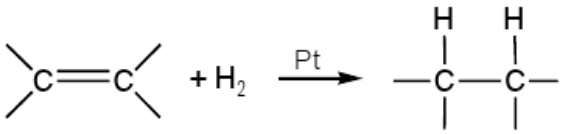



Es bildet sich das stabile Carbeniumion. Das Nukleophil (hier $H_2O$) greift das höher substituierte C-Atom bevorzugt an (Markovnikov-Regel).

Der analytische Nachweis von C=C-Doppelbindungen kann z. B. durch Addition von $Br_2$ erfolgen (die rotbraune Bromlösung entfärbt sich).



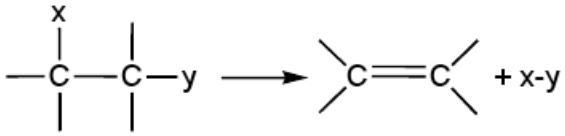
Alkene können durch katalytische Hydrierung mit $H_2$ in Alkane überführt werden.




Typischerweise werden Platin oder Palladium als Katalysatoren verwendet.

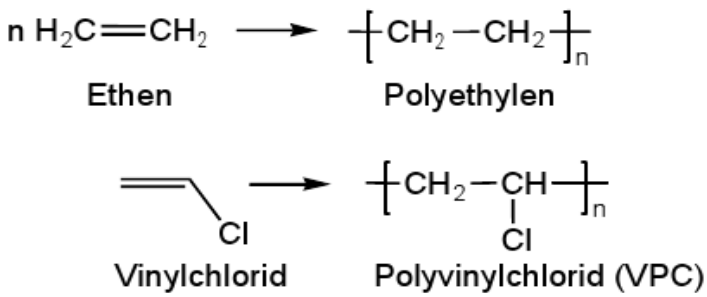
<u>Bildung von Alkenen durch Eliminierungsreaktionen</u>

Die Additionsreaktionen lassen sich umkehren.

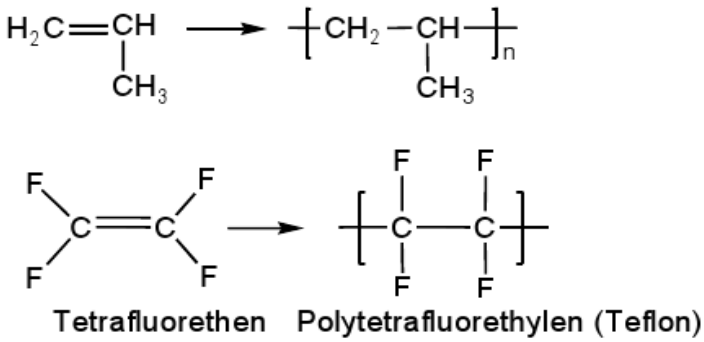



Dehydrierung (Abspaltung von $H_2$), Dehydratisierung (Abspaltung von $H_2O$)

<u>Polymerisation von Ethen</u> führt zu Polyethylen.



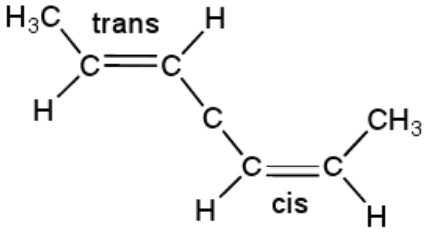

<u>Polymerisation von Propen</u> führt zu Polypropylen.



Diene

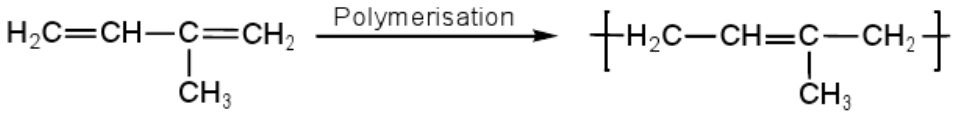
z. B. $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$ Butadien (konjugierte Doppelbindungen)

$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ 1,4-Pentadien (nicht konjugierte Doppelbindungen)




2,4-Hexadien

1,4-Cyclohexadien

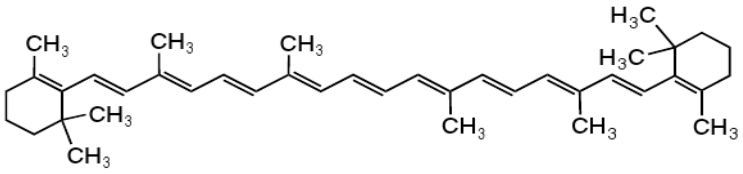



Isopren

Polyisopren
bioabbaubar
Naturkautschuk, Hevea brasiliensis

Polyene

z. B. β-Carotin, Vorstufe von Vitamin A




β-Carotin ($C_{40}H_{56}$)

Alkine

Alkine sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit C≡C-Dreifachbindung, z. B.

H-C≡C-H Ethin (Acetylen) = Schweißgas

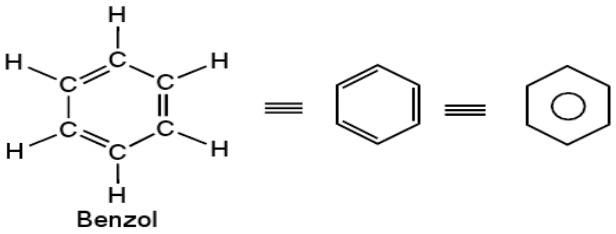
Die C≡C -Dreifachbindung wird aus einer σ-Bindung und 2 π-Bindungen gebildet.

Aromaten (Arome)

Aliphatische (fettartige) Verbindungen (Alkane, Alkene, Alkine, Cycloalkene, Cycloalkine).

Aromatische (wohlriechende) Verbindungen.

Benzol



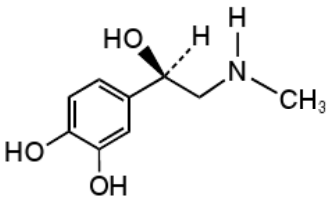
Benzol

Die p-Elektronen der $\pi$-Bindungen des Benzols sind delokalisiert, da konjugiert. Sie bilden eine gemeinsame Elektronenwolke → besonders stabil.

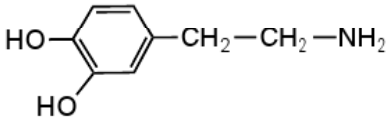
Hückel-Regel

aromatische Moleküle
haben 4 n + 2 $\pi$-Elektronen

Es gibt viele Resonanzstrukturen des Benzols. Benzol ist hydrophob und toxisch (carcinogen). Verbindungen mit Benzolringen kommen im Körper vor (Adrenalin, Dopamin, Vitamin E).

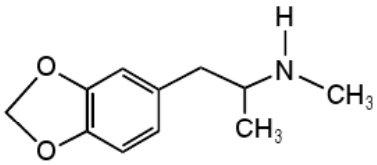


Adrenalin

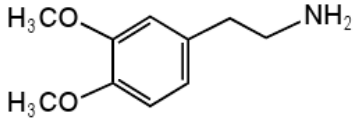


Dopamin

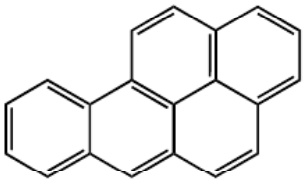
**Bei Schockzuständen mit Nierenversagen**



**Ecstasy**



**Mescalin**



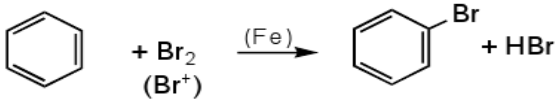
**Benzpyren (krebserregend), entsteht bei unvollständiger Verbrennung organischer Verbindungen (Grillen, Zigarettenrauch).**

<u>Reaktionen des Benzols</u>

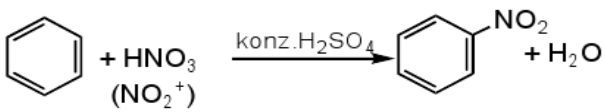
Elektrophile aromatische Substitution von Aromaten

**$E^+$ = Elektrophil (elektronensuchend)**

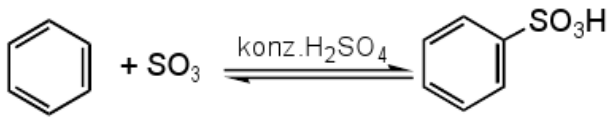
Bromierung



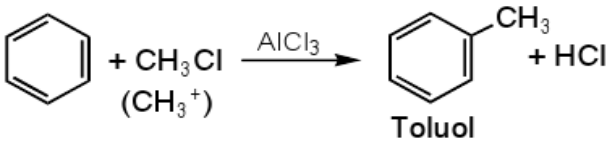
Nitrierung



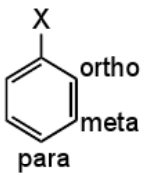
Sulfonierung



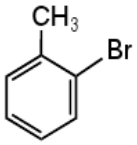

Alkylierung



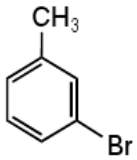

---



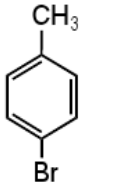

z. B.




ortho-Bromtoluol

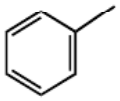



meta-Bromtoluol

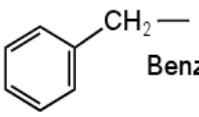



para-Bromtoluol

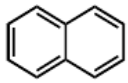
---



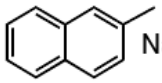
Phenylrest




Benzylrest

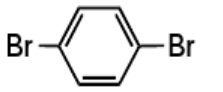


Naphthalin



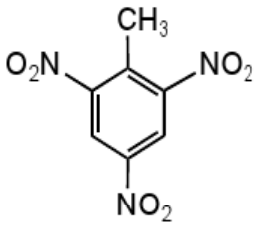
Naphthylrest

Nomenklatur

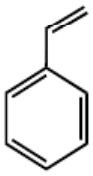


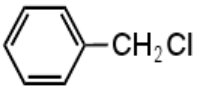

para-Dibrombenzol

oder 1,4-Dibrombenzol



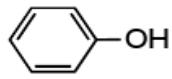

2,4,6 - Trinitrotoluol (TNT) - Sprengstoff!

Vinylbenzol  Styrol

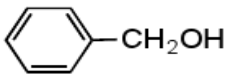



Benzylchlorid - tränenreizend

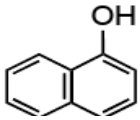
Alkanole und Phenole



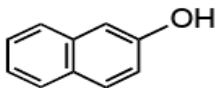

Phenol




Benzylalkohol




**1-Naphthol**

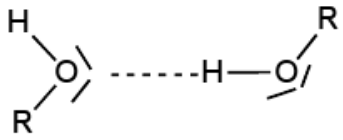



**2-Naphthol**

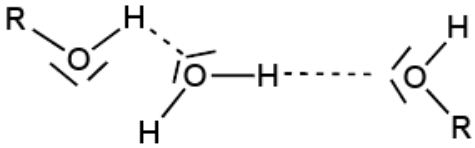
Tab. 3: Vergleich der Molmassen und Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen und Alkanolen

| Verbindung | Formel | Molmasse / g/mol | Siedepunkt /°C |
|---|---|---|---|
| Methanol | $CH_3$-OH | 32 | 65 |
| Ethan | $CH_3$-$CH_3$ | 30 | -89 |
| Ethanol | $CH_3$-$CH_2$-OH | 46 | 78 |
| Propan | $CH_3$-$CH_2$-$CH_3$ | 44 | -42 |
| Phenol | Ph-OH | 94 | 182 |
| Toluol | Ph-$CH_3$ | 92 | 111 |

Wasserstoffbrückenbindungen

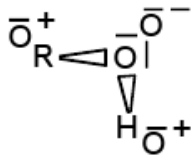


Reine Alkanole



Alkanole in Wasser

R = z. B. Alkyl



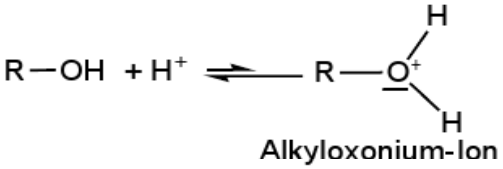
Höhere Siedepunkte von Alkanolen und Phenolen im Vergleich zu KW werden durch Wasserstoffbrückenbindungen verursacht.

Löslichkeit von Alkanolen und Phenolen

Die Löslichkeit in Wasser wird von der hydrophilen Hydroxygruppe (-OH) und den lipophilen KW-Resten bestimmt. Methanol, Ethanol und Propanol sind in allen Verhältnissen mit $H_2O$ mischbar. n-Butanol löst sich in $H_2O$ bei Raumtemperatur mit 8 g / 100 mL. Größere Anteile von n-Butanol führen zur Bildung von 2 Phasen. Je länger der KW-Rest, desto schlechter ist die Mischbarkeit mit $H_2O$

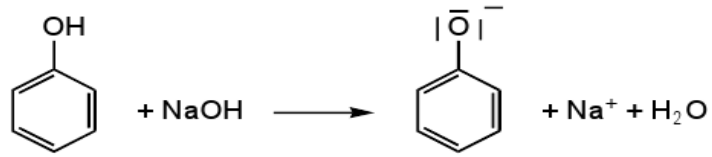
Amphoterer Charakter von Alkanolen

Alkanole sind sowohl schwache Basen als auch schwache Säuren.
Phenole sind deutlich stärkere Säuren als Alkanole. Mit wässriger NaOH (Natronlauge) werden Phenolate gebildet.

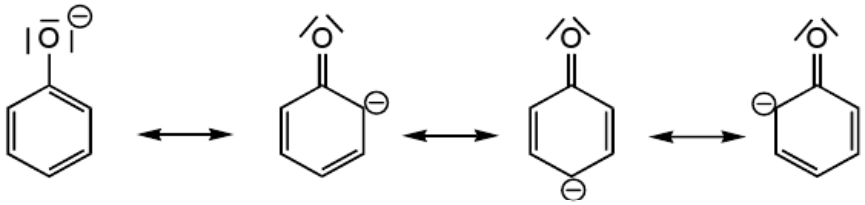


Alkyloxonium-Ion

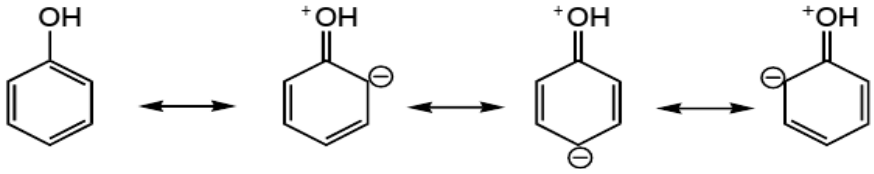
Alkoxid




Das Phenolat-Ion ist Mesomerie-stabilisiert.

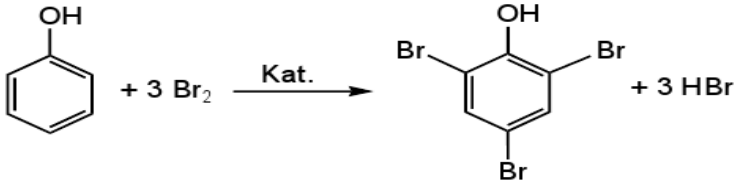


Durch den positiven mesomeren Effekt der OH-Gruppe substituieren Elektrophile bevorzugt in ortho- bzw. para-Stellung bezüglich der OH-Gruppe.



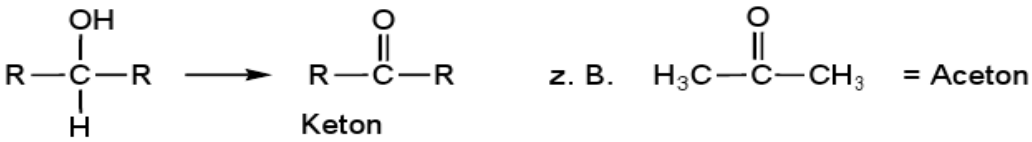

Die OH-Gruppe wirkt dirigierend bei der elektrophilen Substitution am Aromaten

z. B.

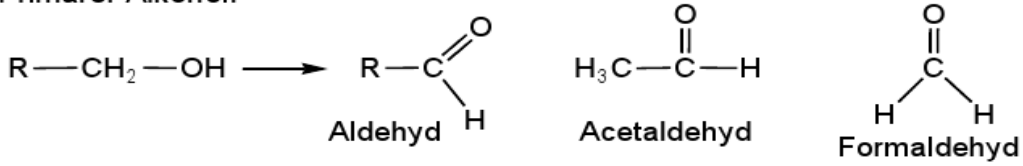



<u>Oxidation von Alkanolen</u>

Sekundärer Alkohol:

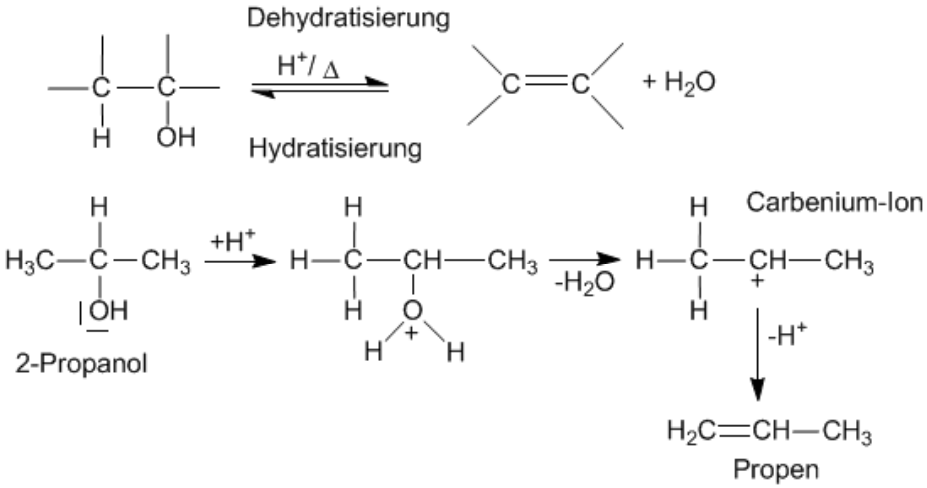


Primärer Alkohol:



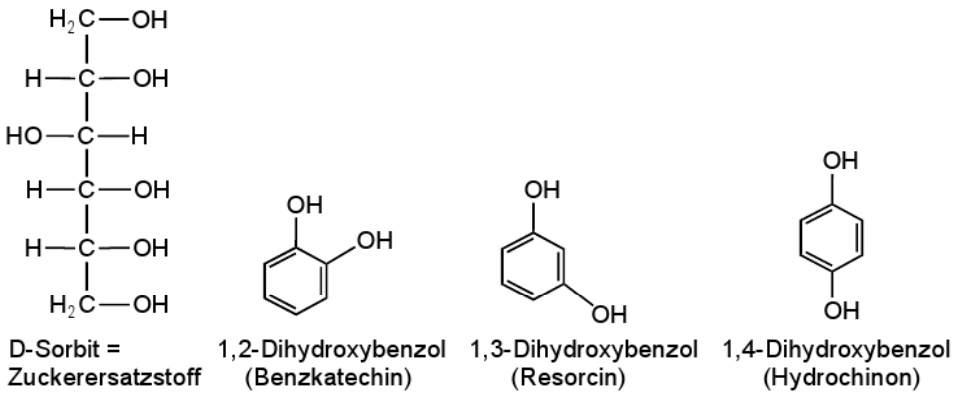

Dehydratisierung von Alkanolen

Die Eliminierung von Wasser aus Alkanolen führt zu Alkenen. Die Reaktion ist reversibel.




