Dr. Stefan Dörr

Chemie für das Berufliche Gymnasium

Ernährung / Hauswirtschaft

4. Auflage

Bestellnummer 92411

Bildungsverlag EINS
westermann

Ausnahmen bilden die Nebengruppenelemente und Helium. **Helium** steht in der VIII. Gruppe, obwohl es nur zwei Valenzelektronen besitzt. Das s-Orbital des Heliums ist bereits mit zwei Elektronen gesättigt und gehört damit dem Charakter nach zu den Edelgasen.

Die Anzahl der Valenzelektronen entspricht der Gruppennummer und beeinflusst den „Charakter" des Elements.

Elemente mit ähnlichen chemischen Eigenschaften stehen im PSE untereinander.

Tab. 2.1 Charakteristische Eigenschaften ausgewählter Hauptgruppenelemente

Hauptgruppe	Name	Eigenschaften
I	Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)	Äußerst reaktive Metalle, reagieren leicht mit Wasser (nicht mit den Händen anfassen!) in einer heftigen Reaktion zu Hydroxiden (z. B. NaOH) und mit Luftsauerstoff zu Oxiden (z. B. Li_2O). Sie werden aufgrund ihrer Reaktivität in reaktionsträgem Petroleum aufbewahrt. Sie sind so weich, dass sie mit einem Messer geschnitten werden können.
II	Erdalkalimetalle Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	Sie kommen häufig in der Erdschicht vor (z. B. Ca, dritthäufigstes Metall in der Erdrinde) und haben daher ihren Namen. Sie sind härter und besitzen größere Dichten als Alkalimetalle. Sie reagieren mit Luftsauerstoff und Wasser, allerdings weniger heftig als Alkalimetalle.
VI	Chalkogene (= Erzbildner) O, S, Se, Te, Po	Erze sind die Oxide von Metallen (z. B. Eisenerz Fe_2O_3). **Sauerstoff** ist nach Fluor das elektronegativste Element. Der Metallcharakter nimmt innerhalb der Gruppe von oben nach unten zu. Selen und Tellur sind Halbmetalle, Polonium ist ein echtes Metall.
VII	Halogene (= Salzbildner) F, Cl, Br, I	Ebenfalls sehr reaktionsfreudige Elemente, da sie leicht ein Elektron aufnehmen. **Fluor** ist das elektronegativste Element (4,0). Halogene reizen die Augen und die Schleimhäute. Halogene finden vor allem zur Desinfektion Anwendung (z. B. Chlor in Schwimmbädern, Jod als Wundtinktur).
VIII	Edelgase	Besonders stabile Elemente. Ihre acht Valenzelektronen sind gepaart und bilden ein sogenanntes **Oktett**. Die Elemente zeichnen sich deshalb durch eine große Reaktionsträgheit aus und wurden, weil es sich nur um gasförmige Stoffe handelt, **Edelgase** genannt. Neon: **1s** [↑↓] **2s** [↑↓] **$p_{x, y, z}$** [↑↓] [↑↓] [↑↓] **Oktett**

Bilden die acht Valenzelektronen vier Paare à zwei Elektronen, so nennt man diese Elektronenkonfiguration ein Oktett. Dieser Zustand ist besonders stabil; die entsprechenden Elemente sind reaktionsträge (z. B. Edelgase).

2.2.4 Nebengruppenelemente

In den Nebengruppen bleibt die Zahl der Valenzelektronen konstant. Nur weiter innen liegende Orbitale (d- und f-Orbitale des nächst tieferen Energieniveaus) werden aufgefüllt. Alle Nebengruppenelemente sind Metalle; meist mit zwei Valenzelektronen.

In den Hauptgruppen werden innerhalb einer Periode von links nach rechts die äußeren Orbitale aufgefüllt.

In den Nebengruppen werden innerhalb einer Periode von links nach rechts weiter innen liegende (energetisch niedrigere) Orbitale aufgefüllt.

2.3 Isotope

Ein Element wird nur durch seine Protonenzahl charakterisiert, d. h. die Protonenzahl macht ein Element zu dem, was es ist. Daraus folgt, dass Atome mit sechs Protonen in ihrem Kern nur Kohlenstoffatome sein können. Aber schon zwei Protonen mehr machen aus Kohlenstoff den gasförmigen Sauerstoff. Die Neutronenzahl spielt dabei keine Rolle. Sie kann innerhalb desselben Elements schwanken. Atome desselben Elements mit unterschiedlicher Neutronenzahl nennt man **Isotope**.

Atome mit gleicher Protonen- aber unterschiedlicher Neutronenzahl nennt man Isotope. Eine Sorte von Isotopen nennt man Nuklid.

So kommt beispielsweise Chlor natürlicherweise in zwei verschiedenen Nukliden vor. Zu 24,6 % in einer schweren Form $^{37}_{17}Cl$ und zu 75,4 % in der leichten Form $^{35}_{17}Cl$. Im Periodensystem ist deshalb die durchschnittliche Masse des natürlich vorkommenden Isotopengemisches angegeben, die sich wie folgt berechnet:

$$\frac{75{,}4 \cdot 35}{100} + \frac{24{,}6 \cdot 37}{100} = 35{,}5 \rightarrow \quad {}^{35{,}5}_{17}Cl$$

Auch **Wasserstoff** kommt in der Natur in drei Formen vor: als „normaler" Wasserstoff (mit einem Kern aus einem Proton), als schwerer Wasserstoff (mit einem Kern aus einem Proton und einem Neutron) und als doppelt-schwerer Wasserstoff (mit einem Kern aus einem Proton und zwei Neutronen). Schwerer und doppelt-schwerer Wasserstoff werden auch als Deuterium und Tritium bezeichnet.

■ Die **Massenangaben** im PSE sind nie ganzzahlig. Ein Grund ist der sogenannte **Massendefekt**. Protonen und Neutronen werden im Kern durch starke Kräfte zusammengehalten. Dafür wird ein Teil der Masse als Grenzfall des einsteinschen Satzes $E = m \cdot c^2$ in Energie umgewandelt.

Tab. 2.2 Isotope des Wasserstoffs

Wasserstoff (H)	Deuterium (D)	Tritium (T)
1 Proton 0 Neutronen	1 Proton 1 Neutron	Proton Neutronen
Masse: 1	Masse: 2	Masse: 3
$^{1}_{1}H$	$^{2}_{1}H$ oder $^{2}_{1}D$	$^{3}_{1}H$ oder $^{3}_{1}T$

2.4 Periodizität von Eigenschaften

2.4.1 Atom- und Ionenradien

Die Atomradien nehmen **innerhalb einer Gruppe** von oben nach unten zu (Grund: Zunahme der Elektronenschalen) und **innerhalb einer Periode** von links nach rechts ab (Grund: stärkere Anziehung durch den Kern bei gleichbleibender Schalenanzahl).

Gleiches gilt für die Radien der Kationen bzw. Anionen. Die Radien der Kationen sind aber stets kleiner und die Radien der Anionen größer als die der entsprechenden Atome.

