EUROPA-FACHBUCHREIHE
für Chemieberufe

Fachwissen Chemie 1

Kernqualifikationen für Laborberufe

4. Auflage

VERLAG EUROPA-LEHRMITTEL . Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG
Düsselberger Straße 23 . 42781 Haan-Gruiten
Europa-Nr.: 69913

Autoren:

Dr. Henrik Althaus	StR, Dipl.-Chem.	Stade
Peter Brackmann	Ausbildungsleiter Chemie- u. Biologielaboranten	Bremen
Helmut Keim	OStR, Dipl.-Ing.	Mülheim a. d. R.
Frank Kretschmer	OStR	Duisburg
Dr. Thomas Meyer	StD, Dipl.-Chem.	Holzminden

Bei früheren Auflagen unter Mitwirkung von:
Wolfgang Reiser
Dr. Patrick Scheidhauer
Michael Wächter

Leitung des Arbeitskreises:
Dr. Thomas Meyer

Verlagslektorat:
Dr. Astrid Grote-Wolff

Bildbearbeitung:
Grafische Produktionen Jürgen Neumann, 97222 Rimpar
Zeichenbüro des Verlags Europa-Lehrmittel, 73760 Ostfildern

4. Auflage 2017, 1. korrigierter Nachdruck 2019
Druck 5 4 3 (keine Änderungen seit der 2. Druckquote)

Alle Drucke derselben Auflage sind parallel einsetzbar, da sie bis auf die Behebung von Druckfehlern identisch sind.

ISBN 978-3-8085-6997-9

Alle Rechte vorbehalten. Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwendung außerhalb der gesetzlich geregelten Fälle muss vom Verlag schriftlich genehmigt werden.

© 2017 by Verlag Europa-Lehrmittel, Nourney, Vollmer GmbH & Co. KG, 42781 Haan-Gruiten
www.europa-lehrmittel.de

Satz: Grafische Produktionen Jürgen Neumann, 97222 Rimpar

Umschlaggestaltung: Grafische Produktionen Jürgen Neumann, 97222 Rimpar, nach dem Entwurf von Dr. Thomas Meyer unter Verwendung eines Bildes von © psdesign1 - Fotolia.com

Druck: Lensing Druck GmbH & Co. KG, 44149 Dortmund, www.lensingdruck.de

Vorwort

Mit der rasanten Entwicklung der chemischen Industrie wandelt sich auch der Arbeitsplatz im chemischen Labor. Den stetig steigenden Ansprüchen in ihrem Beruf können die Mitarbeiter nur dann gerecht werden, wenn sie auf einem fundierten chemischen Grundwissen aufbauen können.

Das Lehrbuch **„Fachwissen Chemie 1: Kernqualifikationen für Laborberufe"** vermittelt diese grundlegenden Kenntnisse auf einem modernen und hohen, auf die Zielgruppen des Buches abgestimmten Niveau. Es richtet sich insbesondere an **Auszubildende zum Chemielaboranten/ zur Chemielaborantin** und zum **Chemisch-technischen Assistent/zur Chemisch-technischen Assistentin**. Es ist an die Lernfelder des Rahmenlehrplans angelehnt und vermittelt die Grundlagen der Chemie für die Grundstufe und Fachstufe bis zum Teil 1 der gestreckten Abschlussprüfung. In Band 2 des „Fachwissen Chemie" wird auf diesen Grundlagen aufgebaut, insbesondere die Kenntnisse in den Bereichen **Analytik** und **Organische Chemie** werden deutlich erweitert. Das fachliche Niveau des „Fachwissens Chemie" orientiert sich an der bundeseinheitlichen Prüfung der Chemielaboranten. Aufgrund seiner Ausrichtung eignet sich das Buch auch für **Pharmazeutisch-technische Assistenten** sowie für **Studierende naturwissenschaftlicher und technischer Studiengänge an Fachhochschulen** und **Universitäten** für den strukturierten Aufbau ihres Grundwissens.

Inhalte:

Dieses Lehrbuch besitzt eine fachsystematische Struktur mit engem Lernfeld- und Praxisbezug. Schrittweise werden Grundlagen der **Allgemeinen** und **Anorganischen Chemie** vermittelt: Ausgehend vom Atombau und Periodensystem der Elemente werden die wesentlichen Bindungstypen und zwischenmolekularen Kräfte erläutert sowie die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten der Chemie verdeutlicht. Das **stöchiometrische Rechnen** wird anhand zahlreicher Beispiele aus der Laborpraxis vermittelt. Die Grundlagen der **Physikalischen Chemie** mit den Schwerpunkten Gleichgewichte, Geschwindigkeit und Energie sind genauso verständlich dargestellt wie die Systematik der **Organischen Chemie** sowie die Grundlagen der **Instrumentellen Analytik**. **Mechanische** und **thermische Trennverfahren** werden exemplarisch an wichtigen Geräten und Apparaten dargestellt. Darüber hinaus wird auf den **sicheren Umgang mit Gefahrstoffen am Arbeitsplatz** eingehend eingegangen. Die weltweit verbindlich gültigen **Gefahrensymbole nach GHS** und Hintergründe werden ausführlich erklärt.

Didaktische Besonderheiten:

Das „Fachwissen Chemie 1" ist aufgrund seiner unter didaktischen Aspekten entwickelten Struktur sowohl für den **Einsatz als den Unterricht begleitendes Werk** als auch zum **Selbststudium** geeignet. Das Verständnis wird durch eine **reichhaltige Bebilderung** gefördert, wobei Text und Bild stets eine Einheit bilden. **Übersichtliche Tabellen** verdeutlichen auch komplizierte Zusammenhänge. Wichtige **Formeln** sind mit einer Legende versehen, die die Formelzeichen mit ihren Einheiten angibt. Zahlreiche **Merksätze** tragen zum Lernerfolg bei. Aufgrund seines **umfangreichen Sachwortverzeichnisses** kann das Buch während der **Ausbildung** bzw. des **Studiums**, zur **Prüfungsvorbereitung**, aber auch in der beruflichen Praxis als **Wissensspeicher** zum Nachschlagen chemischer Grundlagen und Fachbegriffe genutzt werden.

Hinweise zur 4. Auflage:

Die Fachtexte sind noch prägnanter formuliert, Bilder und Tabellen sind optimiert und aktuelle Neuerungen mit aufgenommen, die Gegenstand der Abschlussprüfung Teil 1 sind. Im Bereich der Organischen Chemie sind einfache Grundreaktionen enthalten, im Kapitel zur Herstellung von Grundchemikalien ist die Auswahl erweitert. Das Sachwortverzeichnis ist durch zusätzliche Schlagwörter deutlich umfangreicher.

Allen unseren aufmerksamen Leserinnen und Lesern danken wir für die wertvollen Verbesserungsvorschläge, die wir gerne berücksichtigt haben. Wir wünschen weiterhin viel Freude und Erfolg beim Erwerben der chemischen Grundlagen für Theorie und Praxis. Hinweise und Ergänzungen, die zur Verbesserung und Weiterentwicklung des Buches beitragen, werden unter der Verlagsadresse oder per E-Mail (lektorat@europa-lehrmittel.de) dankbar entgegen genommen.

Herbst 2017 Autoren und Verlag

1 Stoffe und Stoffsysteme (Lernfelder 1, 2) 11

1.1 Stoffe 12
1.1.1 Chemische Elemente 13
1.1.2 Chemische Verbindungen 16
1.2 Reinstoffe 17
1.3 Stoffgemische 17
1.3.1 Homogene Gemische 17
1.3.2 Heterogene Gemische 18
1.4 Aggregatzustände 19
1.4.1 Gasförmiger Zustand 19
1.4.2 Flüssiger Zustand 20
1.4.3 Fester Zustand 20
1.4.4 Weitere Zustandsformen 21
1.5 Physikalisch messbare Stoffgrößen 22
1.5.1 Internatonales Einheitensystem 22
1.5.2 Wärme 24
1.5.3 Temperatureinheiten 24
1.5.4 Messgeräte zur Temperaturbestimmung 26
1.5.5 Masse m 28
1.5.6 Volumen V 33
1.5.7 Dichte ϱ 37
1.5.8 Stoffmenge n 45
1.6 Stoffeigenschaften 46
1.6.1 Schmelztemperatur 46
1.6.2 Siedetemperatur 48
1.6.3 Löslichkeit L^* 49
1.6.4 Viskosität η 49
1.6.5 Oberflächenspannung σ 52
Aufgaben zu Kapitel 1 52

2 Stofftrennverfahren (Lernfeld 2) 54

2.1 Sortieren und Klassieren 56
2.1.1 Magnetsortieren 57
2.1.2 Dichtesortieren 57
2.1.3 Flotieren 57
2.1.4 Siebklassieren 58
2.1.5 Sichten 59
2.2 Sedimentieren und Dekantieren 60
2.3 Zentrifugieren 61
2.4 Filtrieren 62
2.5 Extrahieren 64
2.5.1 Fest-Flüssig-Extraktion 65
2.5.2 Flüssig-Flüssig-Extraktion 66
2.6 Absorbieren, Adsorbieren, Desorbieren 70
Aufgaben zu Kapitel 2 71

3 Thermische Trennverfahren (Lernfelder 2, 4) 73

3.1 Abdampfen und Eindampfen 73
3.2 Destillation 73
3.3 Aufbau einer Destillationsanlage 74
3.3.1 Bauteile der Destillationsanlage 74
3.3.2 Vorrichtungen zum Heizen 75
3.3.3 Vorrichtungen zum Kühlen 75
3.4 Fraktionierte Destillation 76
3.4.1 Zeitlicher Temperaturverlauf 76
3.4.2 Aufbau einer Apparatur zur fraktionierten Destillation 77
3.5 Siedediagramme 77