Mehrwertige Alkanole und Phenole

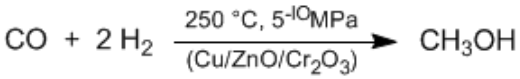
Weitere Beispiele:



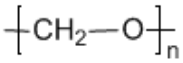
Rolle von Alkanolen

Methanol (Holzgeist)

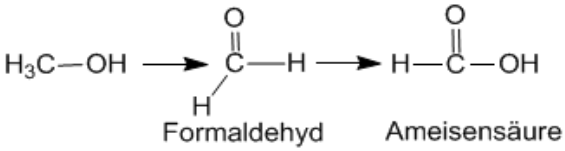
Durch katalytische Hydrierung von CO



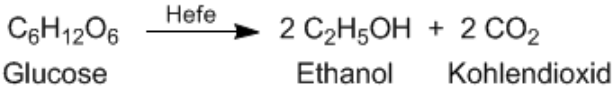

Methanol → Lösungsmittel
→ Herstellung von Formaldehyd → Kunststoffe = Polyoxymethylen




Methanol ist giftig, 30 mL sind tödlich!

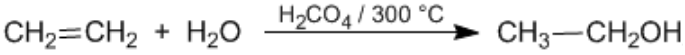



Ethanol (Weingeist) entsteht als Endprodukt bei der alkoholischen Gärung von Glucose durch Mikroorganismen (Hefe).



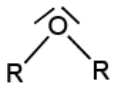

Für technische Zwecke:

Hydratisierung von Ethen:



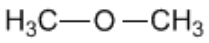

Ether

In Ether sind beide H-Atome des Wassermoleküls durch KW-Rest ersetzt.

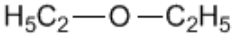



Aliphatische Ether – Nomenklatur → Alkane mit Alkoxysubstituenten

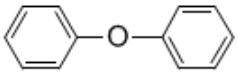
Symmetrische Ether



Methoxymethan
(Dimethylether)

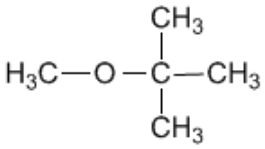


Ethoxyethan
(Diethylehter = Äther)

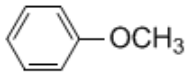


Diphenylether

Unsymmetrische Ether



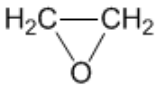
2-Methoxy-2-methylpropan
(Methyl-tert.-butylether)



Methoxybenzol
(Anisol)

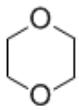


Cyclische Ether

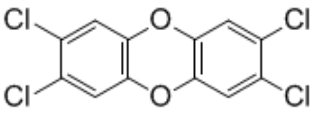


Oxacyclodipropan
(Oxinen, Epoxid, Ethylen-
oxid → Sterilisation
→ giftig !)

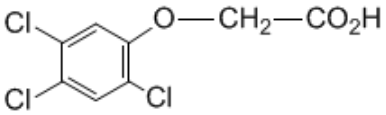
Oxacyclopentan
(Tetrahydrofuran
THF)



Dioxan



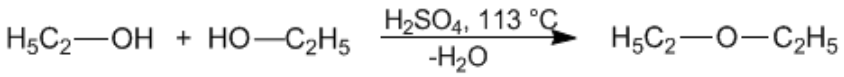
Dioxin Seveso-Gift



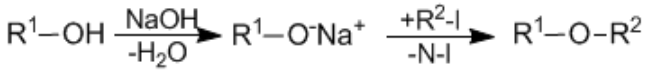
Agent orange
(2,4,5-Triphenoxyessigsäure)

Synthese von Ethern

Symmetrische Ether können protonenkatalysiert aus Alkanolen hergestellt werden.

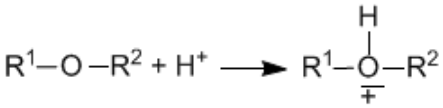


Unsymmetrische Ether können aus Alkanolen und Halogenalkanen durch nukleophile Substitution hergestellt werden.

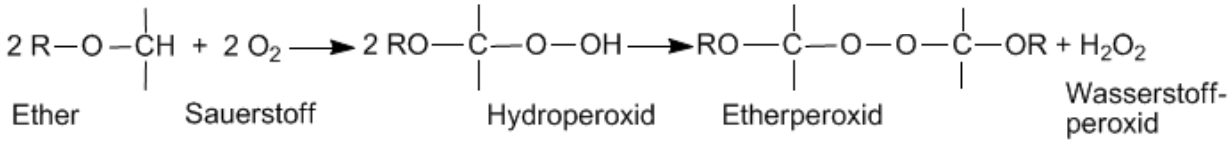



Reaktionen von Ethern

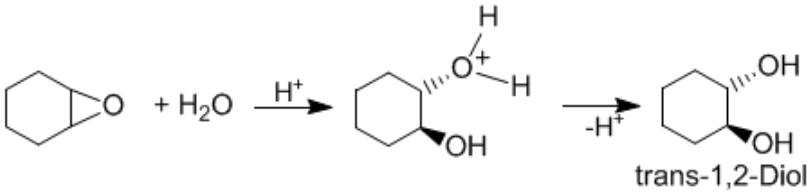
Ether sind schwache Basen. Sie können von Säuren leicht protoniert werden.



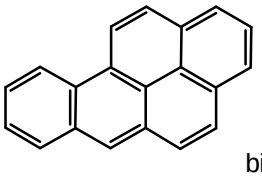

Ether sind reaktionsträge. Sie reagieren mit Luftsauerstoff zu Hydroperoxiden und Peroxiden (Achtung: explosiv). Zur Vermeidung von Peroxidbildung von Ethern werden sie in braunen Flaschen (Lichtausschluss) über Antioxidantien (z. B. NaOH) aufbewahrt.




Epoxide (Oxirane) sind auf Grund des gespannten Ringsystems sehr reaktiv. Mit Wasser bilden Oxirane Protonen katalysiert Diole.




Epoxide wirken alkylierend → krebsbildend.



Zigarettenrauch

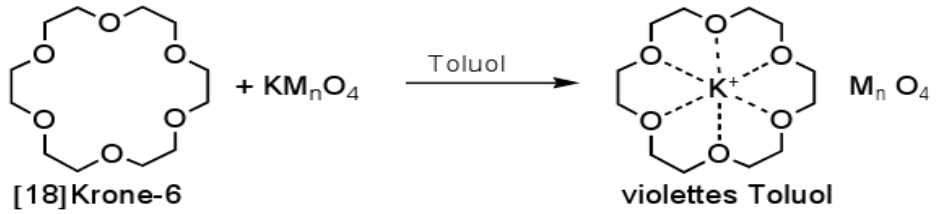
bildet mit Diolepoxid mit Oxygenasen

Benzpyren

Aminogruppen (-$NH_2$) der DNA (Desoxy-ribonucleinsäure) binden an die Epoxide des Benzpyrens. Die so alkylierte DNA kann gesunde Zellen zu Krebszellen entarten.

Kronenether

Sind lipophile Verbindungen, die sich in organischen Lösungsmitteln lösen. Sie können Alkaliionen $Li^+$, $Na^+$ oder $H^+$ komplexieren (Käfigmolekül).

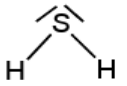



$KMnO_4$ löst sich ohne Kronenether nicht in organischen Lösungsmitteln.

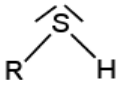
Welcher Kronenether welches Kation komplexiert, hängt von der Art des Kronenethers und der Größe des Kations ab.

Kronenether sind Phasentransferkatalysatoren.

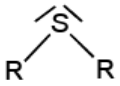
Thiole



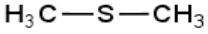
Schwefelwasserstoff



Thiol (Mercaptan)

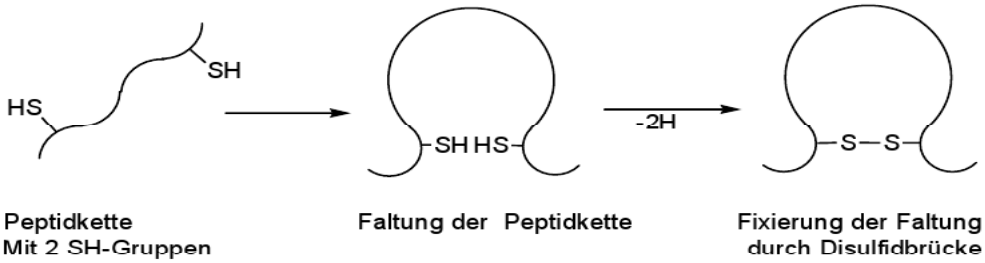


Sulfan (Thioether)

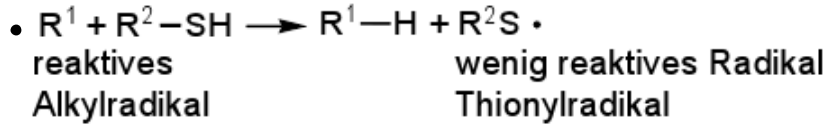


Dimethylsulfin (sehr geruchsbelästigend)

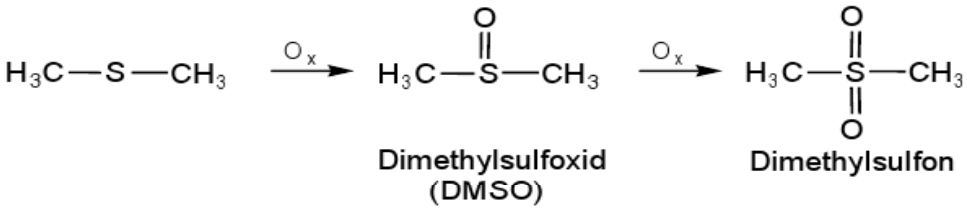
Viele Peptidketten enthalten Thiolgruppen, die durch Bildung von Disulfidbrücken die Raumgestalt von Peptidketten stabilisieren und damit wesentlich zur Biofunktionalität der Peptide beitragen.



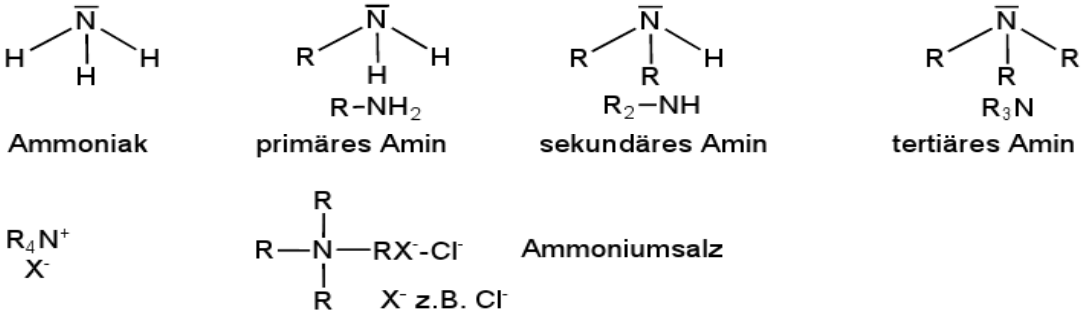
Thiole sind Radikalfänger.



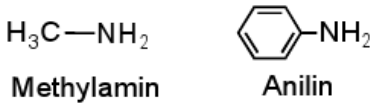

Oxidation von Thiolen



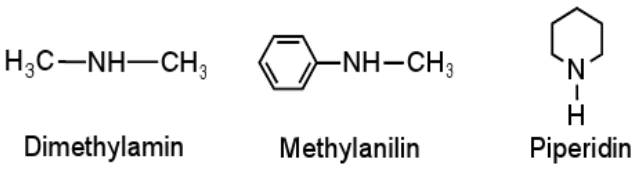

Amine



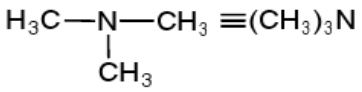

Primäre Amine



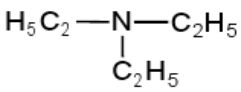

Sekundäre Amine



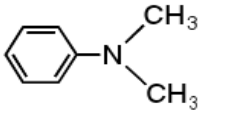
Tertiäre Amine



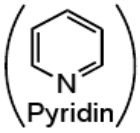
Trimethylamin



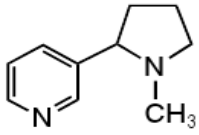
Triethylamin



N,N-Dimethylanilin

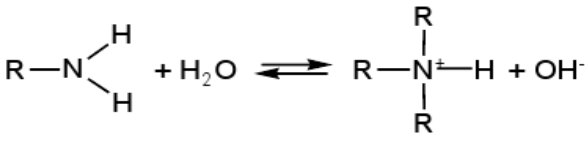


Pyridin



Nicotin

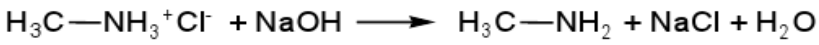
Amine sind relativ starke Basen und können Protonen unter Bildung von Ammoniumverbindungen binden.



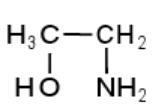
quartäres Ammoniumion

Methylammoniumchlorid

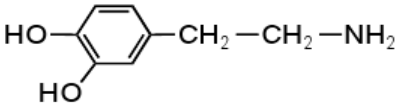
Mit starken Basen können aus Ammoniumverbindungen wieder Amine freigesetzt werden.



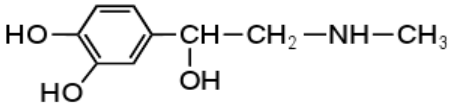
Weitere Amine



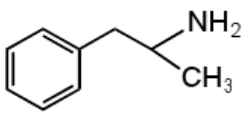
Ethanolamin



Dopamin



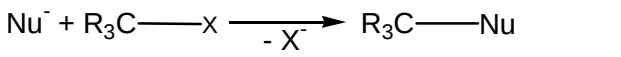
Adrenalin



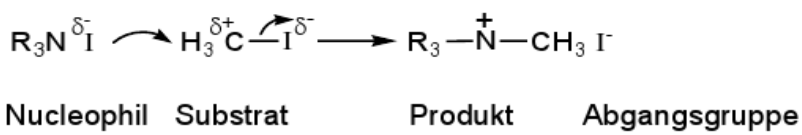
Amphetamin

Nucleophile Substitution

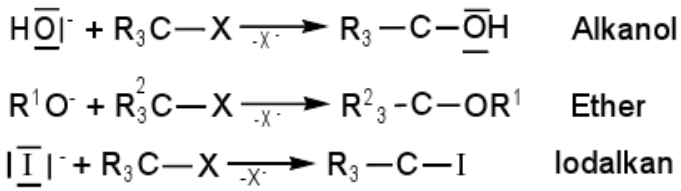
Wenn eine nucleophile (kernsuchende) Gruppe eine andere Gruppe in einem Molekül ersetzt, spricht man von einer nucleophilen Substitution.



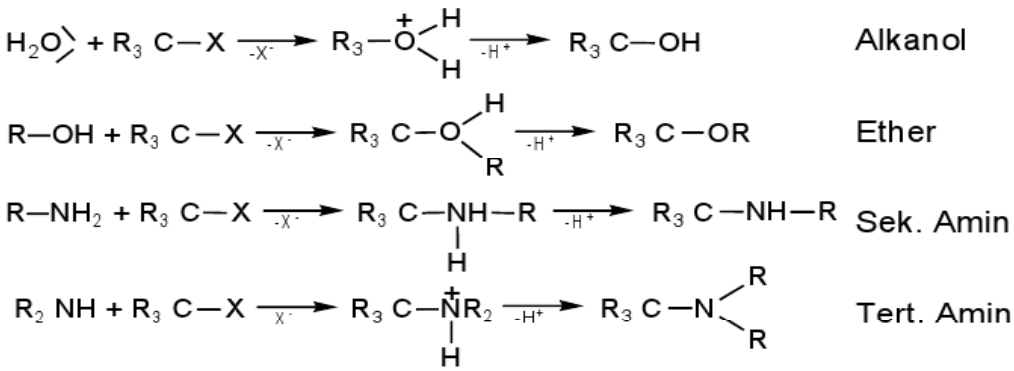
z. B.




Nucleophile Substituenten Anion-Nucleophile




Nucleophile Substitution mit ungeladenen (aber elektrisch polarisierten) Nucleophilen



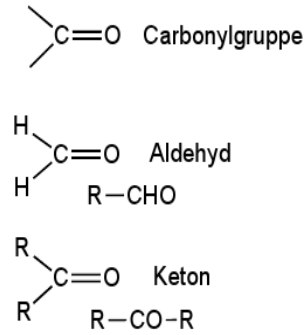

Die Tendenz zum nucleophilen Angriff steigt:

$OH^- < R\text{-}O^- < I^- < SH^-$ bzw. $H_2O < R\text{-}OH < R\text{-}NH_2$

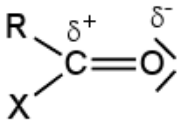
Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Abgangsgruppen beeinflusst.

$-I > -^+OH_2 > -Cl$

Aldehyde und Ketone

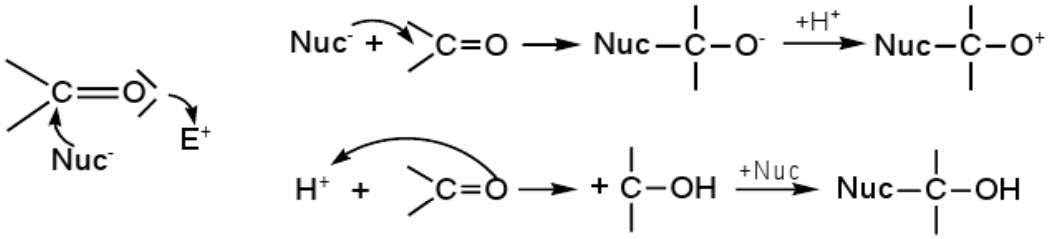



Carbonylgruppen sind planar gebaut mit einem Bindungswinkel von 120°. Sie sind stark polarisiert.

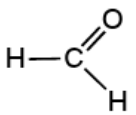



Nucleophile greifen am Carbonyl-C-Atom an und Elektrophile (elektronensuchend) am Carbonyl Sauerstoff.

z. B.



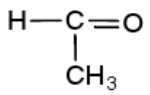

Beispiele:



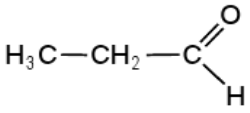

Formaldehyd (giftig), Methanol (gasförmig)

Eine 35-37%ige wässrige Formaldehydlösungen heißen Formalin. Sie dient zur Konservierung und Fixierung anatomischer Präparate.