Tab. 2.3 Atom- und Ionenradien (in pm = 10^{-12} m)

I		II		III		IV		V		VI		VII	
H	37												
Li	152	Be	112	B	79	C	77	N	70	O	66	F	64
Li^+	68	Be^{2+}	30							O^{2-}	146	F^-	133
Na	186	Mg	160	Al	143	Si	117	P	110	S	104	Cl	99
Na^+	98	Mg^{2+}	65	Al^{3+}	45	Si^{4+}	38	P^{5+}	35	S^{2-}	190	Cl^-	181
K	227	Ca	197							Se	114	Br	111
K^+	133	Ca^{2+}	94							Se^{2-}	202	Br^-	196

2.4.2 Elektronenaffinität (EA)

Die Elektronenaffinität beschreibt die Energie, die frei wird (negative Werte) bzw. benötigt wird (positive Werte), wenn ein gasförmiges Atom oder ein Ion ein Elektron aufnimmt. Der Absolutwert der Elektronenaffinität (EA) nimmt innerhalb einer Periode von links nach rechts zu und innerhalb einer Gruppe von oben nach unten ab.

2.4.3 Ionisierungsenergie (IE, Ionisierungspotenzial IP)

■ **Bildung von Ionen** – vgl. Kap. 3.3

Die Ionisierungsenergie ist die Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem Coulombfeld (= Anziehungsbereich) des positiven Kerns vollständig zu entfernen. Es bleibt ein positiv geladenes Kation zurück.

Die Ionisierungsenergie nimmt innerhalb einer Periode von links nach rechts zu (Grund: steigende Kernladung) und innerhalb einer Gruppe von oben nach unten ab (Grund: zunehmender Atomdurchmesser).

Die dritthöchsten Schmelzpunkte besitzen Verbindungen, in denen nur Dipol-Dipol-Wechselwirkungen möglich sind (z. B. Ether, Ester), und nur vdW-Kräfte führen zu sehr niedrigen Schmelztemperaturen (z. B. Alkane).

Zusätzlich muss bei allen Verbindungen noch die räumliche Struktur berücksichtigt werden. Eine lineare oder symmetrische Struktur führt meist zu höheren Schmelztemperaturen als eine kugelige oder unsymmetrische Struktur (vgl. n-Butan und 2-Methylpropan, Abb. 3.15).

Ionische WW > H-Brücken > Dipol-Dipol-WW > vdW-Kräfte
→ abnehmende Schmelz- und Siedetemperatur

Tab. 3.8 Vergleich verschiedener Strukturen

	Ionengitter	Molekülgitter		Atomgitter	
Beispiel	NaCl	H_2O	J_2	Kohlenstoff (Diamant)	Edelgase
Wechselwirkung (WW)	Ionische WW	H-Brücken	vdW-WW	kovalente Bindung	vdW-WW

Übungsaufgaben

1 Erläutern Sie folgende Begriffe:
- Bindungsenergie, Bindungslänge
- Molekülorbital
- Gitterenergie, Koordinationszahl
- Kation, Anion
- Dipol, Elektronegativität
- Oktett-Regel

2 Beschreiben Sie anhand der Bildung eines Chlorwasserstoffmoleküls (HCl) die Entstehung eines Molekülorbitals. Gehen Sie dabei auf Begriffe wie Zusammenhalt, Bindungsenergie, Bindungslänge und Molekülorbital ein.

3 Schreiben Sie die Strukturformeln folgender Moleküle und überprüfen Sie, ob polare oder unpolare Moleküle vorliegen: H_2O, CH_4, NH_3, SO_2, CO_2, CCl_4, BF_3.

4 Was versteht man unter der Oktettregel? Erklären Sie diese an einem selbst gewählten Beispiel.

5 Überlegen Sie, was für eine Art von Bindung zwischen folgenden Partnern zustande kommt:
- Natrium und Schwefel
- Fluor und Wasserstoff
- Lithium und Brom
- Kupfer und Zink
- Chlor und Fluor
- Kohlenstoff und Chlor

6 Vervollständigen Sie folgende Tabelle.

Stoff	Bindungsart	bindende Wirkung
Methan (CH_4)		
Natriumchlorid (NaCl)		elektrostatische Anziehung
Zinn-Blei-Legierung	metallische Bindung	
Tellurwasserstoff (TeH)		
Calciumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$)		

7 Überlegen Sie welche Bedingungen ein Stoff erfüllen muss, damit er elektrischen Strom leitet, und überprüfen Sie, ob folgende Stoffe dazu in der Lage sind. Wenn ja, in welchem Aggregatzustand?
- Natriumchlorid
- Chlorwasserstoff
- Aluminium
- Difluor-Dibrom-Methan

8 Geben Sie von folgenden Ionen (Na^+, Al^{3+}, Ba^{2+}, O^{2-}, N^{3-}, Cl^-, O_2^-)
a) die Gesamtelektronenzahl an,
b) die Anzahl der Valenzelektronen in der äußersten Schale (als Atom, nicht als Ion) an.

9 Untersucht man Atom- und Ionenradien genauer, fällt Folgendes auf:
$r(Li^+)$ = 65 pm $r(J)$ = 136 pm
$r(Mg^{2+})$ = 65 pm $r(F^-)$ = 136 pm
a) Erklären Sie, wie es zu den identischen Wertepaaren kommt, und vergleichen Sie die Gitterenergien von LiJ mit der von LiF bzw. MgJ_2.
b) Welche Rückschlüsse können Sie daraus auf die Schmelztemperatur der beiden Salze ziehen?

10 Ordnen Sie folgenden Salzen aus Liste 1 eine der nebenstehenden Schmelztemperaturen aus Liste 2 zu und begründen Sie Ihre Zuordnung.

Liste 1	Liste 2
NaCl	742 °C
KCl	801 °C
KBr	2570 °C
KJ	776 °C
CaO	682 °C

11 Zeichnen Sie die Strukturformeln folgender Verbindungen und untersuchen Sie, ob Dipolmoleküle vorliegen. Wenn ja: Zeichnen Sie die Ausrichtung des Dipolvektors.
Trifluormethan CHF_3, Dichlor-difluormethan CCl_2F_2, Tetrachlorethen C_2Cl_4, Phosgen $COCl_2$, Phosphorfluorid PF_3.

12 Chlorophyll, Hämoglobin und Vitamin B_{12} sind biologisch wichtige Komplexe.
a) Nennen Sie die Zentralteilchen (Metalle) in diesen Komplexen.
b) Nennen Sie die biologisch wichtige Funktion von Hämoglobin.

13 Wie heißen folgende Salze bzw. welche Formel haben sie?

a) NH_4F
b) $KHCO_3$
c) Al_2S_3
d) $NaHSO_3$
e) Ammoniumsulfat
f) Bariumphosphat
g) Lithiumnitrat
h) Kaliumammoniumhydrogenphosphat

14 a) Formulieren Sie zur Bildung der in Aufgabe 13 genannten Salze jeweils die Reaktionsgleichung.
b) In welchen Ionen liegen die Salze e) bis h) in wässriger Lösung vor?

15 Gegeben sind folgende Stoffe: Wasser, Ethanol (C_2H_5OH), Methan (CH_4), Bariumchlorid.
a) Zeichnen Sie die Strukturformel von Ethanol und Methan.
b) Ordnen Sie die Stoffe begründet nach zunehmender Schmelztemperatur.
c) Zeichnen Sie einen Strukturformelausschnitt, der die ZMK bei Wasser und Ethanol zeigt.

16 Ordnen Sie der links genannten zwischenmolekularen Kraft die jeweils charakteristische Eigenschaft rechts zu.

Van-der-Waals-Kraft	mindestens ein positiv polarisiertes Wasserstoffatom im Molekül notwendig
Dipol-Dipol-Wechselwirkung	elektrostatische Anziehung zwischen gegensätzlich geladenen Teilchen
Wasserstoffbrücke	kommt bei allen Molekülen vor
ionische Anziehung	polare Strukturanteile sind eine Voraussetzung

17 Wasser kann im Winter gefrorene Wasserleitungen zum Platzen bringen. Erklären Sie dieses Phänomen auf Teilchenebene und nennen Sie ein weiteres „Phänomen", das sich auf diese Weise erklären lässt.