3.5.1 Dampfdruck . . . 77
3.5.2 Zustandsdiagramme . . . 79
3.5.3 Dampfdruckdiagramme . . . 81
3.5.4 Homogene Flüssigkeitsgemische . . . 81
3.5.5 Ideale Flüssigkeitsgemische . . . 82
3.5.6 Reale Flüssigkeitsgemische . . . 85
3.5.7 Siedediagramme und Taudiagramme . . . 86
3.5.8 Gleichgewichtsdiagramme . . . 87
3.6 Rektifikation . . . 89
3.6.1 Kolonnentypen . . . 90
3.6.2 Rücklaufverhältnis . . . 92
3.6.3 Theoretische Trennstufen . . . 93
3.6.4 Verstärkungsverhältnis (Bodenwirkungsgrad) . . . 97
3.6.5 Trennleistung von Füllkörperkolonnen und Packungskolonnen . . . 98
3.7 Spezielle thermische Trennverfahren . . . 99
3.7.1 Vakuumdestillation . . . 99
3.7.2 Trägerdampfdestillation . . . 101
3.7.3 Rektifikation von Mehrstoffgemischen . . . 102
3.7.4 Rektifikation azeotroper Gemische . . . 103
3.7.5 Extraktiv-Rektifikation . . . 106
Aufgaben zu Kapitel 3 . . . 107

4 Reinigen von Stoffen (Lernfeld 2) . . . 109

4.1 Trocknen von Stoffen . . . 109
4.1.1 Feuchtigkeit . . . 109
4.1.2 Trocknungsmethoden . . . 110
4.1.3 Wahl der geeigneten Trocknungsmethode . . . 113
4.1.4 Praktische Durchführung von Trocknungen . . . 114
4.2 Entsalzen und Enthärten . . . 117
4.2.1 Methoden zur Entsalzung . . . 119
4.2.2 Methoden zur Enthärtung . . . 123
4.3 Umkristallisation und Umfällen . . . 124
4.3.1 Umkristallisation . . . 124
4.3.2 Umfällen . . . 126
4.4 Sublimation . . . 126
Aufgaben zu Kapitel 4 . . . 129

5 Atombau und Periodensystem (Lernfelder 3, 6a) . . . 130

5.1 Wichtige Atommodelle . . . 130
5.1.1 *Demokrits* Atomvorstellung . . . 130
5.1.2 Daltons Atommodell . . . 130
5.1.3 *Thomsons* Atommodell (Kugelmodell) . . . 132
5.1.4 *Rutherfords* Atommodell (Kern-Hülle-Modell) . . . 132
5.1.5 Atommodell nach *Bohr* (Schalenmodell) . . . 133
5.1.6 Wellenmechanisches Atommodell (Orbitalmodell) . . . 136
5.2 Quantenzahlen und Orbitale . . . 136
5.2.1 Quantenzahlen und *Pauli*-Verbot . . . 136
5.2.2 Atomorbitale . . . 137
5.2.3 Orbitalbesetzung und *Hund*sche Regel . . . 139
5.3 Periodensystem der Elemente . . . 140
5.3.1 Ordnungskriterien des Periodensystems der Elemente . . . 140
5.3.2 Relative Atommasse . . . 142
5.3.3 Isotope . . . 142
5.3.4 Perioden und Gruppen im Periodensystem der Elemente . . . 144
5.3.5 Periodizität der Eigenschaften der Elemente . . . 146
5.3.6 Hauptgruppenelemente und ihre Eigenschaften . . . 153
5.3.7 Nebengruppenelemente und ihre Eigenschaften . . . 158
Aufgaben zu Kapitel 5 . . . 162

6 Chemische Bindung (Lernfelder 1, 3, 6a, 7) ... 163

6.1 Ionenbindung ... 164
6.1.1 Energetische Prozesse der Ionenbindung ... 164
6.1.2 Ionen der Hauptgruppenmetalle und mehratomige Ionen ... 165
6.1.3 Ionen der Übergangsmetalle ... 165
6.1.4 Namen und Formeln ionischer Verbindungen ... 166
6.1.5 Eigenschaften ionischer Verbindungen ... 168
6.2 Atombindung ... 170
6.2.1 Prinzipien der kovalenten Bindung und *Lewis*-Formeln ... 171
6.2.2 Hypervalente Verbindungen, Elektronenmangelverbindungen, Radikale und koordinative Bindung ... 173
6.2.3 Formale Ladung und Mesomerie (Resonanz) ... 175
6.2.4 VSEPR-Modell ... 176
6.2.5 Valence-Bond-Theorie ... 178
6.2.6 Hybridisierung ... 180
6.2.7 Molekülorbital-Theorie ... 184
6.2.8 Atomkristalle ... 187
6.2.9 Polare Atombindung und Elektronegativität ... 187
6.3 Zwischenmolekulare Kräfte ... 190
6.3.1 Wasserstoffbrücken ... 192
6.3.2 Dipol-Kräfte ... 195
6.3.3 *Van-der-Waals*-Kräfte ... 200
6.4 Metallbindung ... 203
6.4.1 Elektronengas-Modell ... 204
6.4.2 Bänder-Modell ... 205
6.4.3 Kristallgitter der Metalle ... 208
6.4.4 Metallische Legierungen ... 210
6.4.5 Verbindungen mit Metall-Metall-Bindung ... 212
6.5 Koordinative Verbindungen ... 214
6.5.1 Metallkomplexe ... 214
6.5.2 Formeldarstellung und Nomenklatur komplexer Verbindungen ... 216
6.5.3 Chelatkomplexe ... 218
6.5.4 Ligandenaustausch ... 219
Aufgaben zu Kapitel 6 ... 220

7 Chemische Reaktionen (Lernfelder 1, 3, 5) ... 223

7.1 Reaktionsgleichungen ... 223
7.1.1 Bedeutung von Reaktionsgleichungen ... 224
7.1.2 Reaktionsschema ... 225
7.2 Aufstellen einer Reaktionsgleichung ... 226
7.3 Redox-Reaktion – Reduktion und Oxidation ... 228
7.3.1 Historischer Begriff der Reduktion und Oxidation ... 228
7.3.2 Moderner Begriff der Reduktion und Oxidation ... 229
7.3.3 Oxidationszahlen ... 230
7.3.4 Aufstellen und Bilanzieren von Redox-Gleichungen ... 232
7.3.5 Disproportionierung und Komproportionierung ... 234
Aufgaben zu Kapitel 7 ... 235

8 Quantitative Aussagen von Reaktionsgleichungen (Lernfelder 1, 5, 7) ... 236

8.1 Chemische Grundgesetze ... 236
8.1.1 Gesetz von der Erhaltung der Masse ... 236
8.1.2 Gesetz der konstanten Proportionen ... 237
8.1.3 Gesetz der multiplen Proportionen ... 241
8.2 Stöchiometrische Größen ... 244
8.2.1 Stoffmenge *n* ... 244
8.2.2 Molare Masse *M* ... 244
8.2.3 Stoffmengenkonzentration ... 249

8.2.4 Zustandsgrößen von Gasen . . . 252
8.3 Stöchiometrische Berechnungen . . . 262
8.3.1 Umsatz . . . 262
8.3.2 Ausbeute . . . 264
8.3.3 Selektivität . . . 266
Aufgaben zu Kapitel 8 . . . 269

9 Lösungen und Gehaltsangaben (Lernfelder 1, 3, 7) . . . 270

9.1 Lösungen . . . 270
9.1.1 Lösevorgang . . . 270
9.1.2 Volumeneffekt . . . 271
9.1.3 Lösegeschwindigkeit . . . 271
9.1.4 Sättigungsgrad von Lösungen . . . 272
9.1.5 Löslichkeit von Feststoffen . . . 273
9.1.6 Löslichkeit von Gasen . . . 274
9.2 Eigenschaften von Lösemitteln . . . 276
9.2.1 Siedetemperaturerhöhung . . . 276
9.2.2 Schmelztemperaturerniedrigung . . . 277
9.3 Gehaltsangaben . . . 277
9.3.1 Anteilsangaben . . . 278
9.3.2 Konzentrationsangaben . . . 281
9.3.3 Verhältnisangaben . . . 285
9.3.4 Umrechnung von Gehaltsgrößen . . . 286
9.4 Lösungen bestimmter Konzentration . . . 287
9.4.1 Rechnen mit der Mischungsgleichung . . . 287
9.4.2 Rechnen mit dem Mischungskreuz . . . 289
Aufgaben zu Kapitel 9 . . . 291

10 Gefahrstoffe und Arbeitsschutz (Lernfelder 1, 2, 4, 5, 6a, 6b, 8) . . . 293

10.1 Sicherheitsstandards im Labor . . . 294
10.1.1 Hinweiszeichen . . . 294
10.1.2 Warnungen vor speziellen Gefahren . . . 295
10.1.3 Persönliche Schutzausrüstung und technische Schutzeinrichtung . . . 296
10.1.4 Gebote und Verbote . . . 299
10.1.5 Sicherheitseinrichtungen . . . 300
10.1.6 Vermeidung von Gefahrensituationen . . . 302
10.2 Umgang mit Gefahrstoffen . . . 303
10.2.1 Gesetzliche Grundlagen . . . 303
10.2.2 Basis der Einstufung von Gefahrstoffen . . . 304
10.2.3 Merkmale eines Gefahrstoffs . . . 305
10.2.4 Warnung vor Gefahren (Gefahrenpiktogramme) . . . 307
10.2.5 Hinweise zu Gefahren und zur Sicherheit (H- und P-Sätze) . . . 309
10.3 Gefährdungen durch Gefahrstoffe und Schutzmaßnahmen . . . 310
10.3.1 Akute Giftwirkung . . . 310
10.3.2 Gesundheitsgefährdende Stoffe . . . 311
10.3.3 Ätzend und reizend . . . 314
10.3.4 Entzündbar, brandfördernd, explosionsgefährlich . . . 315
10.3.5 Brandklassen und Löschmittel . . . 319
10.4 Kennzeichnung, Transport, Lagerung von Gefahrstoffen . . . 322
10.4.1 Etikettierung eines Chemikaliengebindes . . . 322
10.4.2 Kennzeichnung von Druckgasbehältern . . . 323
10.4.3 Transport und Lagerung . . . 324
10.5 Entsorgung von Gefahrstoffen . . . 326
10.5.1 Umweltgefährliche Stoffe . . . 326
10.5.2 Abfallkategorien . . . 327

10.6 Betriebsanweisungen nach § 14 Gefahrstoffverordnung . . . 328
10.6.1 Inhalte von Betriebsanweisungen . . . 329
10.7 Kenndaten des Arbeitsschutzes . . . 332
10.7.1 Arbeitsplatzgrenzwert . . . 333
10.7.2 Risikobewertung bei krebserzeugenden Stoffen . . . 335
10.7.3 Biologischer Grenzwert . . . 337
10.7.4 Einhaltung von Grenzwerten, Gefährdungsbeurteilung und Schutzmaßnahmen . . . 337
Aufgaben zu Kapitel 10 . . . 338