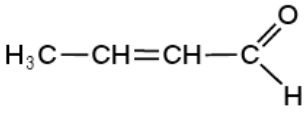
Formaldehyd denaturiert Eiweiß, hemmt Enzyme, tötet Bakterien und Viren.



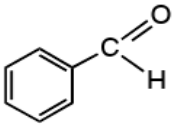
Acetaldehyd
(Ethanal)



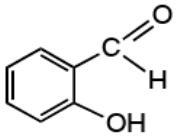
Propinaldehyd
(Propanol)



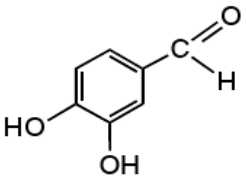
Crotonaldehyd
(2-Butenal)



Benzaldehyd

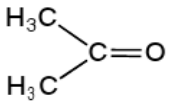


Salicylaldehyd

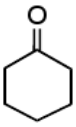


Vanillin (4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd)

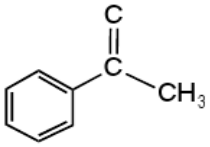
Ketone



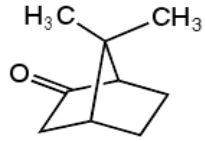
Aceton



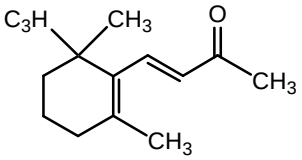
Cyclohexanon



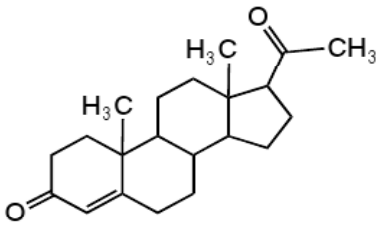
Acetophenon



(+)-Campfer (aus Pflanzenölen)

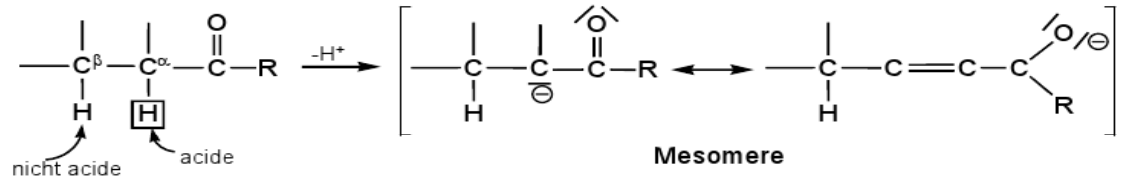


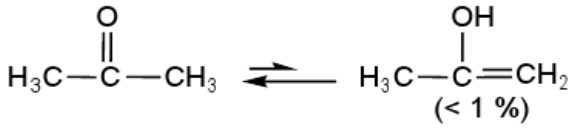
Veilchenduftstoff
α-Ionon

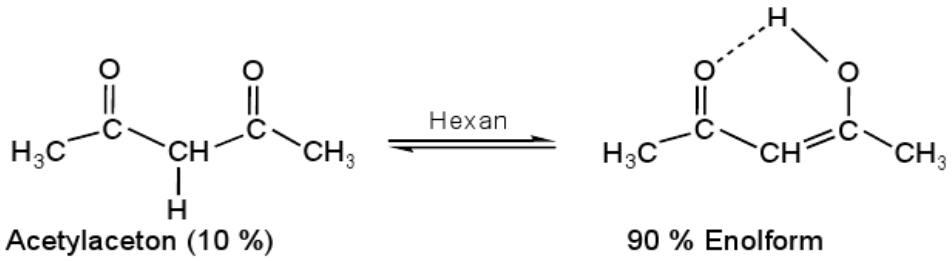


Progesteron (weibl. Sexuallockstoff) antidepressiv wirkt Brust- und Gebärmutterkrebs entgegen.

Keto-Enol-Tautomerie

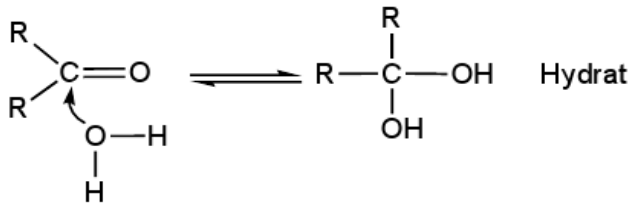


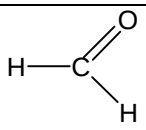
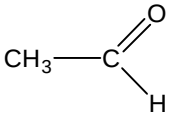
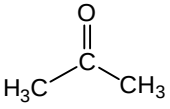




Addition von $H_2O$ oder Alkanolen

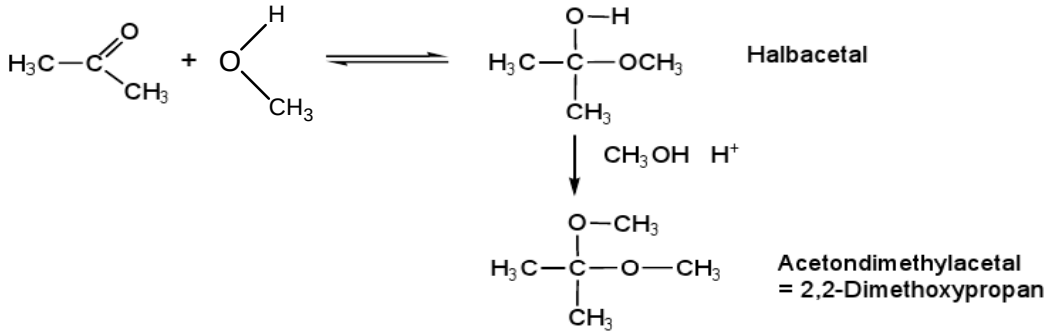
Aus Aldehyden / Ketonen und Wasser entstehen Hydrate



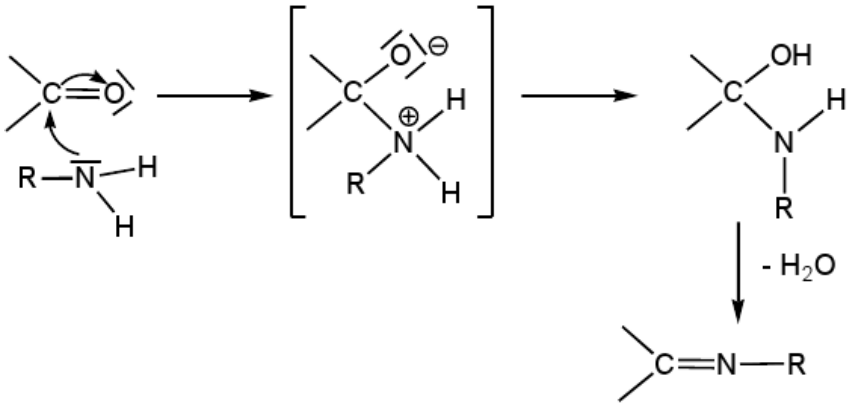

Tab. 4: Grad der Hydratisierung

| Substanz | Strukturformel | Grad der Hydratisierung / % |
|---|---|---|
| Formaldehyd |  | 99 |
| Acetaldehyd |  | 50 |
| Aceton |  | < 1 |

Aus Aldehyden / Ketonen und Alkanolen entstehen Halbacetale und weiter säurekatalysiert Acetale

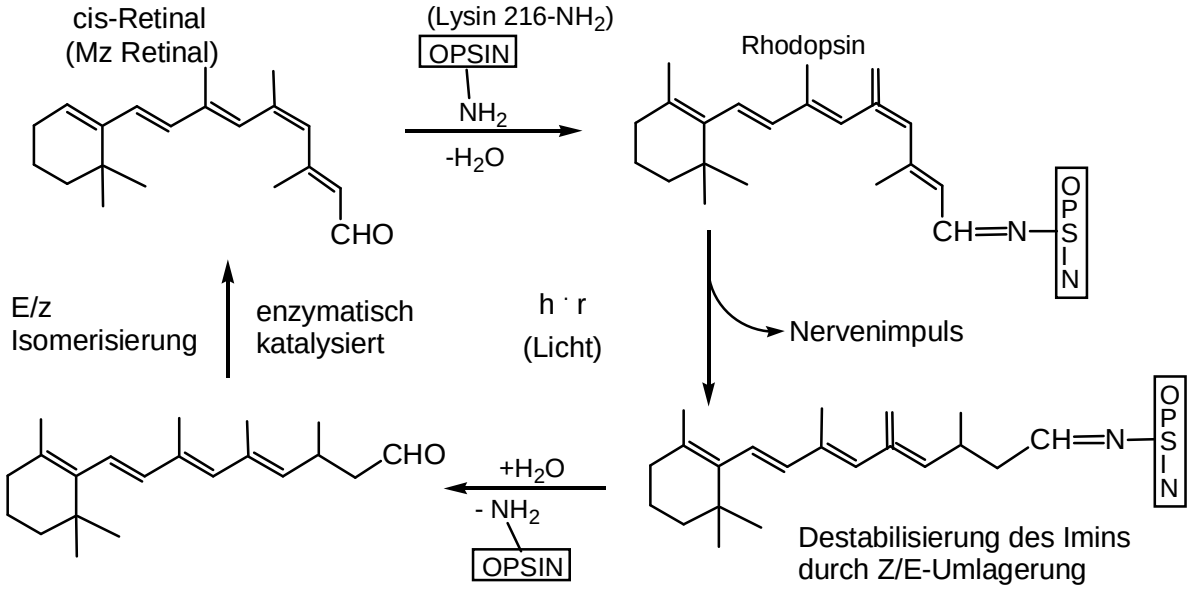



Addition primärer Amine

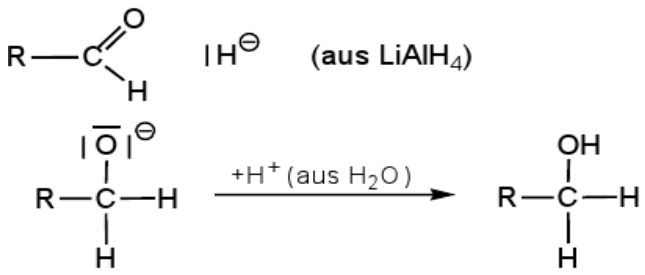



Imin

Chemie des Sehens



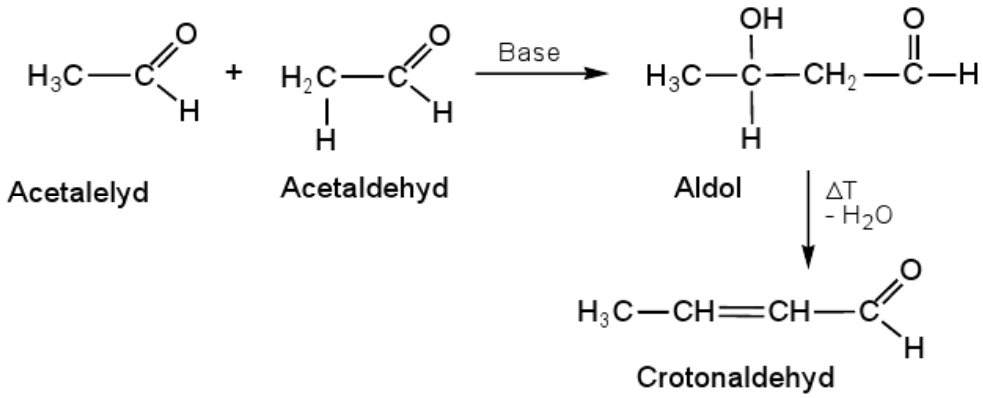
Reduktion der Carbonylgruppe




Bei Reduktion von Aldehyden entstehen primäre Alkohole.

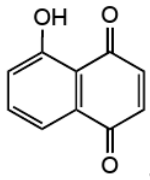
Aldolkondensation

In stark alkalischer Lösung dimerisieren Aldehyde unter Aldolkondensation.

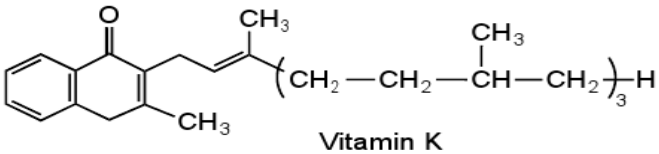



Hydrochinon und Chinon

**Hydrochinon (aromatisch)** **1,4-Benzochinon (nicht aromatisch)**

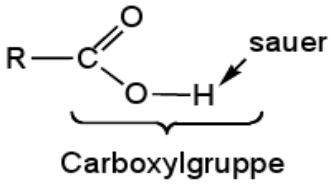


Juglon (1,4-Naphthaochinon-Gerüst)
(in Fruchtschalen von Walnüssen)

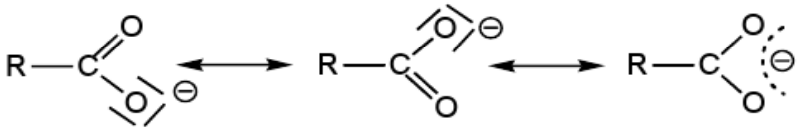


**Vitamin K**

Carbonsäuren




Carboxylgruppe




Carboxylatgruppe

| Formel | Substanz | Siedepunkt / °C | $pK_s$-Wert |
|---|---|---|---|
| $H\text{-}CO_2H$ | Ameisensäure | 101 | 3,8 |
| $H_3C\text{-}CO_2H$ | Essigsäure | 118 | 4,8 |
| $H_3C\text{-}CH_2\text{-}CO_2H$ | Propionsäure | 141 | 4,9 |
| $H_3C\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO_2H$ | Buttersäure | 164 | 4,8 |
| | | Schmelzpunkt / °C | |
| $H_3C\text{-}(CH_2)_{14}\text{-}CO_2H$ | Palmitinsäure | 63 | |
| $H_3C\text{-}(CH_2)_{16}\text{-}CO_2H$ | Stearinsäure | 70 | |

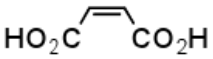
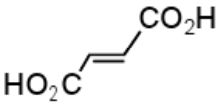
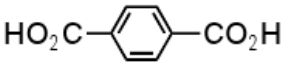
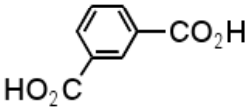
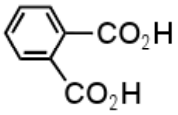
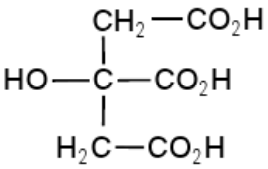
$R_{lang,aliphatisch}–CO_2H$ = Fettsäure

Bezifferung der C-Atome erfolgt in griechischen Buchstaben

$H_3C—(CH_2)_n—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOH$

ω δ γ β α

Dicarbonsäuren sind Verbindungen, in denen 2 Carboxylgruppen chemisch verknüpft sind:

| | | |
|---|---|---|
| Oxalsäure | Ethandisäure | $HO_2C—CO_2H$ |
| Malonsäure | Propandisäure | $HO_2C—CH_2—CO_2H$ |
| Bernsteinsäure | Butandisäure | $HO_2C—(CH_2)_2—CO_2H$ |
| Glutursäure | Pentandisäure | $HO_2C—(CH_2)_3—CO_2H$ |
| Maleinsäure | |  |
| Fumarsäure | |  |
| Terephthalsäure | |  |
| Isophthalsäure | |  |
| Phthalsäure | |  |
| Citronensäure | |  |

<u>Eigenschaften</u>

Dimerisierung von Carbonsäuren durch Wasserstoffbrückenbindungen

Bis $C_4$ sind Monocarbonsäuren flüssig und mit $H_2O$ mischbar.

Carbonsäuren bilden mit Basen Salze.

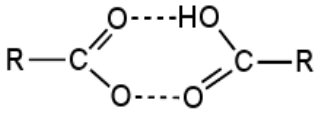
Durch starke Säuren können die Carbonsäuren wieder freigesetzt werden.

Salze langkettiger Carbonsäuren können in Wasser Micellen bilden.
= lipophil
= hydrophil
= lipophiler Raum (z. B. für Fett + Tropfen oder lipophile Medikamente)

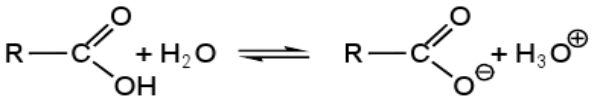
Carbonsäuren mit funktionellen Gruppen

Eigenschaften

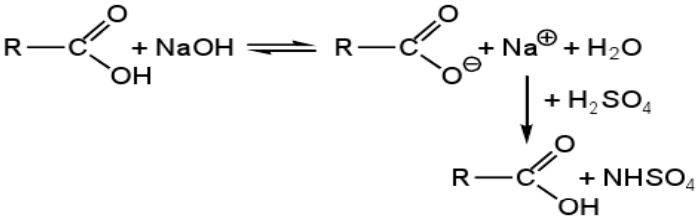
Dimerisierung von Carbonsäure durch Wasserstoffbrückenbindungen



Bis $C_4$ sind Monocarbonsäuren flüssig und mit $H_2O$ mischbar.

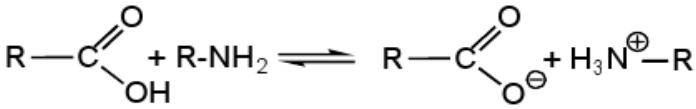


Carbonsäuren bilden mit Basen Salze.

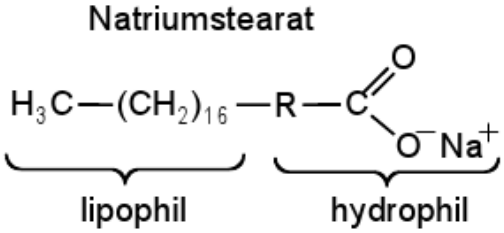


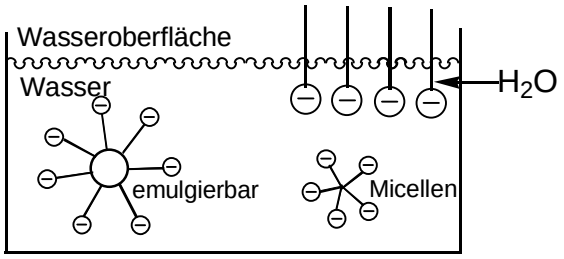
Durch starke Säuren können die Carbonsäuren wieder freigesetzt werden.

Carbonsäuren und Amine bilden Salze.



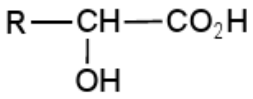
Salze langkettiger Carbonsäuren können in Wasser Micellen bilden.