18 Nennen Sie drei besondere Eigenschaften von Wasser und begründen Sie diese mithilfe einer Strukturformel.

19 „Similis similibus solvuntur."
Überprüfen Sie diesen Satz an folgenden Beispielen.
a) Wasser + Natriumchlorid
b) Hexan + Olivenöl
c) Methanol (CH_3OH) + Wasser
d) Aceton ($H_3C\text{-}CO\text{-}CH_3$) + Glucose

20 Weshalb lassen sich in Wasser nur polare, in Hexan dagegen nur unpolare Stoffe lösen?

21 Beim Lösen von Natriumhydroxid (NaOH) in Wasser steigt die Temperatur des Lösungsmittels stark an. Erklären Sie diesen Vorgang mithilfe eines Diagramms.

22 Zeichnen Sie ein Energiediagramm für einen endothermen Lösungsvorgang. Wählen Sie dazu als Beispiel Ammoniumchlorid (NH_4Cl).

23 Erklären Sie folgende Begriffe:
a) Hydratationsenergie
b) Hydrathülle
c) exotherm – endotherm

4 Reinstoffe und Stoffgemische

4.1 Reinstoff oder Stoffgemisch?

Chemie ist die Wissenschaft von den Stoffen, d. h. sie beschäftigt sich mit dem Aufbau, den Eigenschaften und Veränderungen der Stoffe. In unserer Umwelt begegnet uns eine Vielzahl von Stoffen. Einige sind bereits auf den ersten Blick aus verschiedenen Stoffen zusammengesetzt, während andere einheitlich erscheinen.

In der Chemie unterscheidet man zwischen Reinstoffen und Stoffgemischen.

- **Reinstoffe** sind Stoffe mit einer definierten chemischen Zusammensetzung. Sie besitzen charakteristische physikalische Eigenschaften (z. B. Schmelzpunkt, Dichte, elektrische Leitfähigkeit) und lassen sich durch physikalische Trennverfahren nicht weiter auftrennen. Durch chemische Verfahren aber können Reinstoffe (Verbindungen) in Elemente zerlegt werden (**Analyse**). Reinstoffe sind per Definition stets homogen (s. u.), besitzen also nur eine Phase.

Beispiele für Reinstoffe:
(reines) H_2O, NaCl, CH_4

- **Stoffgemische** bestehen aus mehreren Reinstoffen. Sie können durch physikalische Trennverfahren wieder in die Reinstoffe aufgetrennt werden. Ihre Eigenschaften hängen von Art und Menge der beteiligten Reinstoffe ab.

Beispiele für Stoffgemische:
alle Lösungen, Gesteinsarten, Legierungen

■ **Analyse** – Auftrennung eines Reinstoffs in seine Elemente, z. B. $2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2 + O_2$. Gegenteil: Synthese

■ **Synthese** – Herstellung eines Reinstoffs aus den Elementen, z. B. $2\ Mg + O_2 \rightarrow 2\ MgO$

■ **Phase** – homogener Anteil einer Materie.

Bei den Stoffgemischen unterscheidet man **homogene** und **heterogene** Formen. Während bei heterogenen Gemischen oft bereits mit den Augen verschiedene Phasen (Aggregatzustände) erkennbar sind, können in homogenen Gemischen keine Phasen abgegrenzt werden.

■ An Hand ihrer physikalischen Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, Schmelz- und Siedetemperatur können Reinstoffe in metallische, salzartige, flüchtige, diamantartige und hochmolekulare Stoffe unterschieden werden.

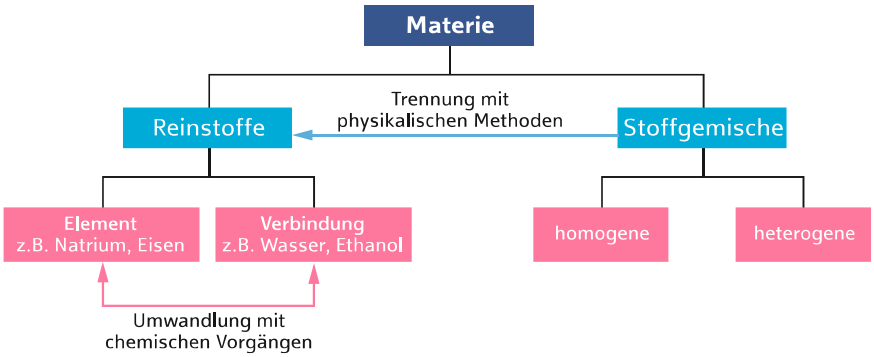


Abb. 4.1 Einteilung von Materie

Trenn-verfahren	Ausgenutzte Teilchen-eigenschaft	Trennprinzip	Beispiele
		aus biologischen Proben (Blutplasma, Seren, Bakterien- und Hefekulturen) verwendet. Stoffwechselvorgänge kommen zum Stillstand, die Zellen werden jedoch dabei kaum geschädigt.	
Extraktion	Unterschiedliche Löslichkeit eines Stoffes	Bei der Extraktion nutzt man aus, dass eine der Komponenten sich besonders gut in einem Lösungsmittel (z. B. Wasser, Alkohol, Aceton) löst, die anderen dagegen nicht. Das gewonnene Extrakt kann sofort weiter verwendet werden oder es wird durch Verdampfen oder Destillation das Lösungsmittel wieder abgetrennt.	– Entfernen von Fettflecken mit Waschbenzin oder Aceton – Lösen von Farb-, Geschmacks- und Wirkstoffen aus Kräutern mittels Alkohol (Tinktur)
Elektrophorese	unterschiedliche Größe und Ladung von Teilchen	Positiv geladene Teilchen wandern in einem angelegten elektrischen Feld zum Minus-Pol (Kathode), negativ geladene zum Plus-Pol (Anode). Je nach ihrer Größe, wandern sie unterschiedlich weit in die eine oder andere Richtung (vgl. Band 2).	Trennung von Aminosäure- oder Proteingemischen
Chromatographie	Unterschiedliche Adsorption an stationäre Phase und Verteilung zwischen stationärer und mobiler Phase.		vgl. nachfolgender Exkurs

Exkurs: „Chromatografie“

Bei der Chromatografie werden geringste **Löslichkeitsunterschiede** der zu trennenden Substanzen ausgenutzt. Das allgemeine Prinzip der Chromatografie besteht darin, dass man eine Lösung des zu trennenden Substanzgemisches durch ein Material mit großer Oberfläche fließen lässt. Je nach Versuchsaufbau ist die treibende Kraft die Schwerkraft (z. B. bei der Säulenchromatografie) oder die Kapillarkraft (z. B. bei der Dünnschichtchromatografie).

- **chromos** – griechisch: Farbe
- **graphos** – griechisch: Schreiben

Je nach Zweck gibt es die unterschiedlichsten Formen der Chromatografie:

- Dünnschichtchromatografie (DSC)
- Ionenaustauschchromatografie
- Säulenchromatografie

Bei der **Dünnschichtchromatografie (DSC)** werden als Trägermaterial mit Cellulose beschichtete Plättchen aus Aluminium oder Kunststoff verwendet (stationäre Phase). Auf einer Startlinie wird eine kleine Probe des zu trennenden Substanzgemisches aufgetragen. Ist dieses eingetrocknet, startet man die Chromatografie, indem man die DSC-Folie in das Laufmittel (mobile Phase) stellt.