11 Reaktionskinetik (Lernfeld 5) . . . 339

11.1 Reaktionsgeschwindigkeit . . . 339
11.2 Einfluss der Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit . . . 341
11.3 Reaktionsordnung . . . 344
11.4 Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit . . . 348
11.5 Katalyse . . . 353
11.5.1 Wirkungsweise von Katalysatoren . . . 354
11.5.2 Homogene Katalyse . . . 354
11.5.3 Heterogene Katalyse . . . 356
Aufgaben zu Kapitel 11 . . . 360

12 Chemisches Gleichgewicht (Lernfeld 5) . . . 362

12.1 Massenwirkungsgesetz . . . 362
12.2 Die Gleichgewichtskonstante K_c und ihre Bedeutung . . . 366
12.3 Gasgleichgewichte und die Gleichgewichtskonstante K_p . . . 368
12.4 Heterogene Gleichgewichte . . . 369
12.5 Berechnung von Gleichgewichten . . . 371
12.6 Verschiebung der Gleichgewichtslage . . . 375
12.6.1 Änderung der Konzentration . . . 375
12.6.2 Änderung des Drucks . . . 377
12.6.3 Änderung der Temperatur . . . 378
12.7 Lösungsgleichgewicht und Löslichkeitsprodukt . . . 379
12.7.1 Löslichkeitsprodukt und Löslichkeit . . . 380
12.7.2 Einflüsse auf das Lösungsgleichgewicht . . . 383
12.7.3 Fällungsreaktionen . . . 384
Aufgaben zu Kapitel 12 . . . 385

13 Säuren und Basen (Lernfelder 1, 3, 7) . . . 387

13.1 Die *Brønsted-Lowry*-Theorie der Säuren und Basen . . . 387
13.2 Autoprotolyse des Wassers und pH-Wert . . . 390
13.3 Säurestärke . . . 394
13.3.1 Säure- und Basenkonstanten . . . 394
13.3.2 pH-Wert-Berechnungen starker und schwacher Säuren . . . 396
13.3.3 Protolysegrad . . . 398
13.3.4 Mehrprotonige Säuren . . . 399
13.3.5 Schwache Basen . . . 400
13.3.6 Säurestärke der Nichtmetallwasserstoffverbindungen . . . 401
13.4 Protolysen von Salzen in Wasser . . . 401
13.5 Titrationskurven . . . 403
13.5.1 Titration einer starken Säure . . . 404
13.5.2 Titration einer schwachen Säure . . . 404
13.5.3 Titration mehrprotoniger Säuren . . . 405
13.6 Pufferlösungen . . . 405
13.7 Säuren und Basen nach *Lewis* . . . 409
Aufgaben zu Kapitel 13 . . . 409

14 Energetische Betrachtungen (Lernfelder 2, 5) . . . 411

14.1 Die Natur der Energie . . . 411
14.1.1 Kinetische Energie . . . 411
14.1.2 Potenzielle Energie . . . 412
14.2 Innere Energie und Enthalpie . . . 413
14.2.1 Innere Energie . . . 414
14.2.2 Reaktionsenthalpie . . . 414
14.2.3 Standardenthalpien . . . 418
14.2.4 Enthalpien verschiedener Prozesse . . . 420
14.3 Entropie und freie Enthalpie . . . 422
14.3.1 Spontane Prozesse . . . 422
14.3.2 Entropie . . . 423
14.3.3 Freie Reaktionsenthalpie und Gesamtentropie . . . 426
14.3.4 Freie Standardbildungsenthalpie . . . 428
14.3.5 Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie . . . 430
14.3.6 Freie Enthalpie und Gleichgewichtskonstanten . . . 431
Aufgaben zu Kapitel 14 . . . 432

15 Organische Chemie (Lernfelder 3, 6a, 6b) . . . 434

15.1 Eigenschaften organischer Verbindungen . . . 434
15.2 Formelschreibweise organischer Verbindungen . . . 436
15.3 Struktur einer organischen Verbindung – Strukturisomerie . . . 438
15.4 Derivate und funktionelle Gruppen . . . 439
15.5 Alkane . . . 439
15.5.1 Die homologe Reihe der Alkane . . . 440
15.5.2 Strukturisomerie bei Alkanen . . . 441
15.5.3 Systematische Benennung der Alkane . . . 441
15.5.4 Physikalische Eigenschaften der Alkane . . . 443
15.5.5 Chemisches Verhalten der Alkane . . . 444
15.5.6 Methan . . . 444
15.5.7 Ethan . . . 444
15.6 Alkene und Alkine . . . 446
15.6.1 Ethen . . . 446
15.6.2 Die homologe Reihe der Alkene . . . 448
15.6.3 Isomerie bei Alkenen . . . 448
15.6.4 Systematische Benennung der Alkene . . . 449
15.6.5 Reaktionen der Alkene . . . 450
15.6.6 Mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe – Polyene . . . 453
15.6.7 Ethin . . . 453
15.6.8 Die homologe Reihe der Alkine . . . 454
15.6.9 Systematische Benennung der Alkine . . . 454
15.6.10 Reaktionen der Alkine . . . 455
15.7 Cyclische Kohlenwasserstoffe . . . 456
15.7.1 Alicyclische Kohlenwasserstoffe . . . 456
15.7.2 Aromatische Kohlenwasserstoffe . . . 458
15.8 Sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe . . . 463
15.8.1 Alkanole . . . 463
15.8.2 Phenole . . . 464
15.8.3 Ether . . . 464
15.8.4 Aldehyde und Ketone . . . 465
15.8.5 Carbonsäuren und Derivate . . . 467
15.9 Stickstoffhaltige Kohlenwasserstoffe . . . 470
15.9.1 Amine . . . 470
15.9.2 Amide und Aminocarbonsäuren . . . 471
Aufgaben zu Kapitel 15 . . . 473

16 Grundchemikalien und Gebrauchsmetalle (Lernfeld 6a) 474

16.1 Ammoniak 475
16.1.1 Eigenschaften von Ammoniakgas und Ammoniakwasser 475
16.1.2 Herstellung von Ammoniak nach dem *Haber-Bosch*-Verfahren 476
16.1.3 Ammoniumsalze 477
16.2 Salpetersäure 478
16.2.1 Eigenschaften von Salpetersäure 478
16.2.2 Herstellung von Salpetersäure nach dem *Ostwald*-Verfahren 479
16.3 Schwefelsäure 480
16.3.1 Eigenschaften von Schwefelsäure 480
16.3.2 Herstellung von Schwefelsäure nach dem Doppelkontakt-Verfahren 481
16.4 Salzsäure 483
16.4.1 Eigenschaften von Salzsäure 483
16.4.2 Herstellung von Salzsäure 484
16.5 Natronlauge 484
16.5.1 Eigenschaften von Natriumhydroxid und Natronlauge 485
16.5.2 Herstellung von Natronlauge 486
16.5.3 Natriumsalze 487
16.6 Methanol 488
16.6.1 Eigenschaften des Methanols 488
16.6.2 Methanol-Synthese 488
16.7 Aluminium 490
16.7.1 Eigenschaften des Aluminiums 490
16.7.2 Herstellung von Aluminium 491
16.8 Eisen 492
16.8.1 Eigenschaften des Eisens 492
16.8.2 Herstellung und Umwandlung von Eisen 493
Aufgaben zu Kapitel 16 495

17 Instrumentell-analytische Methoden (Lernfelder 4, 7, 8) 497

17.1 Elektromagnetische Strahlung 497
17.1.1 Elektromagnetische Strahlung als Welle 497
17.1.2 Teilchencharakter elektromagnetischer Strahlung 498
17.2 Refraktometrie 499
17.3 Fotometrie 504
17.3.1 Absorption und Emission 504
17.3.2 *Bouguer-Lambert-Beer*-Gesetz 506
17.3.3 Durchführung einer fotometrischen Bestimmung 509
17.4 Chromatografie 519
17.4.1 Physikalisch-chemische Grundlagen 519
17.4.2 Flüssigchromatografie in Säulen 522
17.4.3 Dünnschichtchromatografie (DC) 533
Aufgaben zu Kapitel 17 539

Anhang 541

Sachwortverzeichnis 541
Bildquellenverzeichnis 559
Das Periodensystem der Elemente . . . . . Umschlag vorn, 560, Umschlag hinten

1 Stoffe und Stoffsysteme

Die Naturwissenschaften befassen sich mit dem systematischen Erforschen von Gesetzmäßigkeiten der Natur. Die Chemie gehört zu den Naturwissenschaften ebenso wie die Physik und die Biologie.

Biologie: Die Biologie ist die Wissenschaft vom Leben des Menschen, der Tiere, der Pflanzen und der Mikroorganismen.

Physik: Die Physik ist die Wissenschaft, die sich mit den grundlegenden Gesetzen der unbelebten Natur, ihren elementaren Bausteinen und deren Eigenschaften befasst. Physikalische Vorgänge zeichnen sich dadurch aus, dass sich der Zustand eines Stoffes verändert, jedoch nicht seine Zusammensetzung.

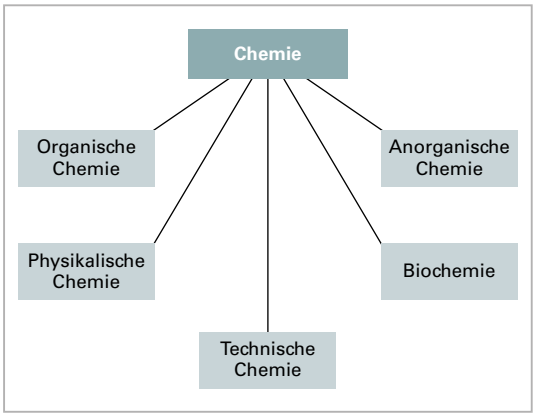

Bild 1: Gebiete der Chemie

Chemie: Die Chemie ist die Wissenschaft von den Stoffen. Chemische Vorgänge gehen immer mit einer Stoffumwandlung (chemische Reaktion) und damit einer Änderung der Zusammensetzung und der Eigenschaften eines Stoffes einher.

Im Besonderen geht es dabei um:

- ihre Eigenschaften,
- ihren Aufbau,
- ihre Umwandlung,
- ihre Zusammensetzung,
- ihre Herstellung,
- ihre Wechselwirkung mit anderen Stoffen.