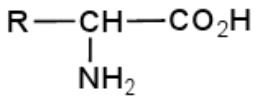


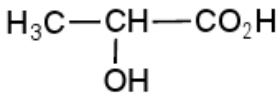


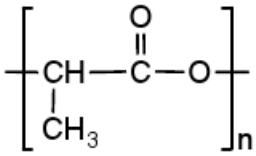

— = lipophil
⊖ = hydrophil
O = liphophiler Raum (z. B. für Fett + Tropfen oder liphophile Medikamente

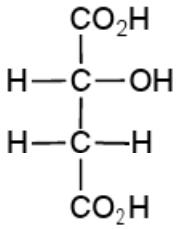
Carbonsäuren mit funktionellen Gruppen

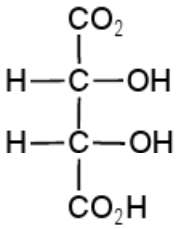

α-Hydroxycarbonsäuren

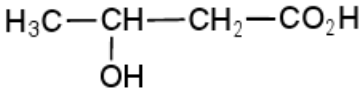

α-Aminocarbonsäuren

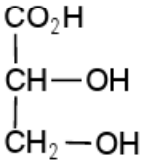

Milchsäure


Polylaktid (PLA)
bioabbaubares Polymer


Apfelsäure
(Malat)


**Weinsäure**
**(Tartrat)**

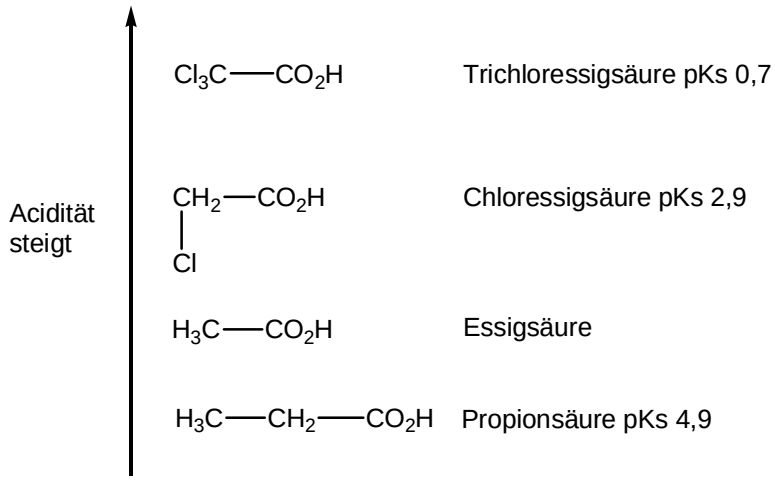

3-Hydroxybuttersäure


Glycerinsäure

Abhängigkeit der Säurestärke (Acidität) von den Substituenten

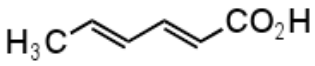
Trichloressigsäure pks 0,7

Abhängigkeit der Säurestärke (Acidität) von den Substituenten




Anwendungen

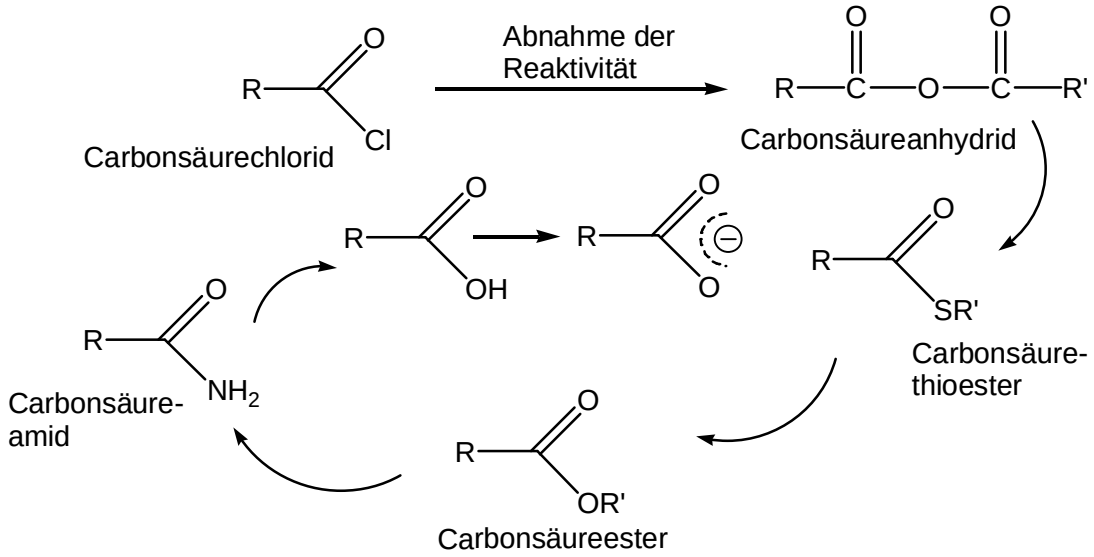
Sorbinsäure, Benzoesäure, Ameisensäure sind Konservierungsmittel.




Sorbinsäure

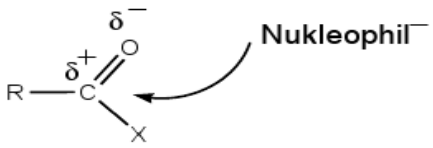
Jedoch unwirksam gegen Mikroorganismen.

Carbonsäurederivate



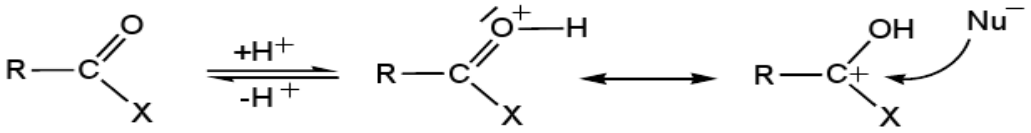

R und R’ können gleich oder verschieden sein.

Trotz der starken Unterschiede in der Reaktivität der Carbonsäurederivate ähnliche Reaktionsweise.

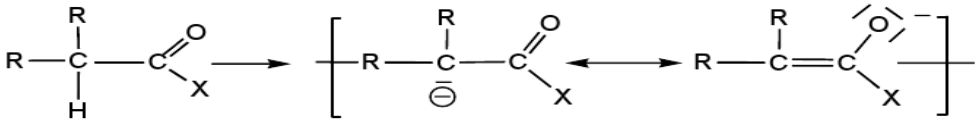



Das Carbonyl-C-Atom reagiert mit Nukleophilen entsprechend der in obigem Schema angegebenen Reaktivität unterschiedlich stark.

Starke Säuren protonieren den Carbonylsauerstoff und erleichtern den Angriff des Nucleophils.

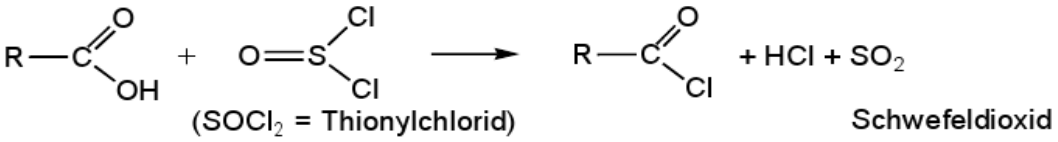


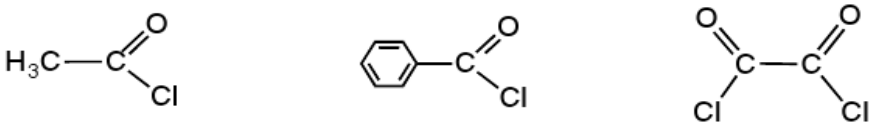

Starke Basen entfernen das α-H-Atom und machen damit das Carbonsäurederivat selbst zum Nucleophil.



<u>Carbonsäurechloride</u>

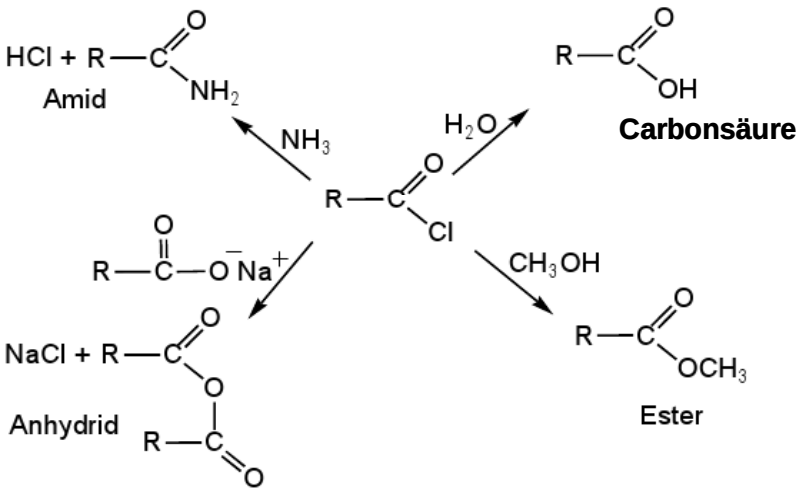
Synthese



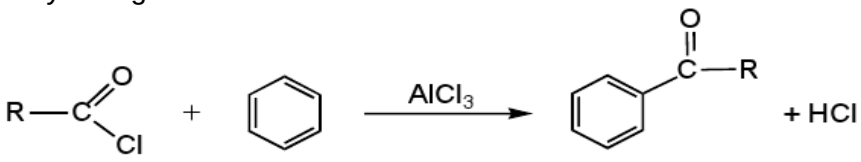



Acetylchlorid Benzoylchlorid Oxalylchlorid

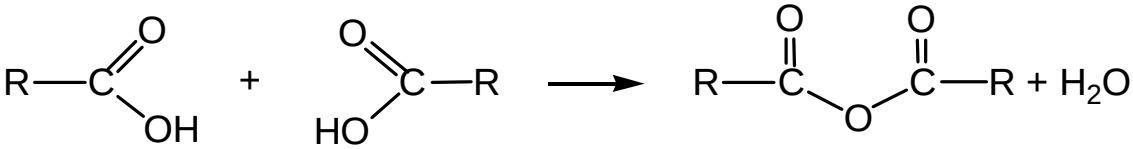
Reaktionen

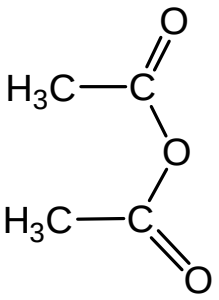



Friedel-Crafts-Acylierung

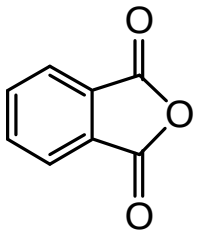



<u>Carbonsäureanhydride</u>

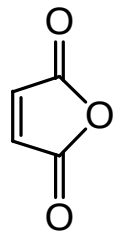


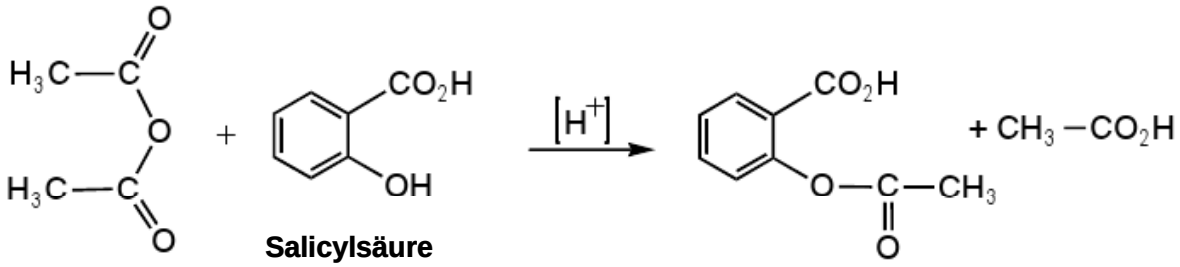

Acetohydrid



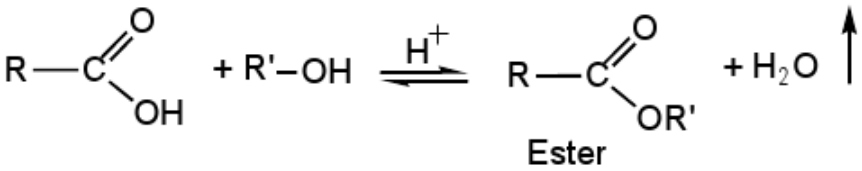
Phthalsäure-anhydrid



Maleinsäure-anhydrid

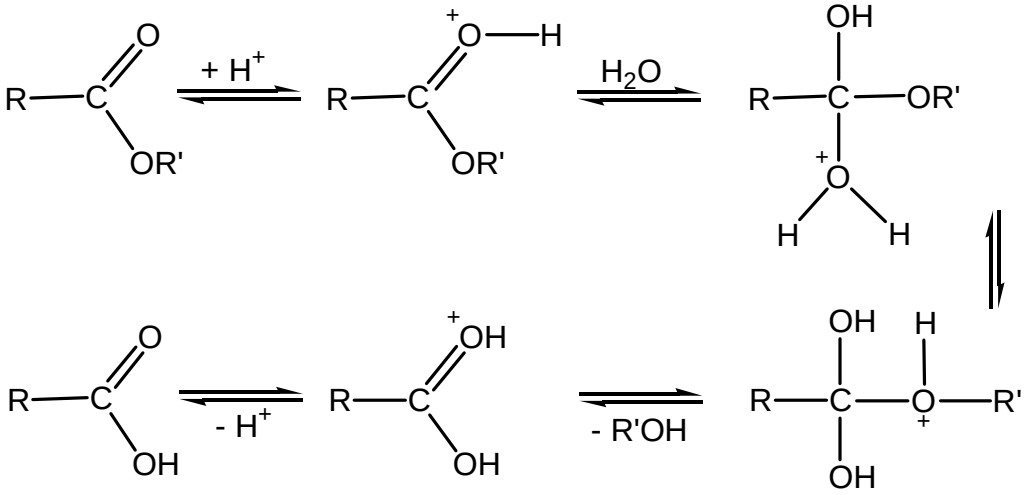



Carbonsäureester

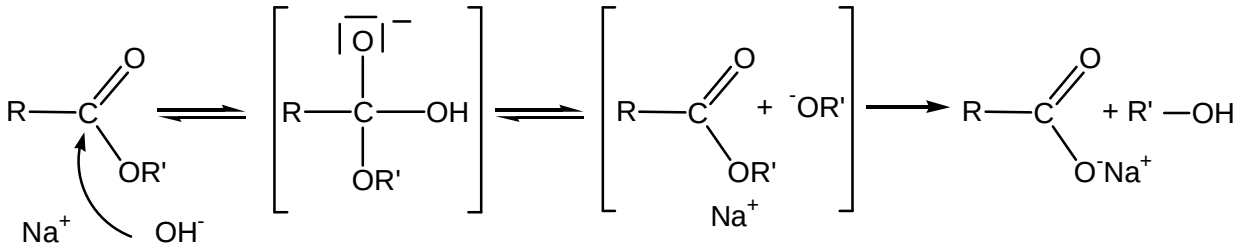



Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, muss $H_2O$ aus dem Gleichgewicht entfernt werden (z. B. durch Abdestillieren), um die Ausbeute an Ester durch Verschiebung des Gleichgewichtes zu erhöhen.

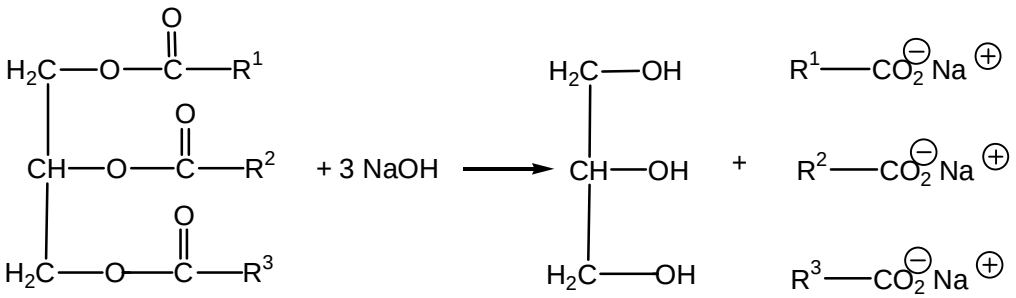
Esterhydrolyse (sauer)



Esterhydrolyse (basisch) (pH = 7,4)



Gewinnung von Seifen durch Esterhydrolyse von Fetten (Seifensiederei)

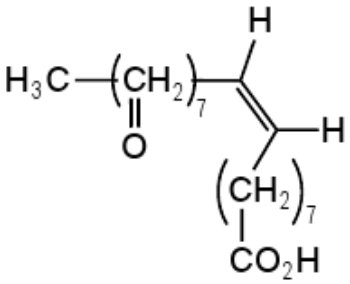


Triacylglyceride (Haupt-bestandteil von Fetten)

Glycerin

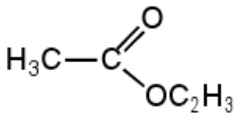
Natriumsalze von Fettsäuren

Ungesättigte Fett

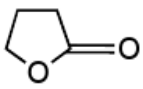


Ölsäure (cis-9-octadecansäure)

Spezielle Derivate

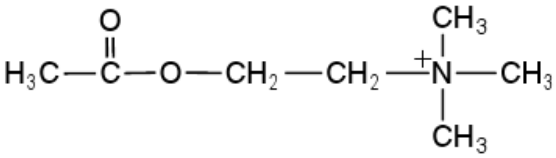


Essigsäureethylester (wichtiges Lösungsmittel)

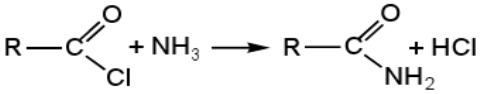


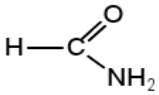
Cyclische Ester = Lactone

**Acetylcholin - wichtiger Neurotransmitter**

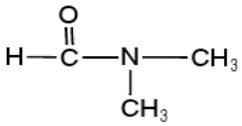


Carbonsäureamide



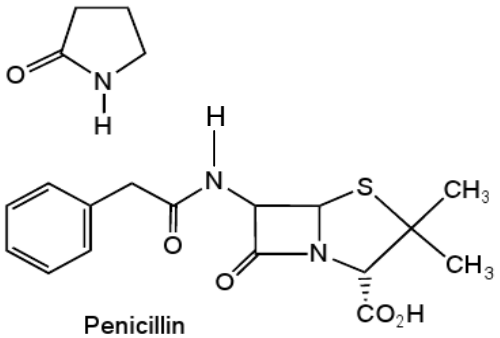


Formamid



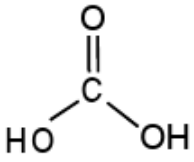
Dimethylformamid (DMF, wichtiges Lösungsmittel)

Cyclische Amide = Lactame



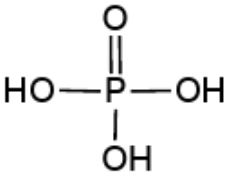
Penicillin
(Antibiotikum)

Derivate anorganischer Säuren



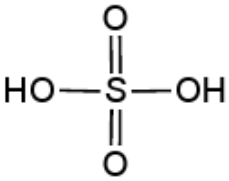
Kohlensäure

$H_2CO_3$



Phosphorsäure

$H_3PO_4$

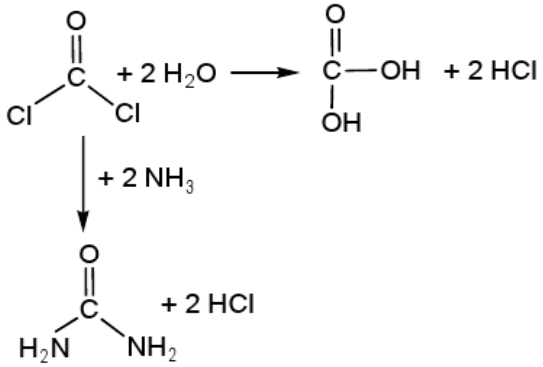


Schwefelsäure

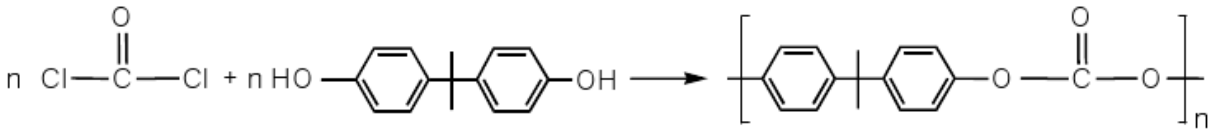
$H_2SO_4$

Kohlensäure selbst ist instabil.