Mobile Phase

Hierunter versteht man das **Fließ- oder Laufmittel**, welches bei der DSC durch **Kapillarkräfte** in der Cellulosebeschichtung nach oben gesogen wird. Die an der Startlinie aufgetragenen Substanzen lösen sich mehr oder weniger gut im Laufmittel und werden mittransportiert.

■ Beispiele für **Laufmittel:** Aceton, Benzin, Butanol, Eisessig, Ethanol.

Die Wahl des Laufmittels hängt von der Art der zu trennenden Probe ab. Diese muss sich im Laufmittel mehr oder weniger gut lösen. Lipophile Stoffe wird man eher mit Butanol, Ethanol oder Benzin auftrennen, während sich für hydrophile Stoffe eher Wasser, Eisessig oder Ethanol eignen.

> Unpolare Stoffe werden mit unpolaren Laufmitteln getrennt.
> Polare Stoffe werden mit polaren Laufmitteln getrennt.

Stationäre Phase

Hierunter versteht man die Phase, die vom Laufmittel durchwandert wird. Sie entspricht dem Trägermaterial, also in unserem Fall dem Netz aus Cellulosefasern. Man unterscheidet zwischen eigentlichem Feststoff und Flüssigkeitsfilm in der stationären Phase.

Tab. 4.4 Bestandteile der stationären Phase

Feststoff	Flüssigkeitsfilm
Cellulose bei Papierchromatografie Cellulose und Al_2O_3 bei DSC	Der Flüssigkeitsfilm umgibt das Trägermaterial (z. B. Hydratationswasser). Da die Cellulosefasern stark hydrophil sind, binden sie, wenn im Laufmittel vorhanden, Wasser. Auch dieser Wasserfilm zählt damit zur stationären Phase, obwohl das Wasser im Laufmittel enthalten war.
Wechselwirkung: **Adsorption** (= Anlagerung eines Stoffs an die Oberfläche eines anderen)	Wechselwirkung: **Verteilung** zwischen Flüssigkeitsfilm und der mobilen Phase, je nach Löslichkeit.

Die eigentliche **Trennung** erfolgt nun durch **Adsorption** an die stationäre Phase und **Verteilung** zwischen Laufmittel und Flüssigkeitsfilm der stationären Phase aufgrund **geringster Löslichkeitsunterschiede** der Verbindungen.

8.1.6 Ampholyte

Die saure oder basische Reaktion eines Stoffes ist keine feste Stoffeigenschaft, sondern hängt vom entsprechenden Reaktionspartner ab. Stoffe mit der Möglichkeit sowohl Protonen abzugeben (Säurecharakter) als auch Protonen zu binden (Basencharakter), nennt man **Ampholyte**. In ihrer Molekülstruktur müssen sie deshalb sowohl über polar gebundene Wasserstoffatome als auch über mindestens ein freies Elektronenpaar verfügen. Das einfachste und häufigste Ampholyt ist das Wasser (vgl. Abb. 8.1 und Kap. 8.2).

■ Neben Wasser gibt es noch andere **amphotere Substanzen** (Ampholyte), z. B. Hydrogencarbonat (HCO_3^-), Hydrogensulfat (HSO_4^-), Dihydrogenphosphat ($H_2PO_4^-$), Hydrogenphosphat (HPO_4^{2-}, vgl. Abb. 8.3) und die Aminosäuren ($H_3N^+ - CH(R) - COO^-$). Die Eigenschaft von Ampholyten nennt man amphoter.

Beispiel:

Reaktion von Hydrogenphosphat mit Säure bzw. Base

$$HPO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_2O$$
$$HPO_4^{2-} + OH \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_2O$$

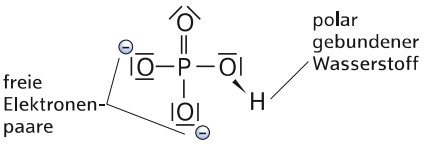


Abb. 8.3 Hydrogenphosphat als Ampholyt

8.2 Autoprotolyse und pH-Wert

Wasser kann gegenüber Säuren ein Proton aufnehmen und als Base reagieren, gegenüber Basen ein Proton abgeben und als Säure reagieren. Wasser ist ein Ampholyt:

$$H_2O + HCl \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$
$$H_2O + CO_3^{2-} \rightleftharpoons OH^- + HCO_3^-$$

Aufgrund der amphoteren Eigenschaft des Wassers ist es möglich, dass Wassermoleküle auch untereinander Protonen austauschen. Wasser liegt deshalb zu einem gewissen Grad immer dissoziiert vor. Eine Protolyse zwischen gleichen Molekülen – wie hier zwischen den Wassermolekülen – bezeichnet man als **Autoprotolyse**. Die Autoprotolyse des Wassers lässt sich in folgender Gleichung ausdrücken:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Für die Autoprotolyse des Wassers kann man folgendes Massenwirkungsgesetz aufstellen:

$$K = \frac{c(H_3O^+) \cdot c(OH^-)}{c^2(H_2O)}$$

Die Konzentration des undissoziierten Wassers $c^2(H_2O)$ bleibt auch bei Gleichgewichtsverschiebungen praktisch konstant und kann deshalb in die Konstante K mit einbezogen werden. Man erhält so die neue Konstante K_W. Außerdem kann seine Konzentration mit der Ausgangskonzentration des Wassers (1 Liter Wasser entspricht 55,5 mol) gleichgesetzt werden.

■ 1 000 g Wasser: 18,01 g/mol = 55,5 mol

$$K_w = K \cdot c^2(H_2O) = c(H_3O^+) \cdot c(OH^-)$$

$$\boldsymbol{c(H_3O^+) \cdot c(OH^-)} \quad = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot (55{,}5\ mol/l)^2$$
$$= 100 \cdot 10^{-16}\ mol^2 \cdot l^{-2} \qquad = \mathbf{10^{-14}}\ mol^2/l^2 = K_w$$

Die entstandene Konstante K_w heißt **Ionenprodukt des Wassers** und hat den Wert 10^{-14} mol²/l². Um die Konzentration der H_3O^+- bzw. OH^--Ionen zu berechnen, muss aus K_w die Wurzel gezogen werden.

$$c(H_3O^+) = c(OH^-) = \sqrt{10^{-14}\ \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}} = 10^{-7}\ \text{mol/l}$$

In reinem, neutralem Wasser beträgt die Konzentration der H_3O^+- und OH^--Ionen also jeweils 10^{-7} mol/l.

Das Produkt der Konzentration der H_3O^+- und der OH^--Ionen beträgt immer 10^{-14} mol²/l².
Eine Lösung reagiert neutral, wenn in ihr die Konzentration der H_3O^+- und OH^--Ionen 10^{-7} mol/l beträgt.

In sauren Lösungen steigt durch abgegebene Protonen die Konzentration der H_3O^+-Ionen an. Die Konzentration der OH^--Ionen sinkt entsprechend ab. 0,365 g HCl-Gas (= 0,01 mol) in einem Liter Wasser ergibt eine **Salzsäurelösung** mit einer Konzentration von 0,01 mol/l. Diese Lösung enthält 0,01 mol Chlorid- und 0,01 mol H_3O^+-Ionen.

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + H_3O^+$$

Die Konzentration der H_3O^+-Ionen im Wasser beträgt also 0,01 oder 10^{-2} mol/l, die der OH^--Ionen sinkt entsprechend auf 10^{-12} mol/l ab. Insgesamt muss, wie die Formel des Ionenprodukts des Wassers zeigt, das Produkt der H_3O^+- und OH^--Ionenkonzentration immer den Wert 10^{-14} ergeben ($10^{-2} \cdot 10^{-12}$).