Die Chemie lässt sich zur groben Differenzierung in folgende Hauptgebiete gliedern **(Bild 1)**:

- Die **Organische Chemie** befasst sich mit der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Durch die Kombinationsmöglichkeit des Kohlenstoffs mit fast allen Elementen ist die Anzahl der möglichen Verbindungen nahezu unbegrenzt.
- Die **Anorganische Chemie** befasst sich mit den chemischen Elementen und deren Verbindungen, ausgenommen ist dabei die Chemie der organischen Kohlenstoffverbindungen. Zu den anorganischen Kohlenstoffverbindungen zählen z. B. die Oxide des Kohlenstoffs Kohlenstoffmonoxid CO und Kohlenstoffdioxid CO_2, die Kohlensäure H_2CO_3 sowie ihre Salze, z. B. Natriumcarbonat Na_2CO_3.
- Die **Physikalische Chemie** befasst sich mit dem Grenzgebiet zwischen Chemie und Physik. Von Interesse sind hierbei z. B. die bei chemischen Reaktionen auftretenden physikalischen Erscheinungen sowie die Möglichkeiten, diese durch physikalische Methoden zu beeinflussen. Hierbei geht es beispielsweise um die Fragestellung, unter welchen Bedingungen und mit welcher Geschwindigkeit eine Reaktion abläuft.
- Die **Technische Chemie** befasst sich mit chemischen Prozessen im großtechnischen Maßstab. Sie hat zum Ziel, bestehende Produktionsverfahren zu verbessern und neue zu entwickeln. Chemische Reaktionen werden hier aus dem Labormaßstab in großtechnische Verfahren umgesetzt.
- Die **Biochemie** ist ein Grenzgebiet zwischen Chemie, Biologie und Medizin. Sie befasst sich mit den am Stoffwechsel und am Aufbau von Lebewesen beteiligten chemischen Verbindungen.

Chemie ist die Lehre von den Stoffen und deren Eigenschaften, Aufbau, Umwandlung, Zusammensetzung, Herstellung und Wechselwirkung mit anderen Stoffen.

Bei näherer Betrachtung begegnet uns Chemie überall. Viele der bekannten alltäglichen Erscheinungen beruhen auf einer chemischen Reaktion, z. B. Verbrennungsreaktionen oder das Rosten von Eisen. Aber auch unzählige für uns selbstverständliche Gegenstände und Verbrauchsstoffe, wie Kunststoffe oder Pharmazeutika, sind Produkte der chemischen Industrie. In der Industrie und in Hochschulen macht man sich dabei insbesondere die Erkenntnisse des 20. und 21. Jahrhunderts zunutze, um Stoffe mit neuen gewünschten Eigenschaften zu entwickeln und zu produzieren. Dabei finden ausgebildete Fachkräfte der Chemie zahlreiche Einsatzmöglichkeiten. Diese erstrecken sich über die Planung und Entwicklung neuer Stoffe, die Qualitätskontrolle im Waren-Eingang und -Ausgang, die Überwachung von Produktionsprozessen, die Umweltanalytik und vieles mehr.

Um in einem Labor der chemischen Industrie oder in einem Forschungslabor sicher arbeiten zu können, ist es notwendig, sich mit Stoffen und Stoffsystemen auszukennen. Detaillierte Kenntnisse werden benötigt über die Methoden, mit denen Stoffe umgesetzt (Synthese) und nach Qualität (Art) und Quantität (Menge) untersucht werden können (Analyse), einschließlich der dazu unter Umständen notwendigen Trennverfahren.

Was unter den Begriffen Stoff und Stoffsystem zu verstehen ist, soll dieses Kapitel klären. Weiterhin geht es um Stoffcharakteristika, die Eigenschaften von Stoffen.

1.1 Stoffe

Wir leben in einer materiellen Welt, d. h. wir selbst bestehen aus **Materie** und sind von ihr umgeben. Materie, im chemischen Zusammenhang als **Stoff** oder **Substanz** bezeichnet, ist auch vorhanden, wenn diese nicht direkt erfahrbar ist, z. B. als Gas oder im mikroskopisch kleinen Bereich. Ein abgegrenzter Bereich eines oder mehrerer Stoffe wird als **Stoffportion** bezeichnet (z. B. ein Löffel Kochsalz). Stoffe können in unterschiedlichen Aggregatzuständen auftreten, d. h. in Abhängigkeit von Temperatur und Druck sind sie fest, flüssig oder gasförmig. Stoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie:

- eine bestimmte Masse besitzen,
- einen bestimmten Raum einnehmen.

Jeder Stoff hat außerdem bestimmte physikalische und chemische Eigenschaften, die wir zum Teil mit unseren Sinnen wahrnehmen können.

Physikalische Eigenschaften sind z. B. Masse, Volumen, Dichte, Schmelz- und Siedetemperatur (**Bild 1**). Diese Eigenschaften von Stoffen ermöglichen es, ein durch Mischen von zwei oder mehreren Stoffen entstandenes **Stoffgemisch** bzw. **Stoffsystem** durch einen **physikalischen Vorgang** voneinander zu trennen. Die jeweiligen Stoffeigenschaften der einzelnen Stoffe bleiben erhalten. Durch einen physikalischen Vorgang lassen sich nur die äußere Form eines Stoffes oder sein Aggregatzustand verändern.

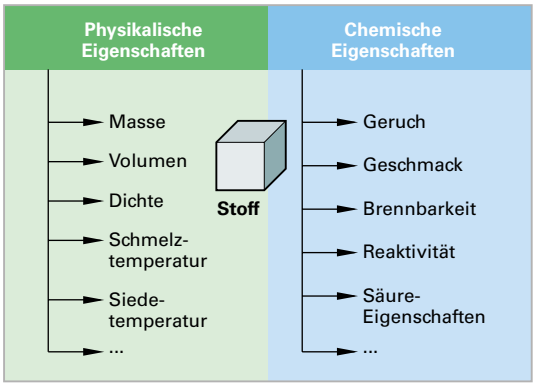

Bild 1: Physikalische und chemische Eigenschaften

Beispiele für physikalische Vorgänge sind:

- Zerkleinern: Mahlen eines Feststoffes, Zerstäuben einer Flüssigkeit usw.,
- Mischen: Verrühren von Feststoffen oder Flüssigkeiten,
- Destillieren: Auftrennung von Stoffen aufgrund ihrer unterschiedlichen Siedetemperatur.

Die **chemischen Eigenschaften** beschreiben die Zusammensetzung und Umwandlungsfähigkeit eines Stoffes, d. h. das Reaktionsverhalten gegenüber anderen Stoffen. Chemische Eigenschaften sind z. B. Geruch, Geschmack, Brennbarkeit, Korrosionsbeständigkeit oder Säure-Eigenschaft (Azidität).

Unter einem **Stoff** versteht man jede Art von Materie, die gekennzeichnet ist durch gleich bleibende charakteristische physikalische und chemische Eigenschaften, unabhängig von ihrer äußeren Gestalt.

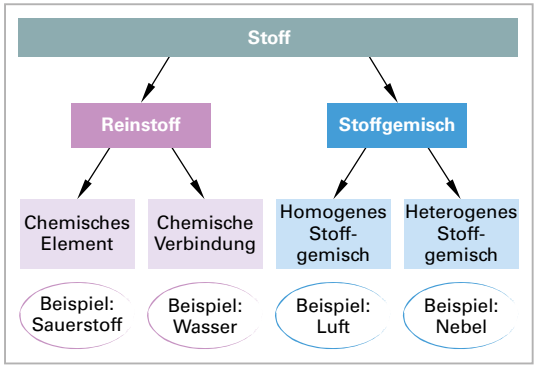

Bild 1: Unterteilung von Stoffen

Anhand der Darstellung in **Bild 1** wird die Unterteilung von Stoffen im Folgenden erläutert.

1.1.1 Chemische Elemente

Alle Stoffe bestehen aus chemischen Grundstoffen, den **chemischen Elementen.** Chemische Elemente zeichnen sich dadurch aus, dass sie durch chemische Verfahren nicht weiter aufzutrennen sind. Die kleinsten Teilchen der Elemente sind die **Atome.** Alle Atome der verschiedenen Elemente wiederum bestehen aus den in **Tabelle 1** aufgeführten **Elementarteilchen** in unterschiedlicher Anzahl:

- **Protonen** (positiv geladen, Symbol p^+),
- **Neutronen** (neutral, Symbol n^0),
- **Elektronen** (negativ geladen, Symbol e^-).

Während sich die **Nukleonen** (Protonen und Neutronen) im Kern des Atoms befinden, sind die Elektronen in ständiger Bewegung und bilden eine Hülle um den Atomkern (**Bild 2**).

Atome mit der gleichen **Kernladungszahl,** d. h. mit der gleichen Anzahl Protonen, gehören zu einem Element.

Tabelle 1: Elementarteilchen

Teilchen	Symbol	Ort im Atom	Masse in kg	Ladung
Proton	p^+	Kern	$1{,}673 \cdot 10^{-27}$	+ 1
Neutron	n^0	Kern	$1{,}675 \cdot 10^{-27}$	± 0
Elektron	e^-	Hülle	$9{,}109 \cdot 10^{-31}$	– 1

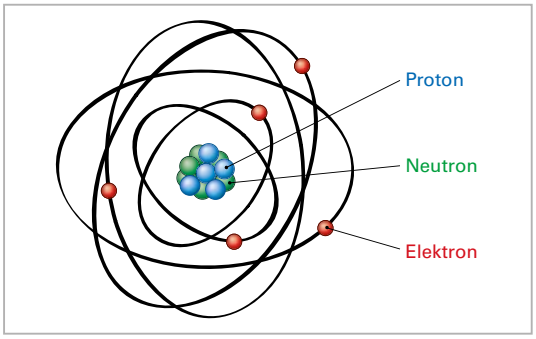

Bild 2: Schematisch dargestelltes Atom

Chemische Elemente sind Stoffe, die durch chemische Verfahren nicht weiter zerlegbar sind.

Die Atome eines Elements besitzen im Atomkern die gleiche Anzahl an Protonen. Sie haben die **gleiche Kernladungszahl.**

Die Anzahl der **Protonen** in einem Atomkern wird auch als die **Ordnungszahl OZ** eines Elements bezeichnet. Zusammen mit den **Neutronen** ergeben die Protonen die Masse eines Atoms, die **Massenzahl *A*** bzw. **Nukleonenzahl.** Die Masse der Elektronen ist vergleichsweise gering, so dass diese bei der Masse des Atoms zu vernachlässigen ist. Die Anzahl der Neutronen im Atomkern kann variieren, so dass die Masse der Atome eines Elements unterschiedlich sein kann. Die Atome eines Elements mit unterschiedlicher Massenzahl werden als **Isotope** eines Elements bezeichnet.