Phosgen ist stabiler – Achtung: Kampfgas, hochgiftig!



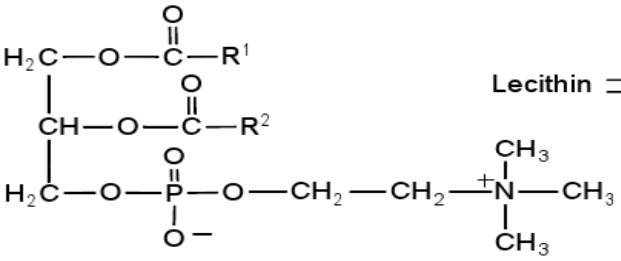

Harnstoff



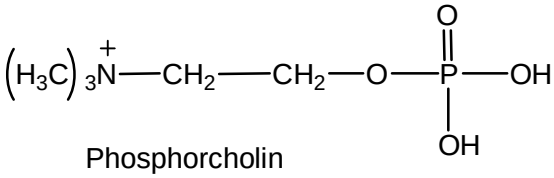
Polycarbonat, Kunststoff z. B. für DVD, CD

<u>Phosphorsäure</u>

$H_3PO_4$ bildet Mono-, Di- und Triester.



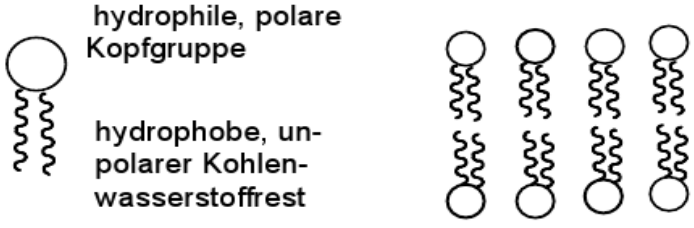
Lecithin ⇒ klassische Phospholipide



Phosphorcholin

Phospholipide haben eine polare Kopfgruppe (Ion, hydrophil) und einen unpolaren Kohlenwasserstoffrest (hydrophob). Solche hydrophilen/hydrophoben Moleküle bezeichnet man als amphiphil.

Phospholipide bilden nicht Micellen, sondern Lipiddoppelschichten, die als Membran einen Raum abgrenzen können (Zellwand).

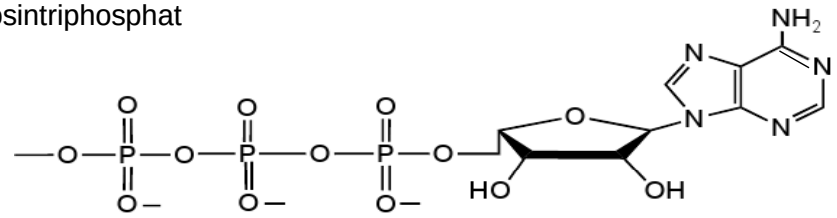



Phospholipid

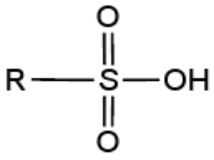
Die Membranbildung wird wesentlich durch die Wechselwirkung des KW-Restes bestimmt. Die Fluidizität der Membran hängt wesentlich von der Art und Menge der ungesättigten Fettsäurereste in den Phospholipiden ab. Je tiefer die Temperatur, umso mehr ungesättigte Fettsäuren sind für die Membranfunktion notwendig.

Höhere Phosphate von Zuckern

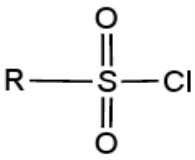
→ z. B. Adenosintriphosphat



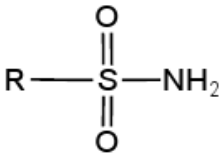
<u>Schwefelsäure</u>



Sulfonsäure



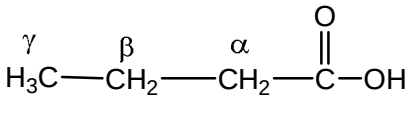
Sulfonsäurechlorid



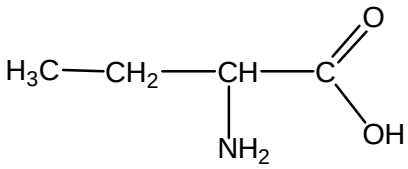
Sulfonamid

Sulfonamide = Chemotherapeutikum.

<u>Aminosäuren</u>

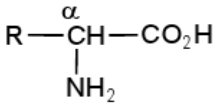


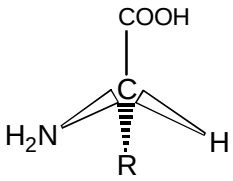
Buttersäure



α-Aminobuttersäure

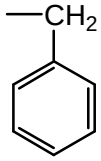
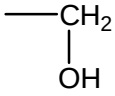
Natürliche Aminosäuren basieren auf

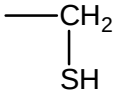
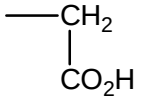
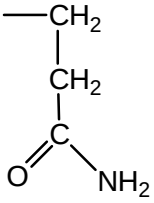
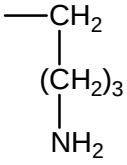
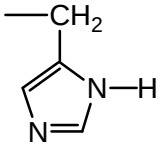




Es gibt 20 natürliche Aminosäuren.

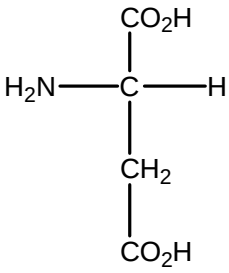
Beispiele proteinogener Aminosäuren (d.h. proteinbildend)

| Name | Glycin | Alanin | Phenylalanin | Serin |
|---|---|---|---|---|
| Abk. | Gly | Al | Phe | Ser |
| R | -H | $-CH_3$ |  |  |

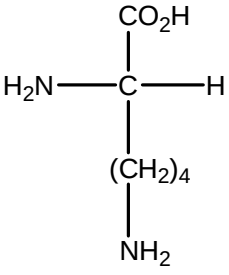
| Name | Cystein | Asparaginsäure | Glutamin | Lysin | Histidin |
|---|---|---|---|---|---|
| Abk. | Cys | Asp | Gln | Lys | |
| R |  |  |  |  |  |

Viele in der Natur vorkommende Aminosäuren sind nicht proteinogen. Dazu gehört z.B. β-Alanin.

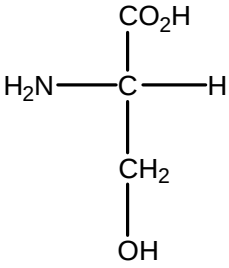
Je nach den Resten der Aminosäuren unterscheidet man saure und basische Aminosäuren und polare bzw. hydrophobe mit nicht ionisierbaren Resten.



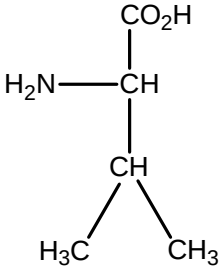
Asparaginsäure



Lysin basisch

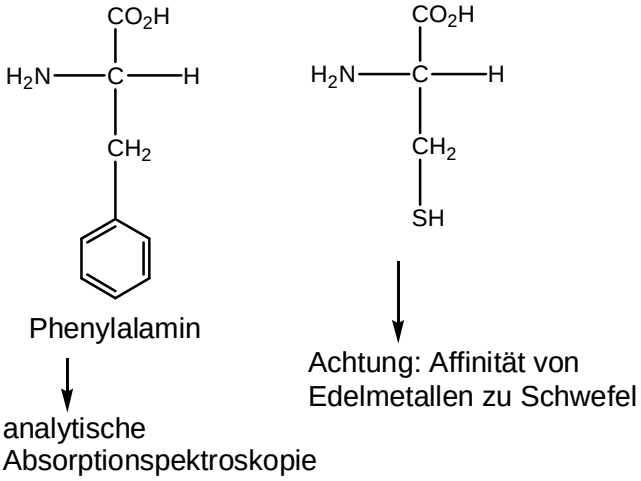


Serin polar



Valin hydrophob

Aminosäuren können auch basische Reste tragen.

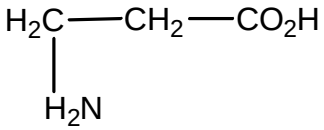



**Kurzer Exkurs Stereochemie:**

Kohlenstoffatome mit 4 verschiedenen Substituenten sind chiral. Bild und Spiegelbild können nicht zur Deckung gebracht werden.

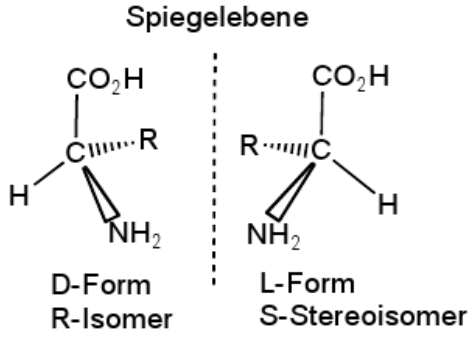
Alle natürlichen Aminosäuren außer Glycin sind chiral.

Viele in der Natur vorkommende Aminosäuren sind nicht proteinogen. Dazu gehört z.B. β-Alanin.

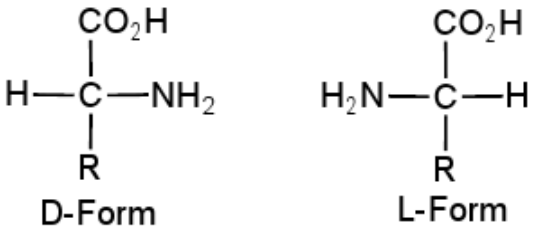



γ-Aminobuttersäure als inhibitischer Neurotransmitter und D-Aminosäuren.

Kohlenstoffatome mit 4 verschiedenen Substituenten sind chiral. Bild und Spiegelbild können nicht zur Deckung gebracht werden.

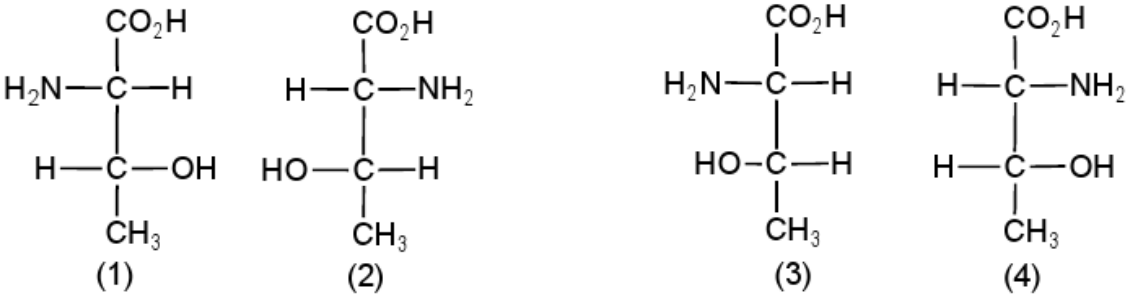


Stereoisomere, Enantiomere




Konfigurationsisomere, die keine Enantiomere sind, werden als Diastereomere bezeichnet (in der Regel Moleküle mit 2 Stereozentren)

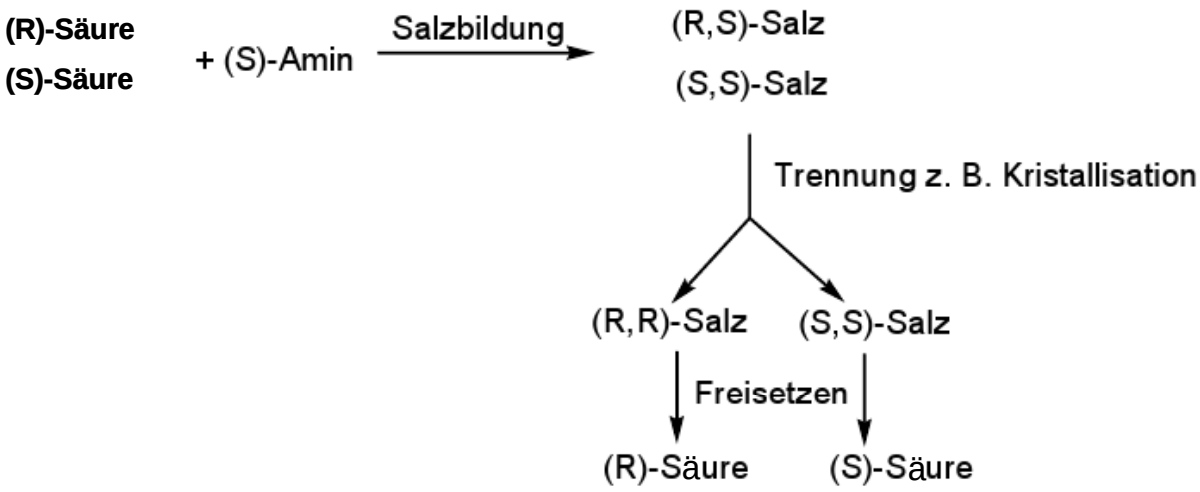
z. B.



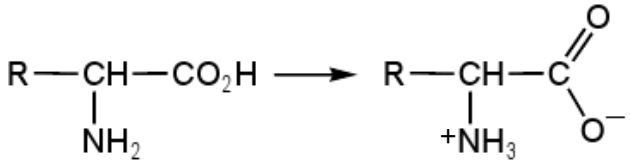

Enantiomere 1/2 3/4

Diastereomere 1/3 2/3 1/4 2/4

Mischungen von Enantiomeren werden als Racemate bezeichnet und können mit Hilfsreagenzien gespalten (gereinigt), z. B. für Aminosäuren.



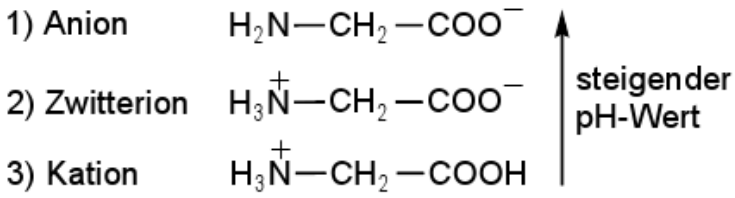
Aminosäuren können als Zwitterionen vorliegen.



Aminosäuren sind Ampholyte, d. h. sie können ja nach pH-Wert als Basen oder Säuren reagieren.

Isoelektrischer Punkt

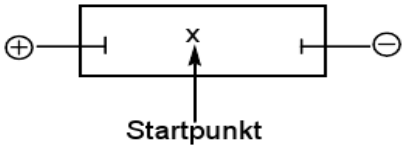
Aminosäuren können pH-abhängig in verschiedenen Formen vorliegen!




Im isoelektrischen Zustand sind in der Aminosäure Kationen und Anionen präsent, d. h. es liegen Zwitterionen vor.

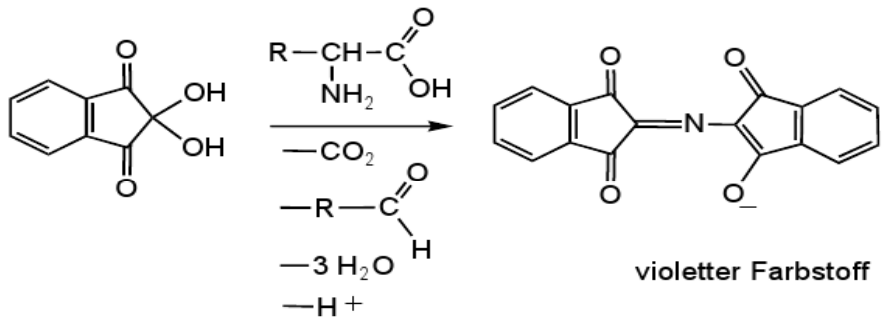
Der pH-Wert, an dem der isoelektrische Zustand erreicht wird, nennt man den isoelektrischen Punkt. Er ist charakteristisch für jede Aminosäure.

Man kann den isoelektrischen Zustand z. B. daran erkennen, dass sich bei der Papierelektrophorese die Aminosäure nicht vom Startfleck entfernt. Ansonsten wandert sie zur Kathode oder Anode je nach Ladung.

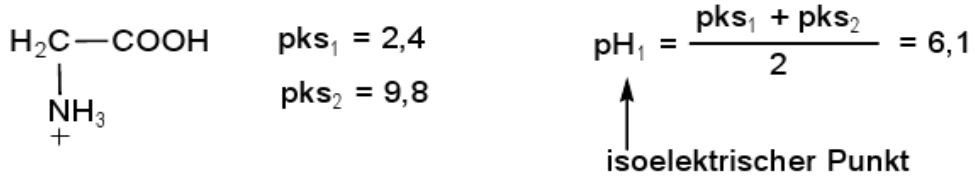


Exkurs:

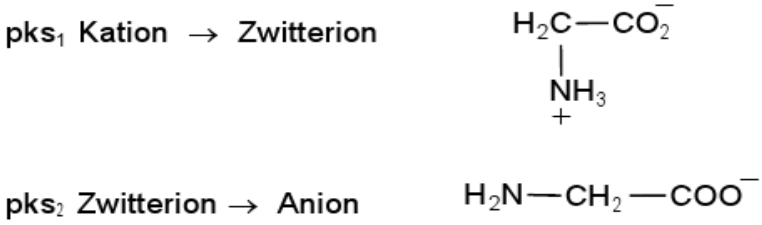
Aminosäuren kann man durch Ninhydrinlösung sichtbar machen. Erwärmen führt zur Bildung einer violetten Farbe.