In einer alkalischen (basischen) Lösung ist die Konzentration der OH^--Ionen größer als die der H_3O^+-Ionen. In einem Liter einer Lösung von **Natriumhydroxid** mit einer Konzentration von 0,001 mol/l befinden sich 10^{-3} mol Na^+- und 10^{-3} mol OH^--Ionen. Entsprechend sinkt die Konzentration der H_3O^+- Teilchen auf 10^{-11} mol/l ab.

$$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$$

Zur Charakterisierung einer sauren oder basischen Lösung genügt, wie in den Beispielen gesehen, die Angabe der H_3O^+- oder der OH^--Konzentration, da beide über das Ionenprodukt miteinander verknüpft sind: Steigt die Konzentration der H_3O^+-Ionen, sinkt die der OH^--Ionen und umgekehrt. Man hat sich auf die Angabe der Konzentration der Hydronium-Ionen (H_3O^+) verständigt und gibt diese als **pH-Wert** an.

Der pH-Wert einer Lösung ist der negativ dekadische Logarithmus der H_3O^+-Konzentration.

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

Die oben genannte Salzsäurelösung hätte damit einen pH-Wert von $-\lg 10^{-2} = 2$. Die Natronlauge hat einen pH-Wert von $-\lg 10^{-11} = 11$.

■ **Faustregel:** Eine Veränderung des pH-Werts um 0,3 Einheiten entspricht einer Verdoppelung bzw. Halbierung der H_3O^+-Konzentration. Beispiel: $[H_3O^+] = 0{,}025$ mol → pH = 1,6
$[H_3O^+] = 0{,}05$ mol → pH = 1,3

■ „pH“ kommt vom lateinischen „potentia hydrogenii“ = „Stärke des Wasserstoffs“.

■ Unter einem **negativen dekadischen Logarithmus** versteht man den negativen Wert des 10er- Logarithmus.

■ pH-neutral heißt, der pH-Wert ist 7. **Hautneutral** bezeichnet den physiologischen pH-Wert der gesunden Haut von ca. 5,5.

Tab. 8.3 pH- und pOH-Werte

pH		pOH
0	1 M Säure, z. B. HCl, $c(H_3O^+) = 10^0 = 1$, $c(OH^-) = 10^{-14}$	14
1	0,1 M Säure, z. B. HCl, $c(H_3O^+) = 10^{-1}$, $c(OH^-) = 10^{-13}$	13
2	0,01 M Säure, z. B. HCl, $c(H_3O^+) = 10^{-2}$, $c(OH^-) = 10^{-12}$	12
3	:	11
4	:	10
5	:	9
6	1 µM Säure, z. B. HCl, $c(H_3O+) = 10^{-6}$, $c(OH^-) = 10^{-8}$	8
7	Neutralpunkt, reines Wasser, $c(H_3O^+) = c(OH^-) = 10^{-7}$ mol	7
8	1 µM Base, z. B. NaOH, $c(H_3O^+) = 10^{-8}$, $c(OH^-) = 10^{-6}$	6
9	:	5
10	:	4
11	:	3
12	0,01 M Base, z. B. NaOH, $c(H_3O^+) = 10^{-12}$, $c(OH^-) = 10^{-2}$	2
13	0,1 M Base, z. B. NaOH, $c(H_3O^+) = 10^{-13}$, $c(OH^-) = 10^{-1}$	1
14	1 M Base, z. B. NaOH, $c(H_3O^+) = 10^{-14}$, $c(OH^-) = 10^0 = 1$	0

Eine neutrale Lösung hat den pH-Wert 7.
In einer sauren Lösung überwiegt die H_3O^+-Konzentration und es gilt:
$c(H_3O^+) > 10^{-7}$ mol/l oder pH < 7.
In einer alkalischen Lösung überwiegt die OH^--Konzentration und es gilt:
$c(H_3O^+) < 10^{-7}$ mol/l oder pH > 7.

8.3 Protolysegleichgewichte – Säure-Base-Stärke

Tab. 8.4 pH-Werte von Salz- und Essigsäure

Säure	c [mol/l]	pH-Wert, erwartet	pH-Wert, ist
Salzsäure	0,1	1	= 1
Essigsäure	0,1	1	= 2,88

Überprüft man in einem Versuch den pH-Wert einer Essigsäure- und einer Salzsäurelösung mit je einer Konzentration von 0,1 mol/l, so stellt man fest, dass der pH-Wert der Essigsäurelösung geringer ist als der der Salzsäurelösung (vgl. Tab. 8.4). Der Versuch zeigt, dass offensichtlich die Tendenz gegenüber Basen ein Proton abzugeben, bei Säuren unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Unter anderem hängt sie davon ab, wie stark polar die Wasserstoffatome gebunden sind.

■ Der pH-Wert kann auf diese Weise nur bei starken Säuren oder Basen bestimmt werden. Bei **schwachen** Säuren berechnet sich der pH-Wert nach:

$$pH = \frac{pK_S - \log c(HA)}{2}$$

■ Eine Säure ist umso stärker, je leichter die Protonenabgabe erfolgt. Eine Base ist umso stärker, je leichter sie ein Proton bindet.
Die korrespondierende Base einer starken Säure ist deshalb immer selbst eine schwache Base – und umgekehrt.

Die Essigsäure hat ihre Wasserstoffatome nur zum Teil abgegeben, liegt also nur teilweise dissoziiert vor. Sie ist eine schwache Säure. Die Salzsäure dagegen liegt nahezu vollständig dissoziiert vor. Sie ist eine starke Säure. Doch wie lässt sich dieses „stark" bzw. „schwach" quantifizieren? Dazu betrachten wir noch einmal die Reaktion einer beliebigen Säure HA mit Wasser und stellen dazu das Massenwirkungsgesetz auf:

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

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

Beim Arbeiten in verdünnten sauren und basischen Lösungen ist die Konzentration des Wassers praktisch konstant. $c(H_2O)$ wird deshalb mit in die Konstante einbezogen. Die entstandene Konstante wird Säurekonstante K_S genannt. Sie ist ein Maß für die Stärke einer Säure. Ist $K_S > 10^{-1}$, liegt das Gleichgewicht rechts und es handelt sich um eine starke Säure. Ist $K_S < 10^{-5}$, handelt es sich um eine schwache Säure, das Gleichgewicht liegt links. Liegt der K_S-Wert zwischen 10^{-1} und 10^{-5}, liegt eine mittelstarke Säure vor.

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

Da man für den K_S-Wert häufig sehr kleine Zahlen erhält, formuliert man ähnlich wie beim pH-Wert zur Vereinfachung anstelle des K_S-Werts den **pK_S-Wert: $pK_S = -\lg K_S$**. Der pK_S beschreibt die Stärke einer Säure (**Säurestärke**).

großer K_S-Wert – kleiner pK_S-Wert → starke Säure
kleiner K_S-Wert – großer pK_S-Wert → schwache Säure

Beispiel:

$K_S = 10^4$	$K_S = 10^{-4}$
$pK_S = -4$	$pK_S = 4$
→ starke Säure	→ schwache Säure

Analoges gilt für die Berechnung der **Basenkonstante K_B**. Hier betrachtet man die Reaktion einer beliebigen Base B mit Wasser: $H_2O + B \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$

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

Auch hier wird statt des K_B-Wertes der **pK_B-Wert** angegeben: **$pK_B = -\lg K_B$**. Der pK_B beschreibt die Stärke einer Base (**Basenstärke**).