2 Stofftrennverfahren

Keine Substanz in der Natur kommt in vollständig reiner Form vor. Natürliche Substanzen sind stets **Stoffgemische** aus zwei oder mehreren **Reinstoffen**. In Abhängigkeit von den Eigenschaften der Gemischbestandteile kann es sich um ein **homogenes Gemisch** oder um ein **heterogenes Gemisch** handeln (Kap. 1, S. 17 und 18). Heterogene Feststoffgemische werden auch als **Gemenge** bezeichnet.

Heterogene Gemische besitzen als mehrphasige Systeme die Eigenschaften der reinen Einzelkomponenten. Diese sind u. a. abhängig vom Mischungsverhältnis der Gemischbestandteile. Reinstoffe haben stets stoffeigene und gleichbleibende Stoffeigenschaften. Zur Auftrennung eines Stoffgemisches in seine Einzelkomponenten können daher diese Stoffeigenschaften genutzt werden. Homogene Gemische allerdings sind einphasige Systeme und besitzen andere Eigenschaften als die reinen Gemischkomponenten, so dass homogene Gemische vor einer Stofftrennung durch Änderung der physikalischen Bedingungen (Druck, Temperatur etc.) in heterogene Gemische überführt werden.

Verfahren zur Auftrennung von Stoffgemischen werden als **Stofftrennverfahren** bezeichnet.

Trennverfahren, die die physikalischen Stoffeigenschaften zur Auftrennung eines Gemisches nutzen, sind **physikalische Stofftrennverfahren** oder **Separationstechniken**. Hierzu zählen u. a. mechanische, magnetische, elektrische und thermische Verfahren. Bei einem rein physikalischen Stofftrennverfahren bleiben die einzelnen Stoffe mit ihren Eigenschaften erhalten und es findet keine Stoffumwandlung statt. Zur Stofftrennung werden zum Beispiel folgende spezifische Stoffeigenschaften genutzt:

- **Dichte**
- **Löslichkeit**
- **Siede-** und **Schmelztemperatur**

Bei einem **chemischen Stofftrennverfahren** erfolgt die Trennung hingegen über eine **chemische Reaktion** (Stoffumwandlung). Soll z. B. ein Gemisch aus Kupfer-Pulver Cu und Magnesium-Pulver Mg aufgetrennt werden, kann hierzu Salzsäure HCl (aq) eingesetzt werden (**Bild 1**). Das Magnesium Mg reagiert mit der Säure:

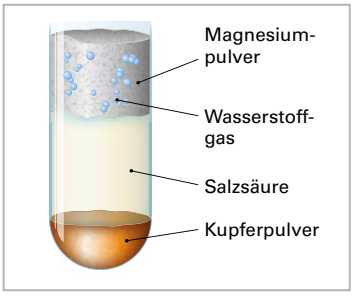

Bild 1: Kupfer- und Magnesium-Pulver in Salzsäure

Magnesium + Salzsäure → Magnesiumchlorid + Wasserstoff

$Mg\ (s) + 2\ HCl\ (aq) \rightarrow MgCl_2\ (aq) + H_2\ (g)$

Das gebildete Magnesiumchlorid $MgCl_2$ geht in Lösung, das gleichzeitig entstehende Wasserstoffgas H_2 entweicht. Da das Metall Kupfer nicht mit Salzsäure reagiert, bleibt es als Feststoff zurück und kann z. B. durch Filtration abgetrennt werden.

In diesem Beispiel erfolgt die Stofftrennung anfangs mit Hilfe einer chemischen Reaktion. Zur Auftrennung des Mg/Cu-Gemisches wird somit die unterschiedliche chemische Reaktivität der beiden Metalle gegenüber Salzsäure HCl (aq) genutzt. Diesem chemischen Stofftrennverfahren folgt mit der Filtration ein physikalisches Stofftrennverfahren.

Bei **physikalischen Stofftrennverfahren** werden Stoffgemische in ihre Reinstoffe aufgetrennt. Hierzu werden die physikalischen Eigenschaften der Stoffe genutzt.

Bei **chemischen Stofftrennverfahren** werden Stoffe in andere Stoffe umgewandelt, die sich dann aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften trennen lassen. Die Trennung basiert somit auf den unterschiedlichen chemischen Stoffeigenschaften.

Unabhängig von der Gemischart können Stoffgemische mit den im folgenden **Bild 1** (S. 55) rechts aufgelisteten Stofftrennverfahren in Reinstoffe aufgetrennt werden. Hierzu können unterschiedliche, im Bild links aufgeführte Stoffeigenschaften der Gemischkomponenten genutzt werden.

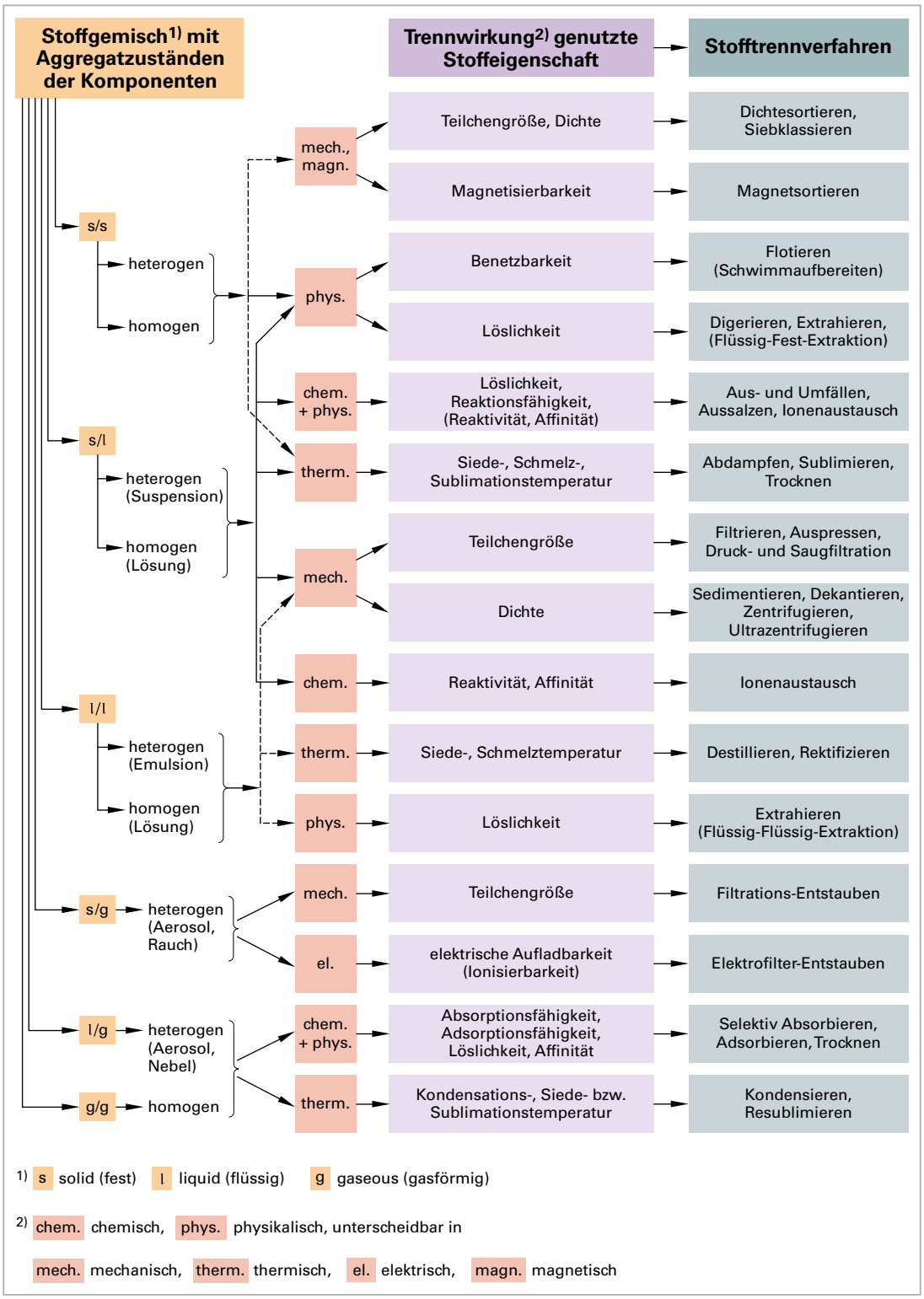

Bild 1: Überblick über Stofftrennverfahren und hierzu verwendete Stoffeigenschaften

Der Temperaturverlauf am Anlagenkopf ergibt für ein Mehrkomponentensystem in Abhängigkeit von der Destillierzeit t das in **Bild 2**, S. 76, dargestellte Temperaturprofil (ϑ/t-Diagramm).

Die einzelnen Fraktionen sind hier deutlich im zeitlichen Verlauf erkennbar. Zwischen den **Hauptfraktionen** mit reinen Stoffen, bei denen die Kopftemperatur konstant bleibt, ergeben sich **Zwischenfraktionen**, die aus Gemischen der vorherigen und nachfolgenden Hauptfraktion bestehen. Fraktionen zu Beginn und am Ende der fraktionierten Destillation werden als **Vorlauf** bzw. als **Nachlauf** bezeichnet. Sie enthalten wie die Zwischenfraktionen keine reinen Stoffe und sollten deshalb ebenfalls separiert von den Hauptfraktionen aufgefangen werden.

3.4.2 Aufbau einer Apparatur zur fraktionierten Destillation

Bei der fraktionierten Destillation wird anhand der abgelesenen Temperatur am Anlagenkopf der übergehende Stoff identifiziert. Er kann am Ende des Kondensators in einem neuen Kolben aufgefangen werden.

Neben den Hauptfraktionen aus reinen Stoffen können auch die Zwischenfraktionen jeweils in einem neuen Kolben aufgefangen werden. Bei der fraktionierten Destillation ist hierzu der einfache Auffangkolben am Vorstoß durch eine so genannte **Spinne (Destillationsspinne, -euter)** mit mehreren Kolben ersetzt (**Bild 1**). Der Vorstoß selbst hat einen gebogenen Auslauf und wird als **Vorstoß nach *Bredt*** bezeichnet.