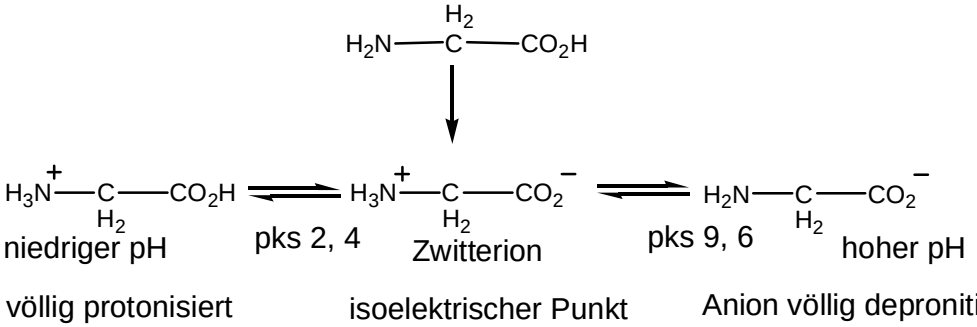

Den isoelektrischen Punkt kann man an dem arithmetrischen Mittel der $pK_s$-Werte der $–NH_2$ bzw. $–CO_2H$-Gruppe ermitteln, z. B. für Glycerin:




Sind weitere saure oder basische Gruppen in der Aminosäure, werden nur die $pK_s$-Werte der am stärksten sauren bzw. basischen Gruppen verwendet.

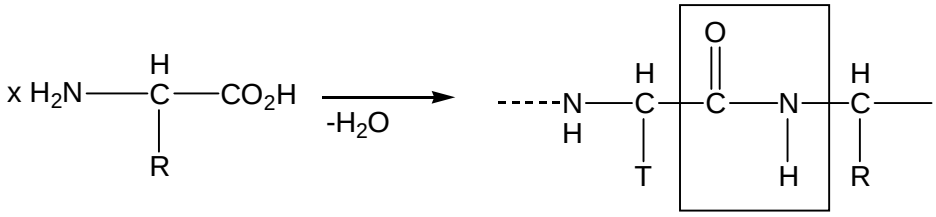



$pks_1$ und $pks_2$ sind für alle Aminosäuren gleich, weitere pks-Werte durch saure oder basische Aminosäuren.



Peptide und Proteine

- Peptide bestehen aus wenigen Aminosäuren
- Proteine bestehen aus hunderten von Aminosäuren
- Peptide und Proteine entstehen durch lineare Kondensation der - Aminogruppe und der Carboxylgruppe und Wasser



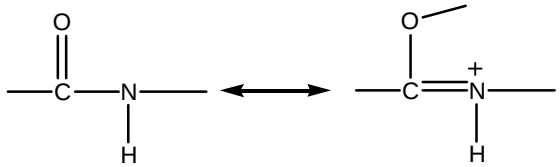

Peptid- oder Amidbindung

Es entstehen dabei Makromoleküle (Begriff Polymere). Die Eigenschaften werden bestimmt durch

- die Peptidbindung (Wasserstoffbrückenbindung)
- die chemischen Eigenschaften und der räumlichen Anordnung der Reste R der Aminosäuren
- die Sequenz der Aminosäure

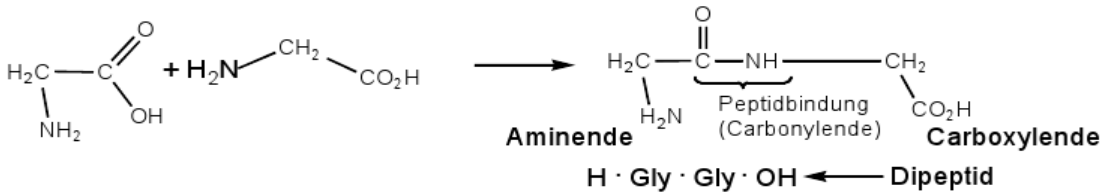
Die Peptidbindung ist planar gebaut, sie hat partiellen und Doppelbindungscharakter und ist deswegen in Wasser stabil (wenig hydrolysierbar).

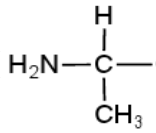
1 pm = $10^{-12}$ m
1 μm = $10^{-6}$ m




C—N Einfachbindung = 147 pm
C—N in Peptidbindung = 132 pm

Aminosäuren können zu langen Ketten verknüpft werden. Die Bindung erfolgt über Peptidbindungen (= Amidbindungen)



So können Glycin und Alanin (  ) vier verschiedene Dipeptide bilden:

H · Gly · Gly · OH  H · Ala · Ala · OH

H · Gly · Ala · OH  H · Ala · Gly · OH

Tripeptide bestehen aus 3 Aminosäuren.

Tripeptide sind Oligopeptide. Längere Ketten bezeichnet man als Polypeptide. Ist die Molmasse > 10.000 Dalton, spricht man von Proteinen. Proteine und Polypeptide sind Biopolymere.

Hat man drei verschiedene Aminosäuren, können sechs isomere Tripeptide gebildet werden.

Die Aminosäuresequenz einer Polypeptidkette bezeichnet man als Primärstruktur.

Kleinere Polypeptide können künstlich durch Merryfield-Festphasensynthese synthetisiert werden, z. B. Insulin: 2 Ketten mit 21 bzw. 30 Aminosäuren.

Ribonuclease mit 124 Aminosäuren.

Proteinbiosynthese erfolgt schrittweise mit Hilfe von tRNA unter Aktivierung der Carboxygruppen durch Enzyme/ATP.

<u>Aufbau von Peptidketten</u>

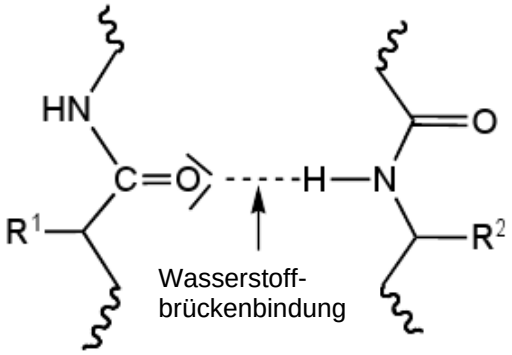
Totalhydrolyse von Peptidketten in 6 M Salzsäure / 24 h / 105 °C. Anschließend Analyse automatisch im Aminosäureanalysator (Menge und Art der Aminosäuren).

Sequenzanalyse durch stufenweisen Abbau mit spezifischen Reagentien.

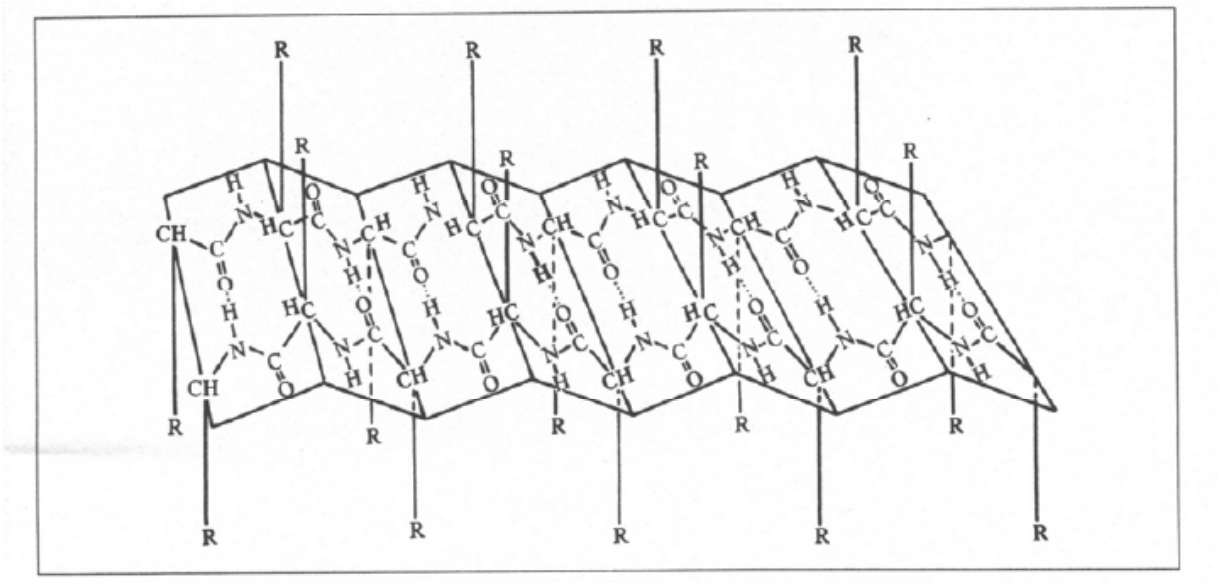
<u>Sekundärstruktur von Peptiden</u>

Peptidketten ordnen sich abschnittsweise räumlich zueinander an – dies nennt man die Sekundarstruktur (ermittelt z. B. durch Röntgenstrukuranalyse).

Sekundärstrukturen werden durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert.

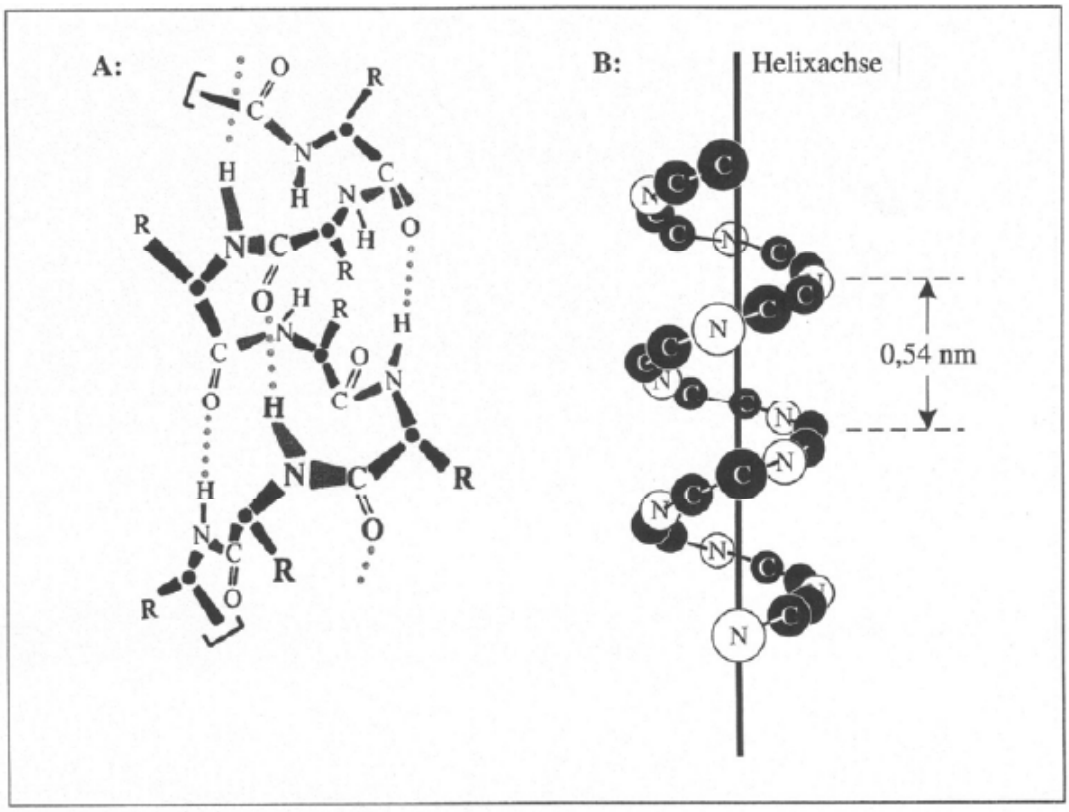



<u>Faltblattstrukur</u>



Peptidketten liegen aus sterischen Gründen nicht gestreckt, sondern in einer Faltblattstruktur vor.

Eine weitere wichtige Struktur von Polypeptiden sind $\alpha$-Helices, 3,6 Aminosäuren pro Windung.




Tertiär- und Quartärstrukur

Die Tertiärstruktur beschreibt die Raumgestalt von Polypeptiden → wichtig für die Funktion von Biokatalysatoren (Enzymen).
Die Quartärstruktur von Enzymen beschreibt die Anordnung von Peptiduntereinheiten zueinander – auch wichtig für die Funktion.

Kohlenhydrate

Die Natur gewinnt Kohlenhydrate mit Hilfe von Sonnenlicht, z. B. Cellulose

$$n\ CO_2 + n\ H_2O + \text{Sonnenlicht} \xrightarrow{\text{Chlorophyll}} C_n(H_2O)_n + n\ O_2$$

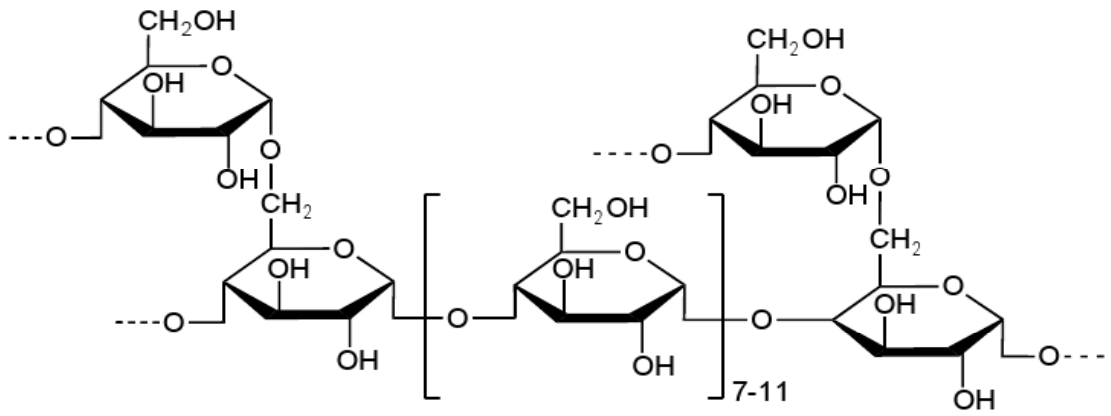
Oxidation von Kohlenhydraten:

$$C_n(H_2O)_n + n\ O_2 \longrightarrow n\ CO_2 + n\ H_2O + \text{Energie}$$

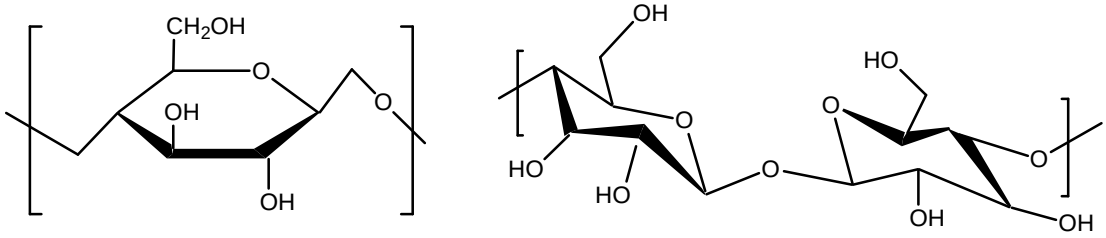
Klassifizierung von Kohlenhydraten

| Klasse | Zahl der Bausteine | Beispiele |
|---|---|---|
| Monosaccharid | 1 | D-Glucose, D-Fructose |
| Disaccharid | 2 | Saccharose, Maltose |
| Trisaccharid | 3 | Streptomycin (Antibiotikum) |
| Oligosaccharid | 4 – 10 | Blutgruppen-Determinanten |
| Polysaccharid | > 10 | Cellulose, Stärke, Glykogen |

Glykogen besteht aus bis zu 50.000 Glucoseeinheiten, die meist α-1,4-glykosidisch verknüpft sind. Das Molekül ist kettenförmig verzweigt.




Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ ist kettenförmig unverzweigt. Besteht aus mehreren 100 bis 10.000 β-D-Glucosemolekülen mit 1-4 β-glycosidischer Bindung.




Cellulosedimere in Sesselkonformation

Cellulose ist schwer löslich (Dimethylacetamid/LiCl, $NH_3/Ca^{2+}$ (Schweizers Reagens)).
Konzentrierte Säuren bauen bei erhöhter Temperatur Cellulose zu Glucose ab.

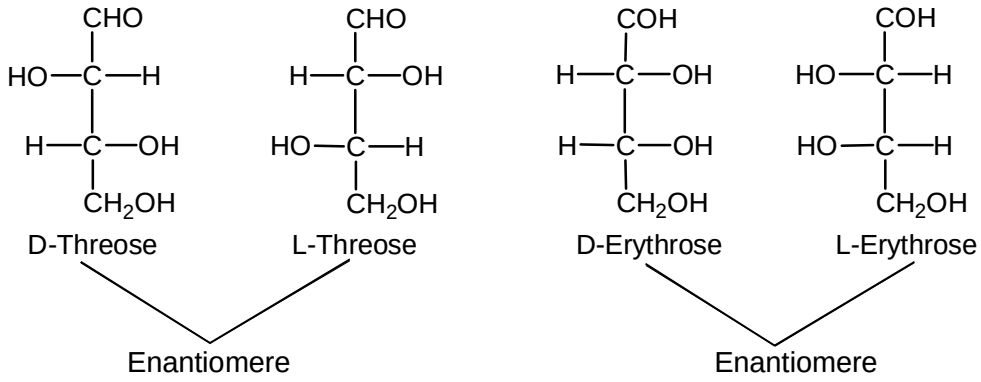
Viele Derivate von Cellulose (z. B. Celluloseacetat) sind gut löslich z. B. in organischen Lösungsmitteln (für Zigarettenfilter), Methylcellulose (Tapetenkleister).

Stärke besteht aus α-D-Glucosen $(C_6H_{10}O_5)_n$, bestehend aus Amylose (20-30 %) und Amylopektin (70-80 %).

Klassifizierung der Monosaccharide

| Zahl der C-Atome | Klassifizierung | Beispiele |
|---|---|---|
| 3 | Triose | Glycerinaldehyd |
| 4 | Tetrose | D-Threose |
| 5 | Pentose | D-Ribose |
| 6 | Hexose | D-Glucose |
| 7 | Heptose | Sedoheptulose |

Tetrosen wie Threose und Erythrose haben 2 Chiralitätszentren und können Enantiomeren-paare bilden.



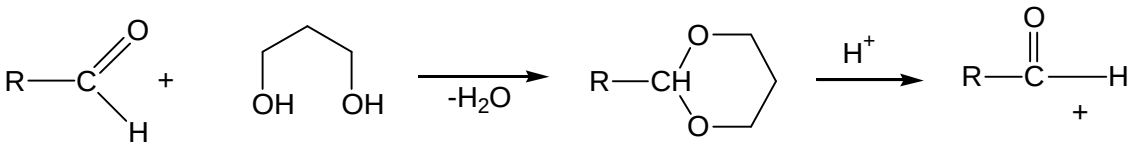

## Heterocyclen

Heterocyclische Verbindungen enthalten außer C-Atomen ein oder mehrere Heteroatome, z. B. N, O oder S

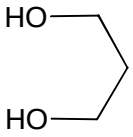
Heteroaliphaten

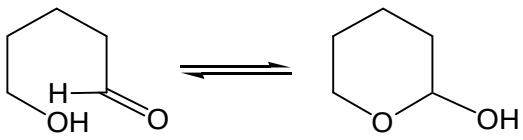
Heteroaliphatische Verbindungen mit 5 oder mehr Ringatomen, die gesättigte oder isolierte Doppelbindungen enthalten, verhalten sich chemisch ähnlich zu den ananlogen acyclischen Verbindungen. Kleine Ringsysteme sind wegen der hohen Ringspannung reaktiver.