Großer K_B-Wert – kleiner pK_B-Wert → starke Base
Kleiner K_B-Wert – großer pK_B-Wert → schwache Base

Zusammenhang zwischen pK_S und pK_B eines korrespondierenden Säure-Base-Paares

1. Es gilt: $pK_S + pK_B = 14$
   Der pK_S- und pK_B-Wert eines korrespondierenden Säure-Base-Paares ergibt in der Summe immer 14.
2. Je stärker eine Säure, desto schwächer die korrespondierende Base und umgekehrt.

Beispiel:
Salzsäure ist eine starke Säure (kleiner pK_S-Wert). Entsprechend ist ihre korrespondierende Base, das Chlorid-Ion, eine schwache Base (großer pK_B-Wert).

8.4 Reaktionen von Salzlösungen

8.4.1 Reaktionen von Salzen mit Wasser

Auch Lösungen von Salzen in Wasser reagieren nicht immer neutral. Eine wässrige Lösung von Ammoniumchlorid reagiert z. B. sauer, eine Lösung von Natriumsulfid basisch. NaCl dagegen beeinflusst den pH-Wert nicht, es reagiert neutral. Woran liegt das?

Löst man **Ammoniumchlorid** (NH_4Cl) in Wasser, zerfällt das Salz in seine Ionen, es dissoziiert:

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+{}_{aq} + Cl^-{}_{aq}$$

Das Chlorid-Ion ist das Anion einer sehr starken Säure (HCl). Da Anionen starker Säuren schwache Basen sind, findet keine Rückreaktion statt. Das Ammonium-Ion dagegen ist eine sehr schwache Säure (pK_S = 9,25). Doch die Protolyse reicht aus, um eine leicht **saure** Reaktion hervorzurufen.

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3\uparrow + H_3O^+$$

Auch **Natriumchlorid** zerfällt beim Lösen in Wasser in seine Ionen. Doch beide Ionen gehen keine weitere Reaktion ein. Das Natrium-Kation hat weder die Möglichkeit ein Proton aufzunehmen, noch eins abzugeben. Das Chlorid-Ion reagiert nicht, weil es das Anion einer starken Säure ist (vgl. Tab. 8.5). Die Lösung reagiert insgesamt **neutral**.

Natriumsulfid (Na_2S) dissoziiert beim Lösen in 2 Na^+-Ionen und ein S^{2-}-Ion. Die Natrium-Ionen gehen wie beschrieben keine weitere Reaktion ein. Die Sulfid-Ionen dagegen sind Anionen einer schwachen Säure und reagieren deshalb stark basisch (pK_B = 1,1). Die Lösung reagiert insgesamt **alkalisch**.

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HS^-$$

8.4.2 Reaktionen von Salzen mit Säuren und Ampholyten

In den vorhergehenden Beispielen wurde immer nur betrachtet, was passiert, wenn ein Salz sich in Wasser löst. Was passiert aber, wenn zwei **Stoffe mit unterschiedlichen pK-Werten** zusammen reagieren? Betrachten wir dazu die Reaktion zwischen Natriumcarbonat (Na_2CO_3) und Salzsäure:

Das Carbonat ist das Salz einer schwachen Säure, der Kohlensäure (pK_S = 6,52), während Salzsäure eine starke Säure (vollständige Protolyse) ist. Die Salzsäure gibt deshalb ihr Proton an das Carbonat-Ion ab. Es entsteht Kohlensäure. Diese zerfällt sofort in Wasser und gasförmiges Kohlenstoffdioxid; das Natriumcarbonat schäumt auf. Aus Natriumcarbonat ist so Natriumchlorid geworden. Die stärkere Säure vertreibt offensichtlich die schwächere aus ihren Salzen.

$Na_2CO_3 + 2\ HCl \rightarrow H_2CO_3 + 2\ Na^+ + 2\ Cl^- \rightarrow 2\ Na^+ + 2\ Cl^- + CO_2\uparrow + H_2O$
Oder kurz: $CO_3^{2-} + 2\ HCl \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow + 2\ Cl^-$

Beispiel:

CH_3COONa +	H_2SO_4 →	CH_3COOH +	$NaHSO_4$
Natriumacetat	Schwefelsäure	Essigsäure	Natriumhydrogensulfat

Je stärker die Säure, desto schwächer die korrespondierende Base – und umgekehrt.
Die stärkere Säure (kleinerer pK_S-Wert) verdrängt die schwächere aus ihren Salzen.
Die Protonenübertragung erfolgt immer von der stärkeren Säure auf die (konjugierte) Base der schwächeren Säure.

Diese Regeln sind auch auf die **Reaktionen zwischen Ampholyten** übertragbar. Reagieren Hydrogencarbonat und Hydrogensulfat miteinander, gibt es theoretisch zwei Möglichkeiten:

(I) $HCO_3^- + HSO_4^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2SO_4$
(II) $HCO_3^- + HSO_4^- \rightleftharpoons H_2CO + SO_4^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow + SO_4^{2-}$

Berücksichtigt man aber die pK_S-Werte von Hydrogencarbonat und Hydrogensulfat, so stellt man fest, dass Hydrogensulfat mit einem pK_S-Wert von 1,94 die stärkere Säure ist und deshalb die Reaktion (II) ablaufen wird.

Bei Ampholyten setzt sich die Reaktion mit dem kleineren pK-Wert durch.

■ Das bei Reaktion (II) entstehende CO_2 sorgt für einen zusätzlichen Entropieschub, d. h. der Ordnungsgrad nimmt durch die Bildung des gasförmigen CO_2 ab, vgl. S. 72.

Tab. 8.5 Einige pK_S- und pK_B-Werte

pK_S	Säure	HA	A-	Base	pK_B
voll-ständige Protolyse	Perchlorsäure	$HClO_4$	ClO_4^-	Perchlorat	keine Protolyse
	Iodwasserstoff	HI	I^-	Iodid	
	Bromwasserstoff	HBr	Br^-	Bromid	
	Chlorwasserstoff	HCl	Cl^-	Chlorid	
	Salpetersäure	HNO_3	NO_3^-	Nitrat	
	Schwefelsäure	H_2SO_4	HSO_4^-	Hydrogensulfat	
–1,74	Hydronium-Ion	H_3O^+	H_2O	Wasser	15,74
1,42	Oxalsäure	$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	Hydrogenoxalat	12,58
1,92	Schweflige Säure	H_2SO_3	HSO_3^-	Hydrogensulfit	12,08
1,92	Hydrogensulfat	HSO_4^-	SO_4^{2-}	Sulfat	12,08
1,96	Phosphorsäure	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	Dihydrogenphosphat	12,04
3,14	Fluorwasserstoff	HF	F^-	Fluorid	10,86
3,34	Salpetrige Säure	HNO_2	NO_2^-	Nitrit	10,66

11.3.4 Reaktionen des Benzols

Es scheint zunächst überraschend, doch trotz ihrer Doppelbindungen reagieren Aromaten (resp. Benzol) nicht in einer Addition, sondern in einer **elektrophilen Substitution S_E**. Es wird lediglich ein Wasserstoffatom ersetzt, der aromatische Charakter des Rings bleibt erhalten.

Die typische Reaktion der Aromaten ist die elektrophile Subtitution S_E.

Elektrophile Substitution

Am Beispiel der Bromierung von Benzol unter Anwesenheit von Eisen soll hier der Reaktionsmechanismus aufgezeigt werden, der erklärt, weshalb bei Aromaten eine Substitution und keine Addition stattfindet.