Ist eine neue Fraktion durch die abgelesene Kopftemperatur identifiziert, wird die Spinne um einen Kolben weiter gedreht. Die neue Fraktion tropft dann über den Auslauf des Vorstoßes in den neuen Kolben, und der übergegangene Stoff ist von den anderen Stoffen separiert.

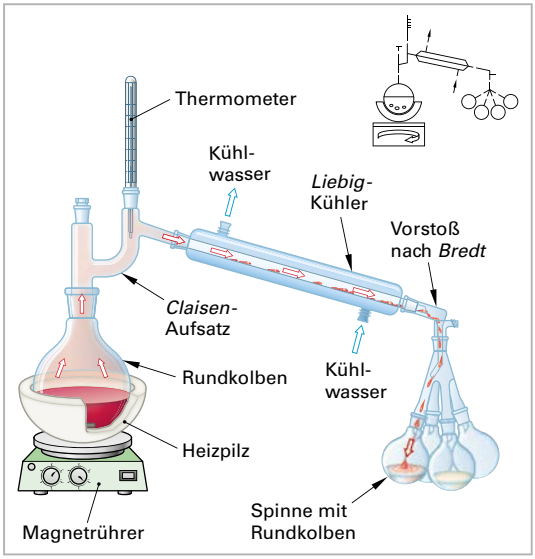

Bild 1: Anlage für eine fraktionierte Destillation mit einer Destillationsvorlage nach *Bredt*

Bei kleinen Stoffmengen werden statt Rundkolben an dieser Stelle auch **Spitzkolben** eingesetzt, aus denen kleine Stoffmengen im Anschluss an die Destillation einfacher mit einer Pipette entnommen werden können.

3.5 Siedediagramme

Jeder Stoff hat eine bestimmte, vom Druck abhängige Siedetemperatur. Anhand dieser Temperatur kann der Stoff identifiziert werden. Liegt ein homogenes Stoffgemisch aus mehreren Einzelkomponenten vor, ist die Siedetemperatur dieses Gemischs von der Gemischzusammensetzung abhängig. Die Teilchenvorstellung veranschaulicht diese Zusammenhänge.

3.5.1 Dampfdruck

Alle Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) in einem System sind unabhängig von ihrem Aggregatzustand in ständiger Bewegung. Eine Ausnahme bilden nur die Systeme am absoluten Temperaturnullpunkt bei Null Kelvin (0 K; s. Kap. 1, S. 24).

In Feststoffen ist die Lage der einzelnen Teilchen ortsfest, sie schwingen jedoch abhängig von der Temperatur stärker oder geringer um ihre Ruhelage. In Flüssigkeiten und Gasen sind die Teilchen frei beweglich. Ihre Bewegung ist auch temperaturabhängig.

Für Feststoffe, Flüssigkeiten und Gase gilt:
Je wärmer ein Stoff ist, desto stärker sind seine Teilchenbewegungen.

Die im System vorhandene **kinetische Energie** (griech. *kinesis*: Bewegung; Bewegungsenergie) ist die Summe der Bewegungsenergien aller Teilchen des Systems. Diese Summe der Bewegungsenergien entspricht der Wärme bzw. der Wärmemenge des Systems.

Die Beweglichkeit der einzelnen Teilchen in **fluiden Systemen** (flüssige und gasförmige Systeme) hängt jedoch auch von den Wechselwirkungen zwischen den Teilchen ab. Diese zwischenmolekularen Kräfte, wie z. B. **Dipolwechselwirkungen** (s. S. 198), **Wasserstoffbrückenbindungen** (s. S. 194) und ***Van-der-Waals*-Kräfte** (s. S. 200) wirken der freien Bewegung der einzelnen Teilchen entgegen.

Wird einem flüssigen System immer mehr Wärmeenergie zugeführt, besitzen einzelne Moleküle so viel Bewegungsenergie, dass sie von der flüssigen Phase in die Gasphase übergehen können (**Bild 1**).

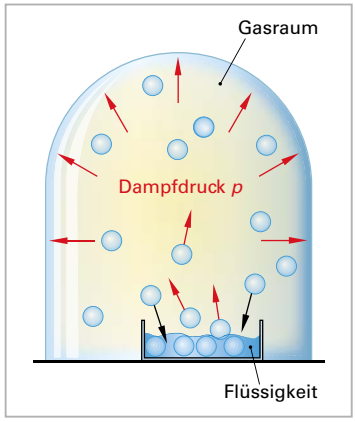

Bild 1: Dynamisches Gleichgewicht

Andererseits gelangen Teilchen von der Gasphase in die flüssige Phase, wenn ihre Energie abnimmt. In einem **abgeschlossenen System** (kein Austausch mit der Umgebung) stellt sich somit bei konstanter Temperatur (**isotherm**, griech. *isos*: gleich; *thermós*: warm) und konstantem Druck (**isobar**, griech. *isos*: gleich; *barýs*: schwer) zwischen der Gasphase und der flüssigen Phase ein **dynamisches Gleichgewicht** ein. Die Anzahl der aus der flüssigen Phase austretenden und in die flüssige Phase eintretenden Teilchen ist gleich (**Bild 1**).

Auch bei Feststoffen existiert dieses Gleichgewicht zwischen den austretenden und eintretenden Teilchen. Die Zahl der Teilchen, die diesen Phasenübergang erfahren, ist verglichen mit einem flüssigen System allerdings meist sehr klein.

Der Druck, der durch das Austreten von Teilchen einer Flüssigkeit (oder eines Feststoffs) an der Oberfläche einer Phase entsteht, wird als **Dampfdruck *p*** bezeichnet. Der Dampfdruck reiner Komponenten wird mit p^0 gekennzeichnet.

Die Teilchen einer Flüssigkeit oder eines Feststoffes, die aus der Phase in eine andere Phase übergehen, erzeugen einen Druck, den **Dampfdruck *p***.

Der Dampfdruck eines Stoffes ist temperaturabhängig (**Bild 2**). Er nimmt mit steigender Temperatur zu und ist stoffspezifisch. Die zum Übergang von Teilchen in die Dampfphase benötigte Energie wird der Umgebung entnommen, wodurch sich diese abkühlt.

Anwendungsbeispiel: Erfrischungstücher enthalten Stoffe, die einen hohen Dampfdruck besitzen. Diese Stoffe nehmen die Energie zum Verdampfen von der Hautoberfläche auf und rufen so die kühlende Wirkung hervor.

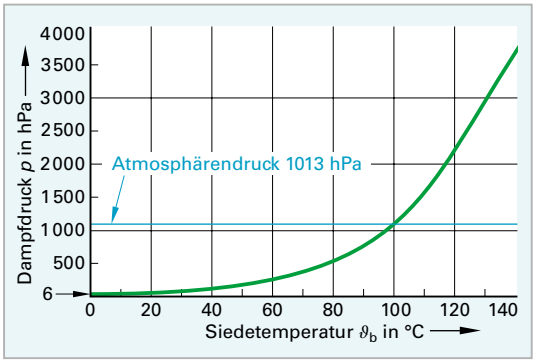

Bild 2: Dampfdruckkurve von Wasser (p-ϑ_b-Diagramm)

Wird die Wärmezufuhr zu einem System erhöht, steigt der Dampfdruck an. An dem Punkt, an dem der Dampfdruck den Umgebungsdruck erreicht, siedet die Flüssigkeit. Die Flüssigkeit **verdampft**. Gehen Teilchen unterhalb der Siedetemperatur in die Dampfphase über, wird von **Verdunstung** gesprochen.

Eine Flüssigkeit **siedet**, wenn der Dampfdruck der Flüssigkeit gleich dem Umgebungsdruck ist.

Bei **Azeotropen** fallen Siedelinie und Kondensationslinie zusammen und das Siedediagramm zeigt ein Minimum oder ein Maximum, während die Gleichgewichtskurve im Gleichgewichtsdiagramm die 45°-Linie schneidet.

Die einfache Destillation (Gleichstromdestillation) wird für einfach zu trennende Gemische verwendet. Die Siedetemperaturen der Einzelkomponenten des Gemischs liegen mit $\Delta\vartheta_b > 80$ °C weit auseinander und die Gleichgewichtszusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf unterscheidet sich stark.

Liegen die Siedetemperaturen der einzelnen Komponenten eines Gemischs mehr als 80 °C auseinander, kann für die Gemischtrennung eine einfache Destillation (Gleichstromdestillation) verwendet werden.

Häufig ist die Trennung eines homogenen Flüssigkeitsgemischs durch eine einmalige Destillation nicht vollständig. Eine mehrfache Destillation nacheinander liefert eine bessere Trennung in Einzelkomponenten. Alternativ kann für diese Art von Trennproblemen auch die **Rektifikation** (Gegenstromdestillation) verwendet werden.

3.6 Rektifikation

Bei homogenen Flüssigkeitsgemischen, deren Komponenten nahe beieinander liegende Siedetemperaturen haben, kann zur Trennung die **Gegenstromdestillation** (Rektifikation, lat. *recte*: ordentlich, richtig; *facere*: machen) eingesetzt werden. Hierbei wird zwischen dem Siedekolben und dem Aufsatz mit Kondensationsstrecke eine **Kolonne** eingesetzt (Bild 1). Als Bezeichnungen für die Kolonne werden auch die Begriffe **Rektifizierkolonne**, **Trennsäule** oder **Austauschsäule** verwendet.

Der Dampf angereichert mit der leichter siedenden Gemischkomponente kondensiert bis zum Kolonnenkopf mehrfach in der Kolonne und fließt dem aufsteigenden Dampf entgegen. Das herabtropfende Dampfkondensat, der **Rücklauf**, wird vom aufsteigenden Dampf durchströmt und wieder erwärmt. Von diesem gegenläufigen Strom von Dampf und Flüssigkeit hat die Gegenstromdestillation ihren Namen.