Cyclische Acetale sind wichtig zum Schutz von Carboxylgruppen im basischen / neutralen Milieu – sie werden in Säuren wieder gespalten.

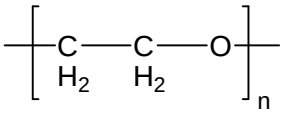
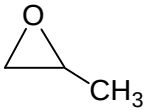
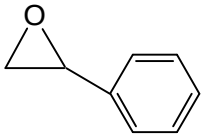
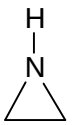
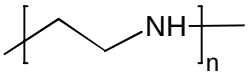


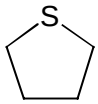

Cyclische Halbacetale → Kohlenhydrate



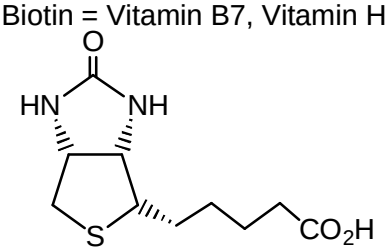



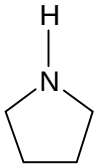
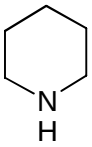
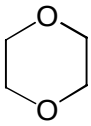
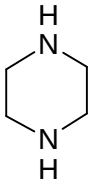
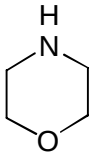

Wichtige Beispiele für heteroaliphatische Verbindungen.

| | | | Verwendung |
|---|---|---|---|
| Oxiran | Ethylenoxid | | →Tenside, Polymer  |
| | Propylenoxid |  | Tensid |
| | Styroloxid |  | Zwischenrodukt |
| Thiiran | Ethylensulfid | | → Arzneimittel, Biozide |
| Aziridin | Ethylenimin |  | → Arzneimittel, Polymer (PEI =  Papierhilfsmittel, Gentransfektion |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxolan | Tetrahydrofuran (THF) | | Lösemittel |
| Thiolan | Tetrahydrothiophen |  | im Biotin, Geruchsmittel im Erdgas |

Biotin = Vitamin B7, Vitamin H

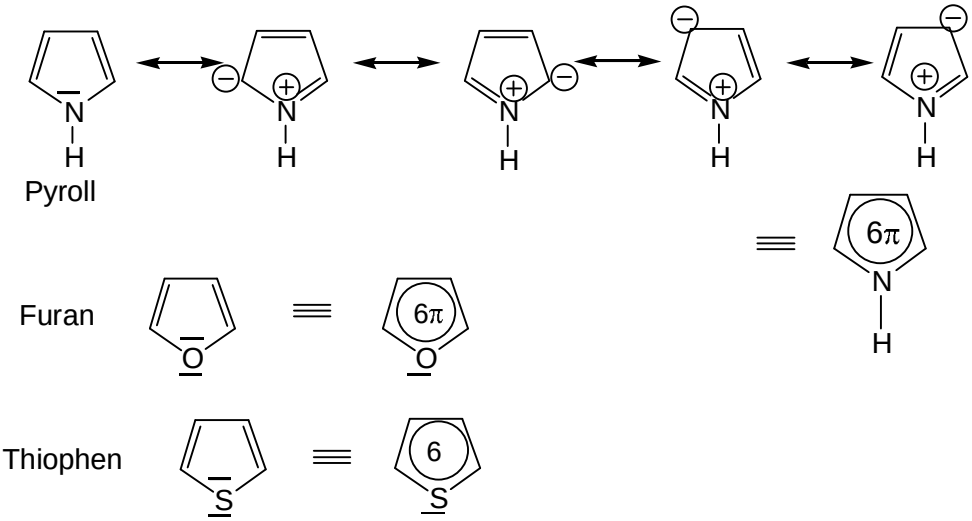


| | | | |
|---|---|---|---|
| Azolidin | Pyrrolidin |  | Base $pk_B$ 3 |
| Hexahydropyridin | Piperidin |  | in Alkaloiden, $pk_B$ = 6,2 |
| 1,4-Dioxan | |  | Lösungsmittel |
| Hexahydropyrazin | Piperazin |  | Arzneimittel |
| Tetrahydro-1,4-oxazin | Morpholin |  | Lösungsmittel |

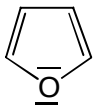
Heteroaromaten

Ungesättigte Heterocyclen mit delokalisierten π-Elektronen, die die Hückel-Regel erfüllen, sind aromatisch, jedoch weniger stark ausgeprägt. Teilelektronenpaare oder Heteratome können in das π-Elektronensystem integriert werden.

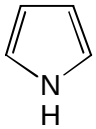
Fünfgliedrige heterozyklische Aromaten



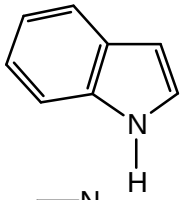

Beispiele für fünfgliedrige Heteroaromaten



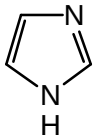
Furfural Lösungsmittel, Farbstoffe, Polymere



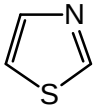
Pyroll Porphyringerüst (Hämoglobin, Chlorophyll) Cytochrom



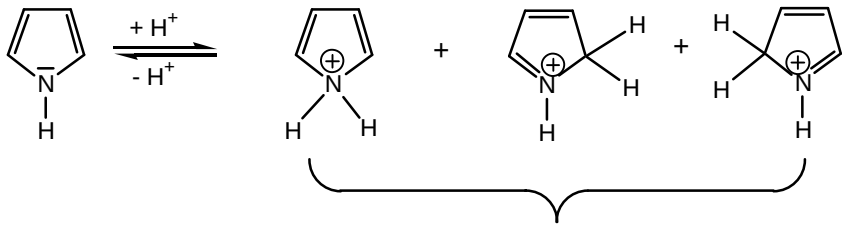
Indol Indigo



Imidazol Histidin



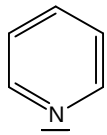
Thiazol in Aneurin (Vitamin B1)




Nicht mehr aromatisch ($pk_b$ 13,6)

Die Basizität von Pyroll ist gering, da durch Protonisierung (nur durch starke Säuren) das aromatische System aufgehoben wird (energetisch günstiger Zustand geht verloren). Folgereaktionen → Angriff des nächsten Heterozyklus durch das Kation → Polymerisation.

Sechsgliedrige heterozyklische Aromaten
z. B. Pyridin

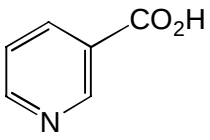
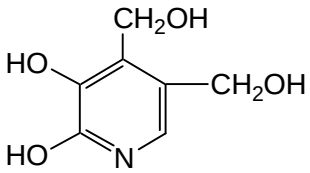
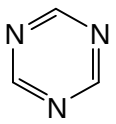


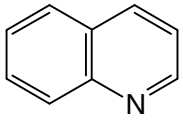

6 π-Elektronen – Hückel-Regel wird ohne das freie Elektronenpaar erfüllt.

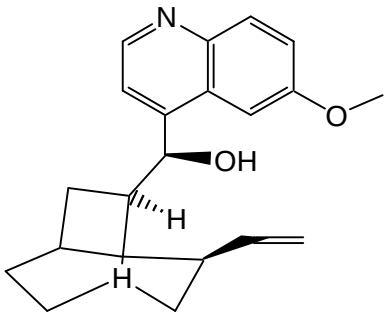
⇨ Protonierung von Pyridin leichter als die Protonierung von Pyrol. $pk_B$

Pyridin = 8,94

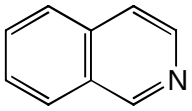
Beispiele für sechsgliedrige heteroaromatische Verbindungen

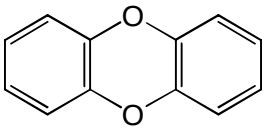
| | | Vorkommen, Verwendung |
|---|---|---|
| Nicotinsäure |  | Nikotin |
| Pyridoxin |  | Vitamin B6 |
| Pyrimidion | | Aneurin (B1), Uracil, Thymin, Cytosin |
| 1,3,5-Triazin |  | Melamin, Polymere (Melaminharze) |

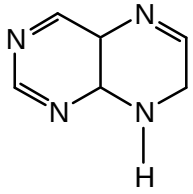
Chinolin  Alkalodie, z. B. Chinin (Chinabaum)

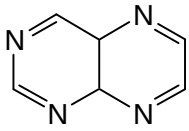
Chinin 
Chinin

Antiparasitärer Wirkstoff → Malaria
→ Achtung: Kann Sinusstörungen auslösen.

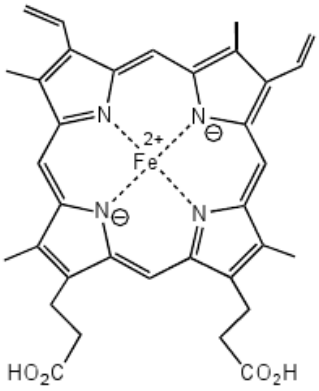
Isochinolin  Opiumalkaloide z. B. Morphin, Codein

Dibenzodioxdin  Stammverbindungen polychlorierter Dibenzo-dioxine (Sevesogift)

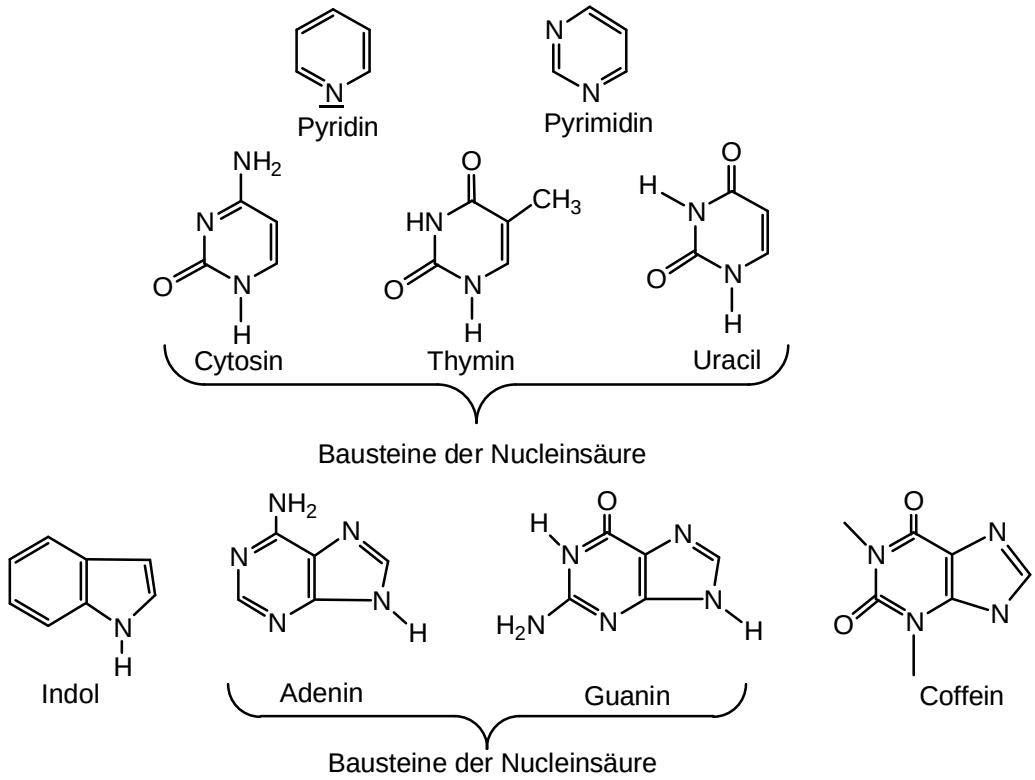
Purin  Harnsäure, Adenin, Guanin, Coffein

Pteridin  Flügelpigment von Schmetterlingen
Lactoflavin (Vit. B2)

Alle gezeigten Heterocyclen sind aromatisch. Sie erfüllen die Hückel-Regel, denn sie haben mit einem freien Elektronenpaar des Heteroatoms die notwendigen 6 π-Elektronen.

Beispiel: Häm des Hämoglobins 

Natürliche Heterocyclen

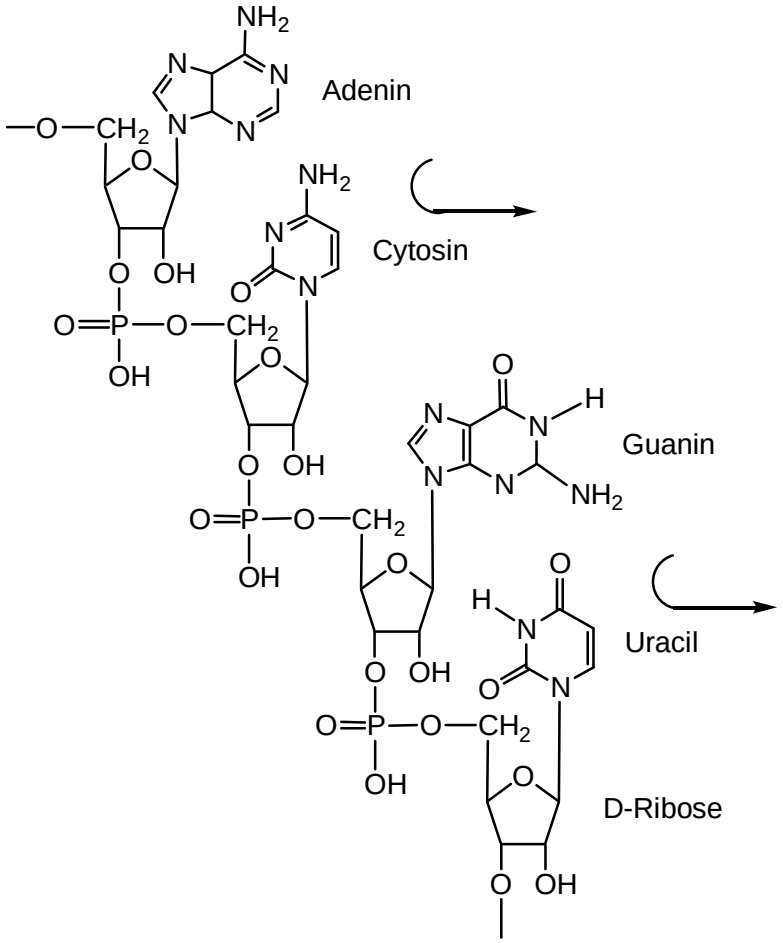



Nucleinsäuren

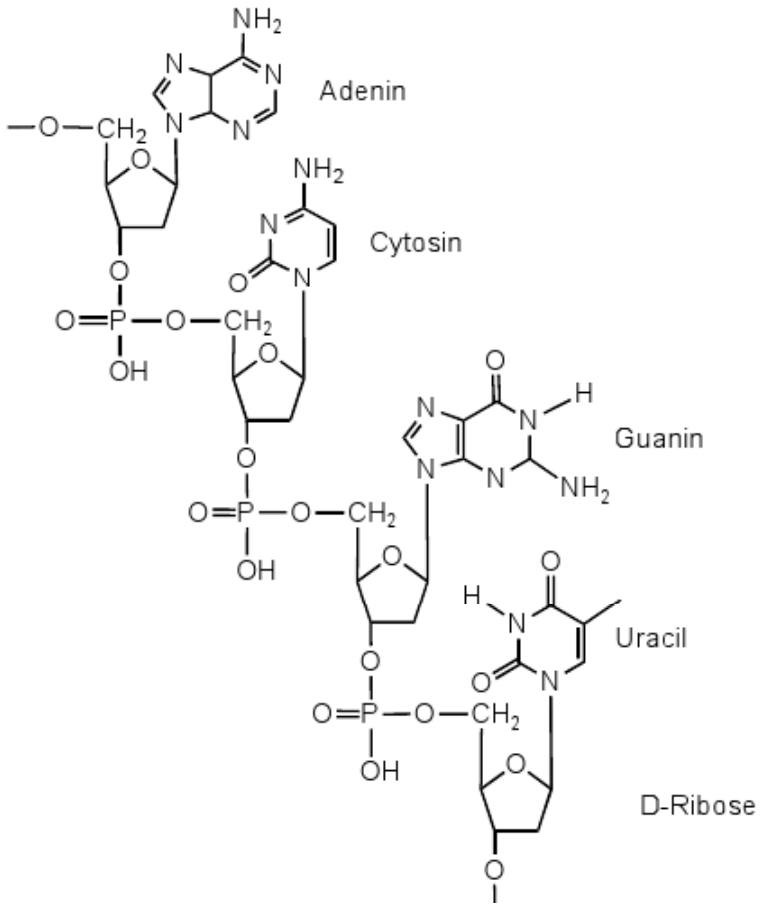
RNA und DANN

Basen tragende Pentosen bilden über Phosphorsäureester Nucleinsäuren (Polymerlactide). In RNA liegt Ribose vor und in DNA 2-Desoxyribose. Die Basen in DNA sind Thymin, Adenin, Cytosin und Guanin, in RNA ist Thymin durch Uracil ersetzt.

Ausschnitt einer RNA-Kette



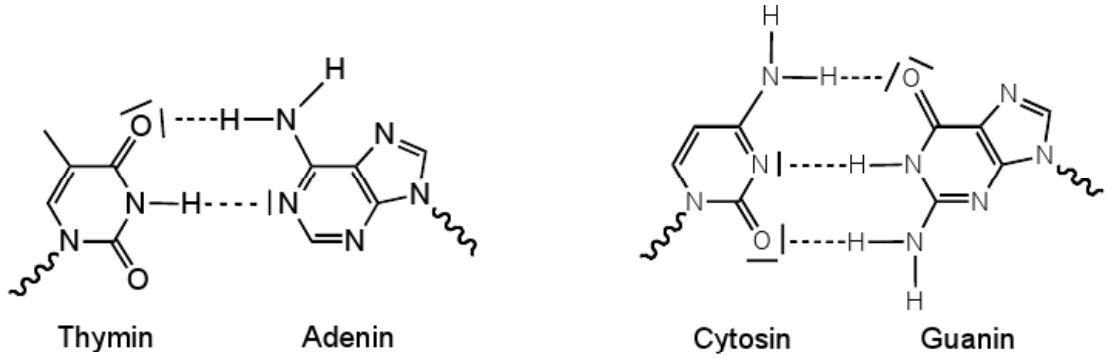
Ausschnitt aus einer DNA-Kette




<u>Basenpaarung</u>

DNA bildet eine Doppelhelix, ca. $10^{10}$ Dalton, ca. $3{,}2 \cdot 10^{9}$ Basenpaare.

RNA ist einzelsträngig.