Beispiele:

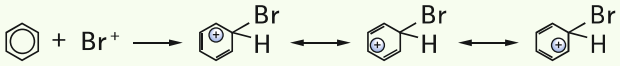
(1) Reaktion von Eisen mit Brom; Eisen(III)-bromid ist der Katalysator.

$$2\ Fe + 3\ Br_2 \rightarrow 2\ FeBr_3$$

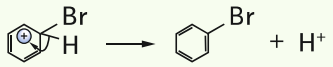
(2) Bildung eines Elektrophils (Br^+) durch heterolytische Spaltung des Brommoleküls in Anwesenheit von Eisen(III)-bromid

$$Br{-}Br + FeBr_3 \rightarrow Br^+ + FeBr_4^-$$

(3) Elektrophiler Angriff des Br^+ auf das π-Elektronensystem des Benzols und Ausbildung einer σ-Bindung mit einem Ring-C-Atom
Die positive Ladung wird durch das delokalisierte π-Elektronensystem stabilisiert.



(4) Abspaltung eines Protons und Rückbildung eines stabilen Benzolrings: Die Rückbildung des Benzolrings mit seinem kompletten delokalisierten π-Elektronensystem bringt einen größeren Energiegewinn als die Addition eines Br^-. Deshalb wird das zweite Brom-Ion nicht addiert und stattdessen ein Proton (H^+) abgespalten, welches sein Elektron dem delokalisierten Elektronensystem überlässt.



(5) Bildung von Bromwasserstoff und Rückgewinnung des Katalysators

$$H^+ + FeBr_4^- \rightarrow HBr + FeBr_3$$

Auf diese Weise können ganz unterschiedliche funktionelle Gruppen an das Benzol herangebracht werden. So entsteht in der Reaktion mit Salpetersäure (HNO_3) Nitrobenzol ($C_6H_5NO_2$) und mit Schwefeltrioxid (SO_3) die Benzolsulfonsäure ($C_6H_5SO_3H$).

Derivate des Benzols

Abbildung 11.19 zeigt wichtige vom Benzol abgeleitete Moleküle (Derivate).

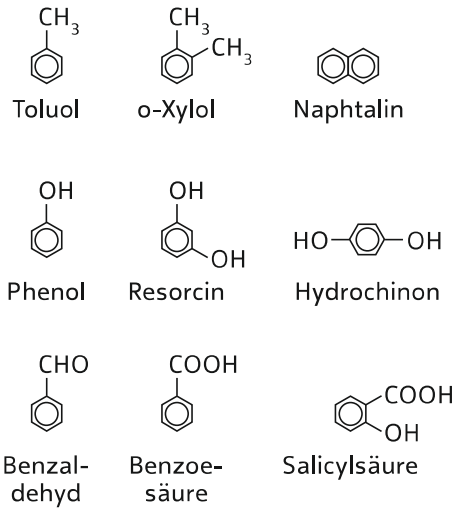


Abb. 11.19 Derivate des Benzols

Übungsaufgaben

1 Zeichnen Sie mindestens zehn Strukturisomere von C_8H_{18} und benennen Sie diese mit systematischem Namen.
2 Zeichnen Sie alle möglichen Isomere des Hexans C_6H_{14} und ordnen Sie die Moleküle nach zunehmender Siedetemperatur.
3 Schreiben Sie die Strukturformeln für folgende Stoffe:
a) 2-Methylpropan
b) 2,4-Dimethyl-3,5-diethyldecan
c) 3-Ethyl-2,2,5-trimethylnonan
d) 2,3-Dimethylbutan
e) 2-Methyl-5-propyloctan
f) 2-Methyl-2-phenylbutan
4 Bauen Sie mithilfe eines Molekülbaukastens alle möglichen Moleküle mit der Summenformel C_7H_{16} und schreiben Sie die Molekülformeln auf.
5 Ein Alkan hat ein Gewicht von 100 g/mol. Um welche Moleküle kann es sich handeln? Schreiben Sie fünf mögliche Isomere auf und benennen Sie diese mit systematischem Namen.
6 Welche Struktur hat der Kohlenwasserstoff 2,2,4-Trimethylpentan (Isooctan), der als Standard für die „Klopffestigkeit“ des Benzins dient (reines Isooctan hat die Octanzahl 100)?
7 Siedet Isooctan höher oder tiefer als n-Octan? Begründen Sie.
8 Warum bilden n-Alkane gestreckte Ketten mit Zick-Zack-Konformation?
9 Was versteht man unter der Sessel- bzw. Wannenform? Bei welchen Molekülen kommen diese Isomere vor? Wie nennt man diese Art der Isomerie?
10 Zeichnen Sie die Strukturformeln der in Tabelle 11.3 aufgeführten Halogenalkane.
11 Zeichnen Sie mindestens fünf Isomere zur Summenformel $C_3H_2Br_2F_2Cl_2$ und benennen Sie diese.

12 a) Was ist ein Radikal und wie kann es aus einem Molekül entstehen?
b) Welche Strukturformel besitzt das Methylradikal?

13 Welche isomeren Monochlorderivate des 2-Methylbutans sind möglich? Kennzeichnen Sie primäre, sekundäre und tertiäre Kohlenstoffatome.

14 Hexan reagiert mit Brom.
a) Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus und benennen Sie ihn.
b) Ein benässtes Universalindikatorpapier färbt sich rot, wenn man es über das Reaktionsgemisch hält. Erklären Sie weshalb.
c) Zeichnen Sie fünf mögliche Isomere, die nach zweimaligem Durchlaufen der Reaktionskette entstehen können.
d) Vergleichen Sie die Reaktivität von Hexan mit der seiner Isomere 2,2-Dimethylbutan und 3-Methylpentan.

15 Bei der radikalischen Substitution von Alkanen läuft eine Kettenreaktion ab.
a) Erläutern Sie den Ablauf der Startreaktion.
b) Welche Reaktionen führen zum Kettenabbruch?

16 FCKWs wurden früher als Treibmittel in Sprühdosen eingesetzt.
a) Erläutern Sie, weshalb FCKWs für diesen Einsatz eigentlich gut geeignet sind.
b) In Sprühdosen wurden FCKWs nun durch Propan oder Butan ersetzt. Welche Gefahr besteht deshalb im Umgang mit Sprühdosen?
c) Beschreiben Sie die Umweltproblematik, die zum Verbot von FCKWs geführt hat.
d) Nennen Sie Alternativen zur Verwendung von FCKWs.

17 a) Beschreiben Sie, was man unter der cis-trans-Isomerie versteht und geben Sie ein Beispiel dazu.
b) Warum taucht diese Form der Isomerie bei Alkanen nicht auf?

18 Zeichnen Sie die Strukturformel folgender Stoffe:
2,3-Butadien, 1-Propen, 2,3-Dimethyl-1,4-hexadien, 2,2-Dimethyl-trans-3-penten, Monochlorethen, Tetrafluorethen, Ethin, Phenylethen.

19 Beschreiben Sie den Unterschied zwischen einer konjugierten, einer kumulierten und einer isolierten Doppelbindung und nennen Sie jeweils ein Beispiel.

20 1,3-Pentadien reagiert mit Brom. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus.

21 Ein ungesättigter Kohlenwasserstoff mit einer Doppelbindung addiert Wasser. Das Reaktionsprodukt hat ein Gewicht von 60 u (= g/mol).
a) Um welchen einfach ungesättigten Kohlenwasserstoff handelt es sich? Zeichnen Sie seine Strukturformel und benennen Sie ihn.
b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Addition von Wasser.
c) Kann aus diesem Kohlenwasserstoff ein Polymer gebildet werden? Erklären Sie mithilfe von Strukturformeln.