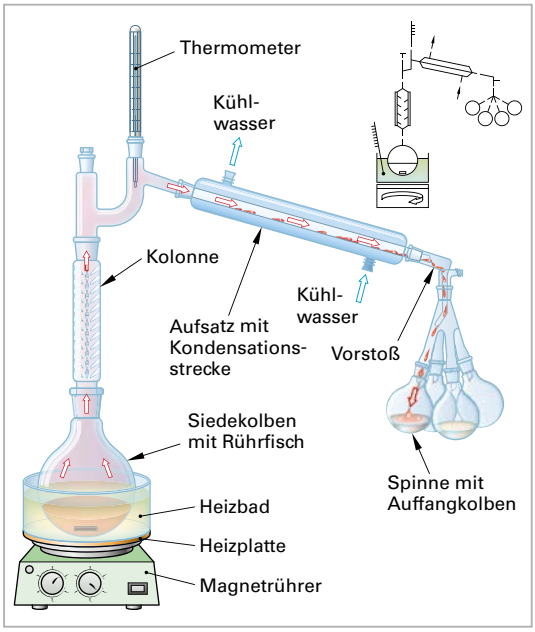

Bild 1: Aufbau einer Rektifikationsanlage

Bei diesem **Gegenstromverfahren** findet zwischen beiden entgegenströmenden Phasen ein Wärmeaustausch statt, wobei die Temperatur zum Kopf der Kolonne hin abnimmt. Der aufsteigende Dampf erwärmt die zurücklaufende Flüssigkeit und kühlt sich selbst dabei ab. Die höhersiedende Gemischkomponente kondensiert dabei und reichert sich im Rücklauf an. Die niedrigsiedende Stoffkomponente geht aus dem zurücklaufenden Dampfkondensat in den aufsteigenden Dampf über. Neben dem Wärmeaustausch existiert so auch ein Stoffaustausch zwischen den Phasen.

Die **Rektifikation** entspricht einer mehrfach wiederholten Destillation. Herabtropfendes Dampfkondensat strömt dem aufsteigenden Dampf entgegen (Gegenstromdestillation).

Verwendet werden hierzu **Kolonnen**, in denen es zwischen aufsteigendem Dampf und rückfließender Flüssigkeit zu einem Wärme- und Stoffaustausch kommt.

3.6.1 Kolonnentypen

Je intensiver der aufsteigende Dampf im Gegenstrom mit der rücklaufenden Flüssigkeit in Kontakt kommt, desto besser reichert sich die niedrigsiedende Komponente im aufsteigenden Dampf an.

Die flüssige Phase stellt allerdings für den aufsteigenden Dampf einen Widerstand dar, der beim Durchdringen überwunden werden muss. Dies führt zum Absinken des Drucks in der Kolonne. Dieser **Druckabfall** zwischen dem Verdampfungs- und dem Kondensationsteil der Kolonne wird auch als **Druckverlust** einer Kolonne bezeichnet.

> Der **Druckverlust** einer Kolonne entsteht beim aufsteigenden Dampf durch das Überwinden des Widerstands beim Durchströmen der flüssigen Phase.

Einbauten in die Kolonne erhöhen den Druckverlust und vergrößern gleichzeitig die Austauschfläche in der Kolonne pro Längeneinheit. Der Stoff- und Wärmeaustausch wird intensiver, so dass die Trennleistung der Kolonne zunimmt. Kolonnen mit Einbauten erfordern daher weniger Platz und nutzen die im System enthaltene Energie effektiver.

> Im Vergleich zur Hintereinanderschaltung mehrerer Einfachdestillationen arbeitet die **Gegenstromdestillation** aufgrund der Kolonneneinbauten energetisch günstiger und ist Platz sparender.

Nach den Einbauten werden drei Kolonnentypen unterschieden:

- **Bodenkolonnen** enthalten Sieb-, Glocken- oder Ventilböden, über die die Flüssigkeit strömt (Bild 1). Der Dampf wird durch Schlitze oder Löcher nach oben geleitet, so dass eine **Sprudelschicht** entsteht. Auf jedem Boden stellt sich zwischen der Dampfphase und der Flüssigphase ein neues Gleichgewicht ein. Die entsprechenden Laborgeräte in Bild 2 zeigen im Aufbau das gleiche Prinzip.
- **Füllkörperkolonnen** (Bild 3) sind mit Füllkörpern unterschiedlicher Größe und Form befüllt. Dabei können die etwa 5 bis 15 mm großen Partikel aus Glas, Keramik, Metall oder Kunststoff geordnet oder als regellose

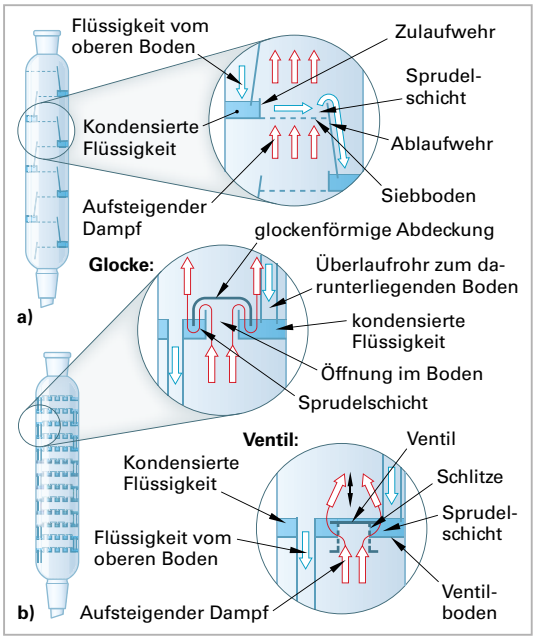

Bild 1: Bodenkolonnen, a) mit Siebboden, b) mit Glocken- und Ventilboden

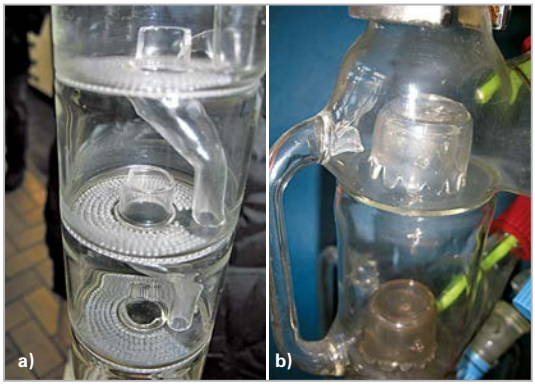

Bild 2: Laborkolonnen, a) mit Siebböden, b) mit Glockenböden

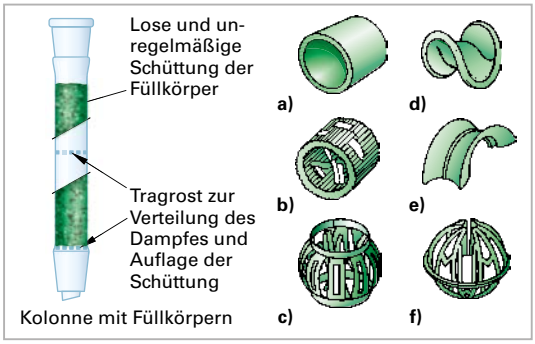

Bild 3: Füllkörperkolonne und verschiedene Füllkörpertypen (Benennung im Text)

Ein Schlüsselbegriff in *Daltons* Atommodell ist das **chemische Element.** Es besteht aus für das jeweilige Element charakteristischen, in sich gleichen, unteilbaren **Atomen.**

Eisen Fe besteht nach *Dalton* aus Atomen nur einer Sorte. Alle Eisen-Atome sind identisch und besitzen die gleiche Masse. Sie unterscheiden sich aber hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Masse von den Atomen aller anderen Elemente.

Auch Schwefel S ist ein Element. Alle Schwefel-Atome sind untereinander gleich, sie unterscheiden sich von den Atomen aller anderen Elemente.

Eisen- und Schwefelpulver können in beliebigen Verhältnissen gemischt werden. Bei einer Zündung findet eine **chemische Reaktion** statt.

Wenn Eisen Fe und Schwefel S miteinander reagieren, lösen sich die Verbände aus Eisen-Atomen und die Verbände aus Schwefel-Atomen auf (**Bild 1**). Die Einzelatome bilden in einem ganz bestimmten Zahlenverhältnis gemischte Verbände aus Eisen- und Schwefel-Atomen, der Stoff Eisensulfid FeS entsteht:

Eisen + Schwefel → Eisensulfid

Fe + S → FeS

Experimente beweisen, dass diese **Synthese** (Stoffvereinigung) immer in einem bestimmten Teilchenverhältnis geschieht.

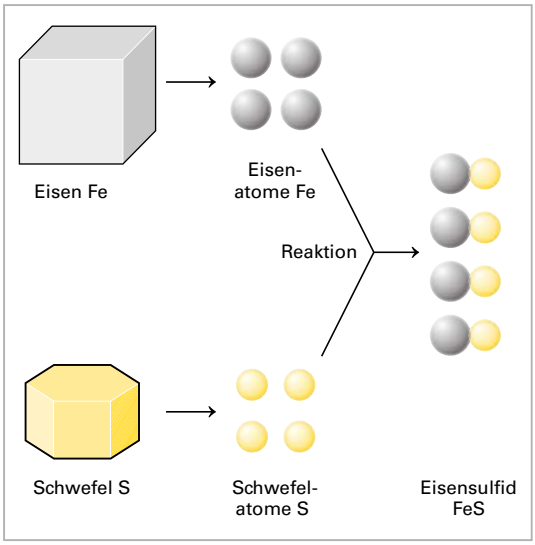

Bild 1: Teilchenumgruppierung bei der Reaktion von Eisen mit Schwefel

Bei einer **chemischen Reaktion** werden Atome voneinander getrennt oder miteinander verbunden.

Chemische Verbindungen sind, so folgerte *Dalton*, aus kleinsten Teilchen zusammengesetzt, aus Atomverbänden, genauso wie Fliesenmuster aus einzelnen Kacheln bestehen (**Bild 2**).

Er untersuchte chemische Verbindungen, die aus zwei verschiedenen Elementen bestehen und bestimmte die Mengenverhältnisse der Elemente in den Verbindungen. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen zeigten, dass sich Atome in ganz bestimmten **ganzzahligen Verhältnissen** miteinander verbinden.

Dalton erstellte erstmals eine Tabelle, in der er die ihm bekannten Elemente auflistete. Die Atomgewichte (engl. *atomic weights*) bezog er auf das leichteste Atom, das Wasserstoff-Atom H. Heute wird die **r**elative **A**tom**m**asse (**RAM**) auf das Kohlenstoff-Atom mit der relativen Atommasse 12 (Symbol: ^{12}C) bezogen (s. Kap. 1.1.1, S. 14).