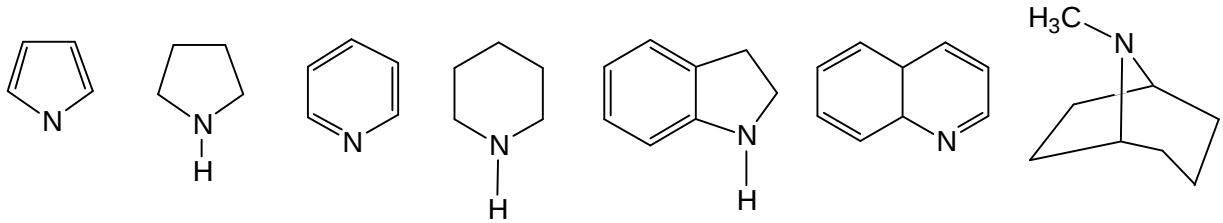



Nukleinsäuren als Angriffsort für Medikamente, z. B. wird 5-Fluoruracil als falscher Baustein in RNA aufgenommen – Cytotoxin z. B. Krebstherapie.

## Alkaloide

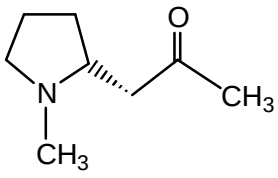
Alkaloide sind N-haltige organische Verbindungen. Biosynthese → Produkte des Aminosäure-stoffwechsels, enthalten meistens N-Heterocyclen. Bei der Extraktion aus Pflanzen: basische Eigenschaften der Alkaloide

Beispiele von N-Heterocyclen

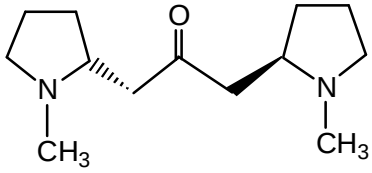


Pyroll Pyrrolidin Pyridin Piperidin Indol Chinolin Tropan

### Pyrrolidin- und Piperidin-Alkaloide



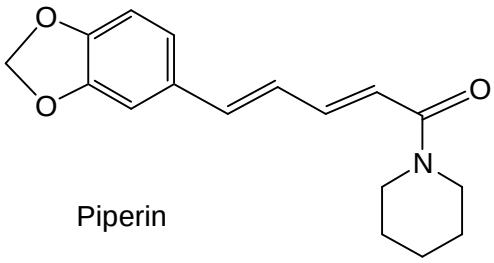
Hygrin



Cascohygrin

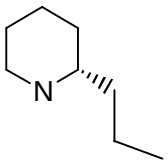
In Blättern des Coca-Strauchs

Narkotikum, Sedativa



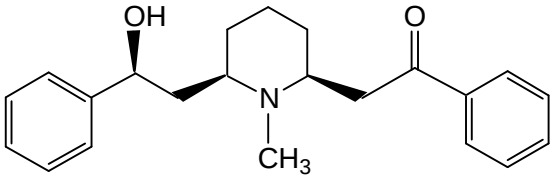
Piperin

Alkaloid des Pfeffers
→scharfer Geschmack



Coniin

Alkaloid des Schierlings
→ hochtoxisch (→ Sokrates)
Atemlähmung (Dauer: 1-5 Stunden!)




Lobelin

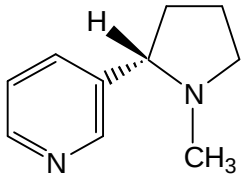
Regt Atmung an

Therapie bei Atemstörungen

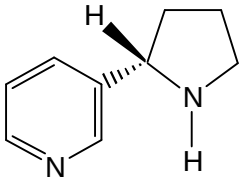
→ Tabakentwöhnung

<u>Pyridinalkaloide</u>

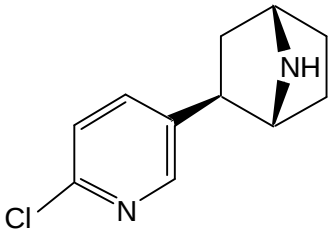
→ in Tabakpflanzen




Nikotin




Anabasin




Epibatitin

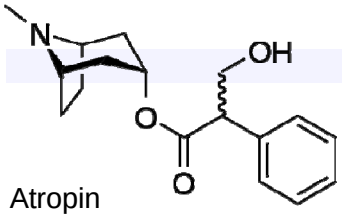
↓

Verengt die Blutgefäße
Anstieg des Bluthdruckes
1 mg/kg letale Dosis

Gift des Pfeilgiftfrosches
200/500 mal stärker schmerz-
lindernd als Morphin

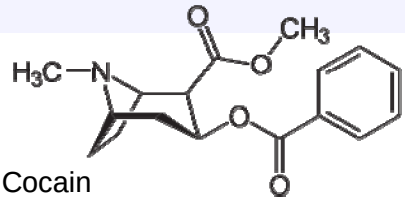
Schädlingsbekämpfungsmittel

<u>Tropan – Alkaloide</u>




Atropin

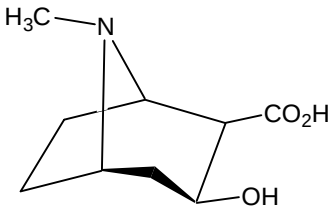
Hauptalkaloid der Tollkirsche




Cocain

Coca-Strauch psychoaktiv
suchterregend

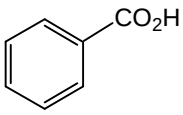
↓ $OH^-$ (Kalk oder Pottasche)
Wirken von Cocablättern mit Kalk
südamerikanische Landarbeiter




Ecgonin

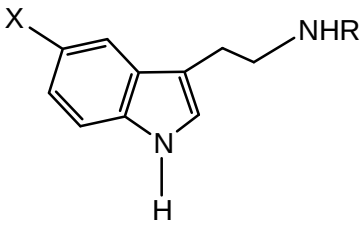
\+

$CH_3OH$ (giftig)



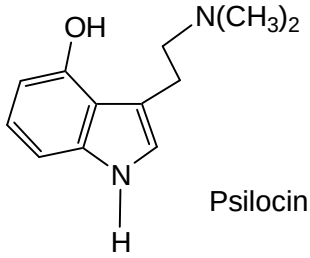

anregend, leistungsfördernd
weniger psychoaktiv und weniger suchterregend

<u>Indol - Alkaloide</u>



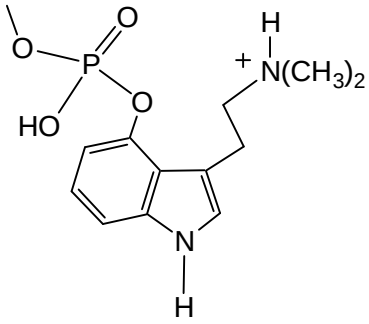

X = OH R = H → Serotonin – wirkt gefäßverengend

X = $OCH_3$ R = $COCH_3$ → Melatonin – wirkt gegen Jet lag




Psilocin

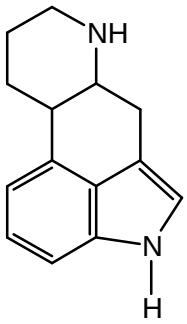
→ mexikanischer Zauberpilz
→ halluzinogen



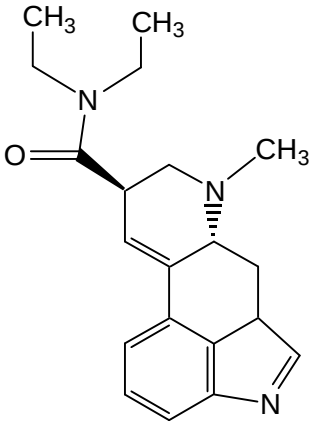

Psilocybin

Balinesicher Wunderpilz
→ halluzinogen

Ergonlinalkaloide




Ergolin → Schlauchpilze
(auf Getreide)




Lysergsäure-N,N-diethylamid LSD
0,05 -0,1 mg wirken bereits stark halluzinogen, psychotische Zustände bis hin zu Selbstmord.

## Farbstoffe: Synthetische und natürlich Farbstoffe

Farbe → Sinneseindruck

Sichtbares Licht – Wellenlänge 400 – 750 nm

| Wellenlänge des Absorbierten Lichts (nm) | Spektralfarbe | Komplementärfarbe (Farbeindruck) |
|---|---|---|
| < 400 | Ultraviolett (UV) | (unsichtbar) |
| 400-440 | Violett | Gelbgrün |
| 440-480 | Blau | Gelb |
| 480-490 | Grünblau | Orange |
| 490-500 | Blaugrün | Rot |
| 500-560 | Grün | Purpur |
| 560-580 | Gelbgrün | Violett |
| 580-595 | Gelb | Blau |
| 595-605 | Orange | Grünblau |
| 605-750 | Rot | Grün |
| >750 | Infrarot (IR) | (unsichtbar) |

Weißes Licht: Mischung aller Spektralfarben

Licht → elektromagnetische Strahlung → Lichtabsorption → Veränderung → physiologische Wirkung → z. B. Sehen

Elektromagnetische Strahlung → Lichtquanten

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

E = Energie
h = Plancksches Wirkungsquantum 6,626 x $10^{-34}$ J/s
$\nu$ = Frequenz
$\lambda$ = Wellenlänge
c = Lichtgeschwingkeit = 2,998 x $10^{8}$ m/s

Die Energie von Lichtquanten ist proportional der Frequenz der Strahlung und umgekehrt proportional der Wellenlänge $\lambda$.

Energiezunahme

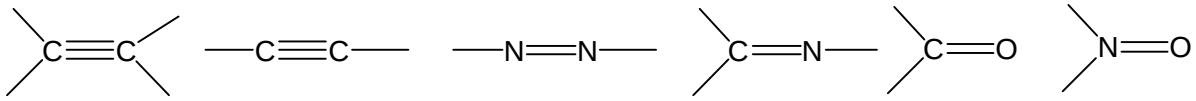
Röntgenstrahlung UV-Strahlung sichtbares Licht IR…..



Wellenlängezunahme

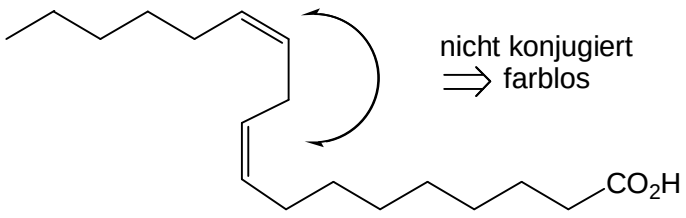
Absorption von Lichtquanten durch Moleküle → Anregung von Elektronen, Molekülschwingungen und –drehungen, Bindungsbrücke, Fluoreszenz (Photolumineszenz), Phosphoreszenz.

Anregbare Moleküle → „chromophore“ Gruppen müssen $\pi$-Elektronen besitzen.



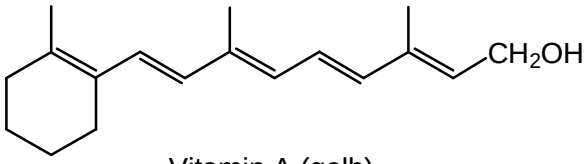

Alken Alkin Azo Imin(Azomethin) Carbonyl Nitro

Isolierte Doppelbindungen benötigen viel Anregungsenergie → Absorption im UV-Bereich → nicht sichtbar (Auge)




Linolsäure

Konjugierte C═C Brechungen sind farbig – je mehr, desto leichter die Anregung → λ.




Vitamin A (gelb)

Je größer die Zahl konjugierter Doppelbindungen eines Moleküls ist und je idealer die π-Elektronendelokalisation, desto langwelliger ist die Lichtabsorption und desto stärker die Farbvertiefung.

Besonders intensive Farben entstehen mit <u>auxochromen</u> Gruppen, d. h. Rest mit Elektronenpaaren oder – lücken, die in die π-Elektronendelokalisation einbezogen werden, z. B.

Saure Farbstoffe Basische Farbstoffe

<u>Unterteilung der lichtabsorbierenden organischen Substanzen</u>

<u>Polymere:</u> Konjugierte Doppelbindungen, aber keine auxochromen Gruppen
→ keine vollständige Delokalisation der π-Elektronen
→ Carotinoide

<u>Symmetrische Cyamine</u>

<u>Polymethinfarbstoffe</u> Ungerade Zahl von Methingruppen ( —C═ ) zwischen 2 identischen oder ähnlichen Stickstoffunktionen als auxochrome Gruppe.
H
Jede Doppelbindung mehr ⟹ 100 nm, mehr Absorption
→ Chlorophyll

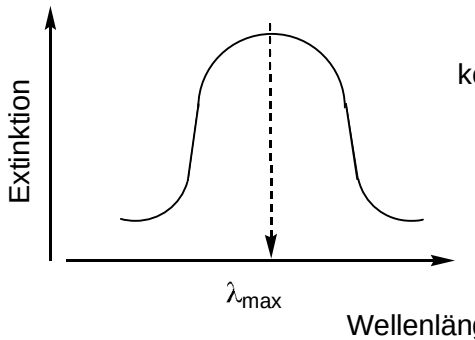
<u>Merocyamine</u> Unsymmetrische Struktur mit 2 verschiedenen auxochromen Gruppen

Lichtabsorption mit Spektren als Informationsquelle

Farbe → Rückschluss auf die Struktur

↓

Spektralphotometer

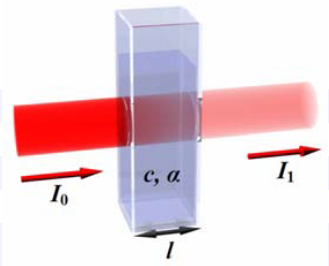



keine scharfe Bande

Konzentration des gelösten farbigen Stoffes aus der Extinktion ermittelbar.

Lambert-Beersches Gesetz:

$$E_\lambda = -\lg\left(\frac{I_1}{I_0}\right) = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d$$



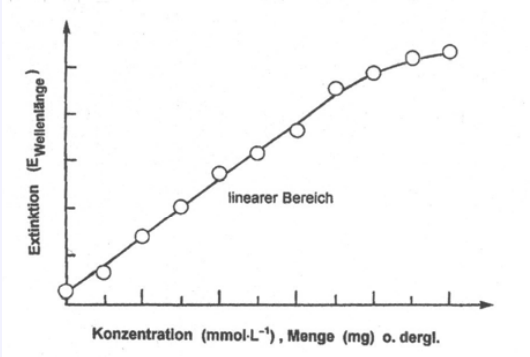

mit

- $I_1$: Intensität des transmittierten Lichtes
- $I_0$: Intensität des einfallenden
- $\varepsilon$ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient (L · mol · cm) → Stoffkonstante → muss für die Übergangswahrscheinlichkeit von Elektronen

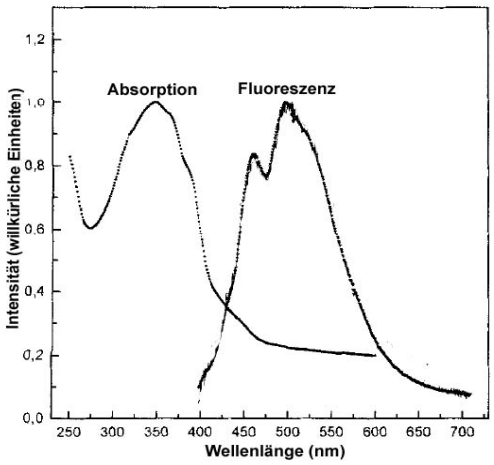
c = Konzentration des Farbstoffes (mol/L)

d = Schichtdicke (cm)

Bei konstanter Schichtdicke (Küvette) sind die gemessene Extinktion E und die Konzentration C einer Lösung einander direkt proportional → Eichkurven.



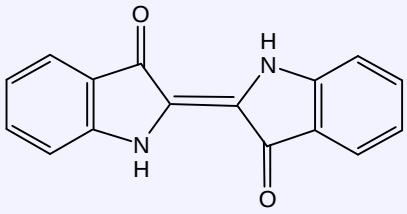

Absorption und Fluoreszenz



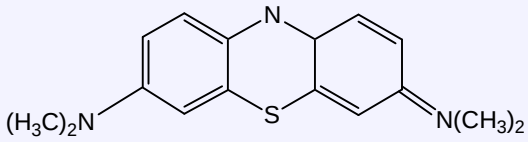

Die Fluoreszenz eines Moleküls erfolgt immer langwelliger als dessen Lichtabsorption.

Achtung: Molekülmischungen → Förster-Transfer

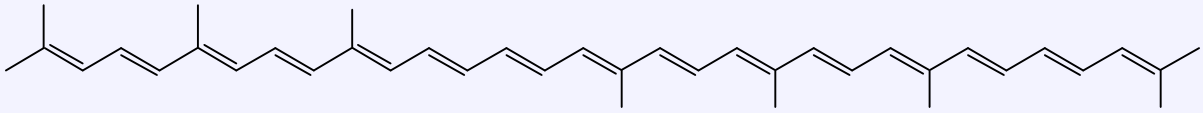
<u>Beispiele für Farbstoffe</u>




Indigo

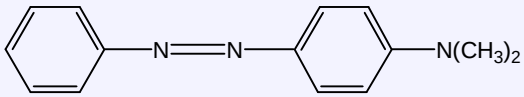



Methylenblau

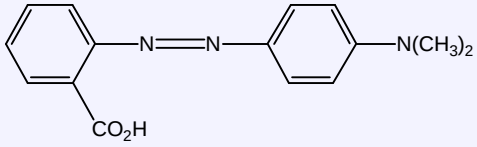


Lycopin ($C_{40}H_{56}$) $\lambda_{max}$ = 548 nm Tomaten, Hagebutten

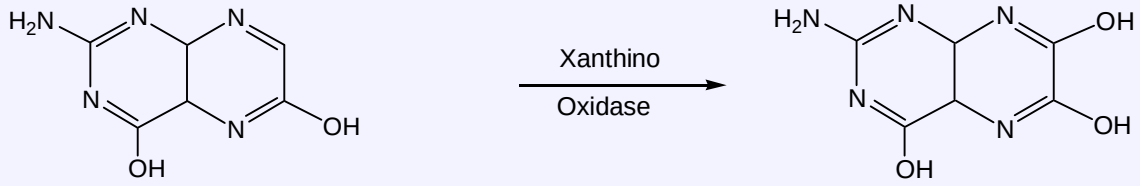
Lebensmittelfarben z. B.




Buttergelb




Methylrot

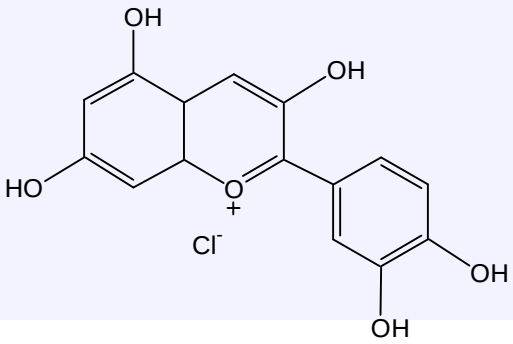



Xanthopterin (gelb)
Zitronenfalter

Leukopterin (weiß)
Kohlweißling

→ Porphyrenfarbstoffe Hämoglobin ($Fe^{2+}$)

Chlorophyll ($Mg^{2+}$)




Cyanidin
rote Rose, Kornblume, Mohn, Kirsche