22 Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus der säurekatalysierten Wasseraddition an Propen. Welcher Stoffklasse gehört das Reaktionsprodukt an.

23 Ein Alken hat ein Gewicht von 68 u (= g/mol). Bei der Reaktion mit Brom werden pro mol Alken zwei mol Brom (Br_2) addiert. Zeichnen Sie mögliche Strukturformeln des Alkens und benennen Sie diese.

24 Was versteht man unter einer Mesomerie?

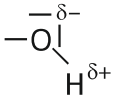
25 Prüfen Sie, ob bei folgenden Stoffen eine Mesomerie vorliegen kann: Cyclohexen, Cyclopentadien, 1,3,5-Hexatrien, 1,3,5-Cyclohexatrien.

26 Welche Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit ein Kohlenwasserstoff mesomeriestabilisiert ist?

27 Worin unterscheidet sich die Reaktion von Brom mit Cyclohexen von der mit Benzol?

28 Hydroxybenzol bildet eine Mesomerie aus, an der auch die Hydroxylgruppe beteiligt ist. Schreiben Sie die möglichen mesomeren Grenzformeln auf.

12 Alkohole



Die funktionelle Gruppe der **Alkohole** ist die **Hydroxylgruppe** (OH-Gruppe). Sie ist polar und bedingt viele charakteristische Eigenschaften der Alkohole.

12.1 Nomenklatur und Klassifizierung

12.1.1 Kettenförmige Alkohole

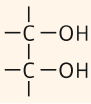
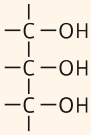
■ Wenn man im alltäglichen Leben von **„Alkohol"** spricht, meint man nahezu immer den Trinkalkohol, das Ethanol. Im chemischen Sinne versteht man unter „Alkohol" alle Verbindungen, die eine OH-Gruppe besitzen.

Die **Benennung** der Alkohole erfolgt nach einfachen Regeln: Der Name setzt sich aus einer **Stammsilbe** für die Anzahl der C-Atome plus der **Endung -ol** zusammen. Ein Alkohol mit drei C-Atomen und einer OH-Gruppe heißt demnach Propanol, einer mit fünf C-Atomen und einer OH-Gruppe Pentanol usw. Die Nummerierung der C-Atome erfolgt so, dass das C-Atom mit der OH- Gruppe die kleinste Zahl erhält, z. B. 2-Pentanol und nicht 4-Pentanol.

Besitzt ein Alkohol mehr als eine Hydroxylgruppe, so wird vor die Endung -ol eine griechische Zahlsilbe (di-, tri- usw.) gesetzt. Ein Alkohol mit drei C-Atomen und zwei Hydroxylgruppen heißt dann z. B. 1,2-Propan**diol**, einer mit drei C-Atomen und drei Hydroxylgruppen Propan**triol** (Glycerin).

Tab. 12.1 Homologe Reihe der Alkohole

■ **Sdt.** – Siedetemperatur
■ **Flp.** – Flammpunkt

Alkohol	Summenformel	Sdt. in °C	Flp. in °C	Eigenschaften
Allgemeine Summenformel	$C_nH_{2n+1}OH$			
Methanol (Carbinol)	CH_3OH	+64,7	+11	Ist stark giftig, kann zum Erblinden führen. Ist im Vorlauf enthalten.
Ethanol	C_2H_5OH	+78,3	+13	Der normale Trinkalkohol. Auch er ist in großen Mengen **nicht ungiftig**!
1-Propanol	C_3H_7OH	+97,4	+15	Sind beide in qualitativ schlechten alkoholischen Getränken als sog. **Fuselöle** enthalten und erzeugen Kopfschmerzen.
1-Butanol	C_4H_9OH	+117,2	+30	
Pentanol (Amylalkohol)	$C_5H_{11}OH$	+138	+48	
Ethandiol (Glykol)		+198		Frostschutzmittel im Autokühler
Propantriol (Glycerin)		+290		Abführmittel Grundbestandteil der Triglyceride

Methanol

Methanol (Methylalkohol) CH_3OH wurde früher aus der trockenen Destillation von Holz gewonnen (daher sein alter Name **Holzgeist**). Heute gewinnt man Methanol durch katalytische Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid (CO) unter Druck.

$$CO + 2\ H_2 - [350–400\,°C,\ ZnO/CrO_3] \rightarrow CH_3OH$$

■ **Hydrierung** – Addition von Wasserstoff an eine Doppelbindung.

Methanol wirkt wie alle kettenförmigen Alkohole narkotisierend. Er ist im Gegensatz zu Ethanol aber **sehr toxisch** (giftig), da im Organismus aus Methanol die Methansäure (Ameisensäure) entsteht, die nur langsam abgebaut werden kann und zur Übersäuerung (Acidose) des Organismus führt. Zeichen einer **Methanolvergiftung** sind Sehstörungen und Erblinden, bis hin zum Tod. Besonders in ärmeren Länder, wo Alkohol häufig schwarz gebrannt wird, sind Menschen von einer solchen Vergiftung betroffen.

Verwendung findet Methanol in der chemischen Industrie als Lösungsmittel. Es ist eine farblose, leicht brennbare Flüssigkeit und wird zunehmend als Ersatz für Treibstoff und Energielieferant eingesetzt (z. B. bei der Herstellung von Biodiesel und in Brennstoffzellen).

Ethanol

Ethanol (Weingeist, Ethylalkohol) C_2H_5OH ist der normale **Trinkalkohol**. Er ist weniger toxisch als Methanol, weil er im Körper schnell abgebaut werden kann. Trotzdem ist Ethanol nicht ungefährlich. Seine berauschende Wirkung ist hinreichend bekannt, ebenso seine Suchtgefahr. Eine Folgeerscheinung seines Missbrauchs ist die irreversible Schädigung der Leber. Ethanol selbst ist sehr billig, als Getränk aber wird er mit einer hohen Steuer belegt (z. B. Bier-, Wein-, Branntweinsteuer).

■ **Spiritus** ist vergälltes Ethanol, d. h., das Ethanol wurde durch Zusatz von verschiedenen, schwer abtrennbaren Stoffen (z. B. Methanol, Pyridin, Kohlenwasserstoffe) genussuntauglich gemacht. Damit unterliegt Spiritus nicht der Besteuerung, obwohl rein chemisch der gleiche Stoff enthalten ist wie z. B. im Bier oder Wein.

Herstellung von Ethylalkohol

Trinkalkohol kann auf zwei Wegen hergestellt werden:

(1) Bei der **alkoholischen Gärung** wird Glucose unter Abwesenheit von Luftsauerstoff mithilfe von Hefepilzen in Ethanol und Kohlenstoffdioxid umgesetzt (vergoren). Dieser Prozess ist den Menschen seit Jahrhunderten bekannt:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2.$$

Auf diese Weise lässt sich kein 100 %iger Alkohol gewinnen, weil die Hefen durch die steigende Alkoholkonzentration selbst abgetötet werden. Mit der alkoholischen Gärung erreicht man maximal eine Konzentration von 15 Vol-%. Will man einen höheren Alkoholgehalt erzielen, muss die Gärlösung destilliert („gebrannt“) werden (vgl. S. 53).

(2) In der Industrie wird Ethanol durch **Addition von Wasser** an Ethen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure hergestellt.

$$H_2C{=}CH_2 + H^2O - [H^+] \rightarrow H_3C{-}CH_2OH$$