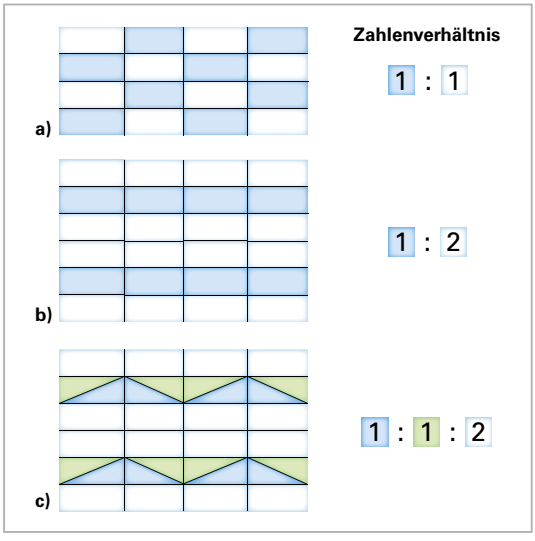

Bild 2: Fliesenmuster und deren Zahlenverhältnisse

5.1.3 *Thomsons* Atommodell (Kugelmodell)

Sir Joseph J. Thomson (1856 – 1940) untersuchte Erscheinungen beim Durchgang elektrischer Ladungen durch evakuierte Röhren und durch Gase. Dabei entdeckte er, dass Atome aus positiv und negativ geladenen Elementarteilchen bestehen.

Bild 1 zeigt das Prinzip einer mit Wasserstoff H_2 gefüllten **Kanalstrahlröhre.** In der Röhre befinden sich eine Anode und eine durchlöcherte Kathode.

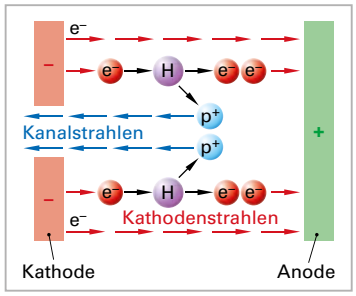

Bild 1: Prinzip einer mit Wasserstoff gefüllten Kanalstrahlröhre

Von der Kathode gehen **Kathodenstrahlen** aus (im **Bild 1** rot). Dabei handelt es sich um beschleunigte, elektrisch negativ geladenen Teilchen. Diese nannte *Thomson* **Elektronen** (Symbol: e^-).

Die Kathodenstrahlen treffen auf ihrem Weg zur Anode auf die neutralen Atome des Gases (im **Bild 1** violett) in der Röhre. Sie schlagen Elektronen aus den Atomen heraus, dadurch entstehen positiv geladene Ionen (im **Bild 1** blau) sowie weitere Elektronen (im **Bild 1** rot).

Thomson folgerte, dass sich ein Wasserstoff-Atom H durch das Elektron eines Kathodenstrahls in ein positives Teilchen und ein weiteres Elektron zerlegen lässt. Das aus Wasserstoff entstandene positive Teilchen nannte er **Proton** (Symbol: p^+):

$$H + e^- \longrightarrow p^+ + 2e^-$$

Diesen Beschuss der Gas-Atome mit Elektronen nennt man Stoßionisation. Die Elektronen bewegen sich zur positiv geladenen Elektrode, der Anode. Die positiv geladenen Ionen werden zur negativ geladenen Elektrode, also zur Kathode beschleunigt. Weil die Kathode durchlöchert ist (Kanäle), fliegen die positiv geladenen Ionen hindurch und können hinter der Kathode nachgewiesen werden. Sie werden **Kanalstrahlen** genannt.

Kanalstrahlen sind positiv geladene Ionen, die in einer Kathodenstrahlröhre durch Stoßionisation der neutralen Atome mit beschleunigten Elektronen (Kathodenstrahlen) entstehen.

Nach ***Thomsons* Atommodell** besteht das Atom aus einer gleichmäßig verteilten positiven Ladung und negativ geladenen Elektronen, die sich darin bewegen (**Bild 2**). Dieses Modell wird auch als Plumpudding-Modell (engl. *plumpudding*: Rosinenkuchen) bezeichnet.

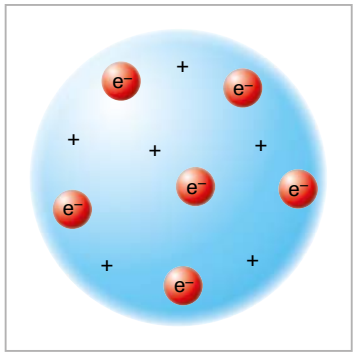

Bild 2: *Thomsons* Atommodell

5.1.4 *Rutherfords* Atommodell (Kern-Hülle-Modell)

Thomsons Atommodell wurde 1913 durch ein Experiment präzisiert, das als **Streuexperiment von *Rutherford*** bekannt geworden ist (**Bild 3**).

Sir Ernest Rutherford (1871 – 1937) und *Hans Geiger* (1882 – 1945) untersuchten die Wirkung von radioaktiver Strahlung auf Materie. *Rutherford* beschoss eine Blattgold-Folie von nur 0,0004 mm Dicke mit der α-Strahlung (Protonenstrahlung), die von einem radioaktiven Radiumpräparat ausgesandt wurde. Er stellte fest: Fast alle α-Teilchen durchdringen die Folie auf geradem Wege. Sie durchfliegen den scheinbar leeren Innenraum der Atome mühelos. Einige wenige werden jedoch abgelenkt, d. h. gestreut.

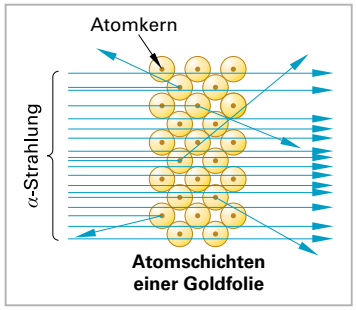

Bild 3: Deutung des Streuexperiments nach *Rutherford*

Rutherford schloss daraus, dass Atome aus zwei Komponenten bestehen:

- einem massiven, extrem kleinen, positiv geladenen **Atomkern,**
- einer im Vergleich dazu 10 000-mal größeren, fast leeren, negativ geladenen **Atomhülle.**

Er folgerte, dass die Atomhülle der kugelförmige Aufenthaltsraum der Elektronen im Atom sein muss. Der Atomkern, Träger der Atommasse, kann nur positiv geladen sein, da er die positiv geladenen α-Teilchen ablenkt

Atome haben einen kleinen, positiv geladenen **Atomkern** und eine fast leere, negativ geladene **Atomhülle**. Das Größenverhältnis von Atomkern zu Atomhülle beträgt 1 : 10 000.

***Rutherfords* Atommodell** erklärt das Verhalten der Goldfolie im Streuexperiment wesentlich besser als *Thomsons* Kugelmodell. Die bei Gasentladungen auftretende Abstrahlung elektromagnetischer Wellen konnte das Modell von *Rutherford* nicht erklären.

5.1.5 Atommodell nach *Bohr* (Schalenmodell)

Erhitzt man Wasserstoff-Atome H, so strahlen sie elektromagnetische Wellen mit einer ganz bestimmten Wellenlänge ab. *Niels Bohr* (1885 – 1963) deutete diese Erscheinung, indem er annahm, dass die Elektronen e^- den Atomkern in ganz bestimmten Abständen umkreisen. Diese Aufenthaltsräume von Elektronen werden **Schalen** genannt. Sie werden ausgehend vom Atomkern als K-, L-, M-, N-Schale usw. bezeichnet, jede Schale stellt ein bestimmtes **Energieniveau** dar. *Bohr* stellte fest, dass für die Schalen nur bestimmte Radien erlaubt sind. Den zwischen den Schalen liegenden leeren Raum bezeichnete er als für das Elektron „verbotene Zone".

Elektronen e^- befinden sich im Atom in ganz bestimmten Abständen vom Atomkern auf **Schalen.** Zwischen diesen Schalen liegt leerer Raum. Elektronen können und dürfen sich nur auf den Schalen und nicht in den „verbotenen Zonen" aufhalten.

Wenn ein Elektron im Wasserstoff-Atom durch **Absorption** (Aufnahme) einer ganz bestimmten Energiemenge angeregt wird, so *Bohr*, dann wird das Elektron dadurch in eine ganz bestimmte, weiter vom Atomkern entfernte Schale gehoben, d. h. auf ein höheres Energieniveau. Es findet ein **Quantensprung** über die „verbotene Zone" hinweg statt.

Durch die Anregung des Elektrons entsteht auf der ursprünglichen Schale eine Lücke. Diese wird zur Stabilisierung gefüllt, indem ein Elektron einer höheren Schale auf das niedrigere Energieniveau fällt. Hierbei wird die Energiedifferenz zwischen der höher und der niedriger gelegenen Schale als elektromagnetische **Kugelwelle** in alle Richtungen abgegeben. Da die Abstände zwischen den Schalen festgelegt sind, kann nur Energie bestimmter Wellenlängen abgegeben werden. Der Vorgang der Abgabe von Energie in Form von Licht wird als **Emission** bezeichnet (Bild 1).

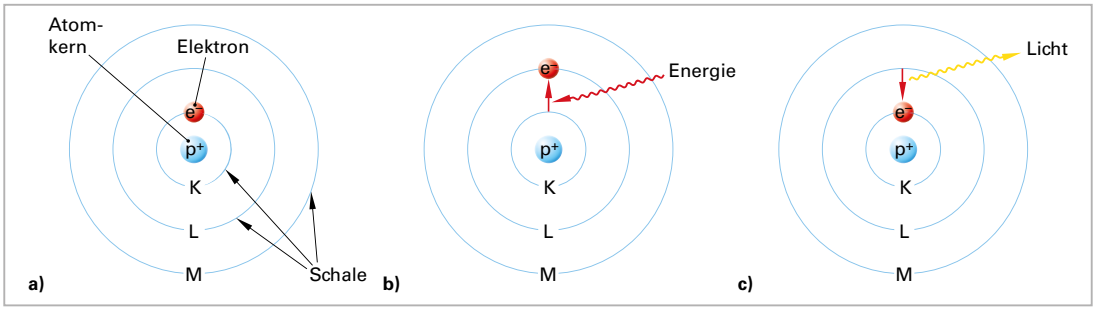

Bild 1: a) Grundzustand des Wasserstoff-Atoms, b) Anregung, c) Emission von Licht

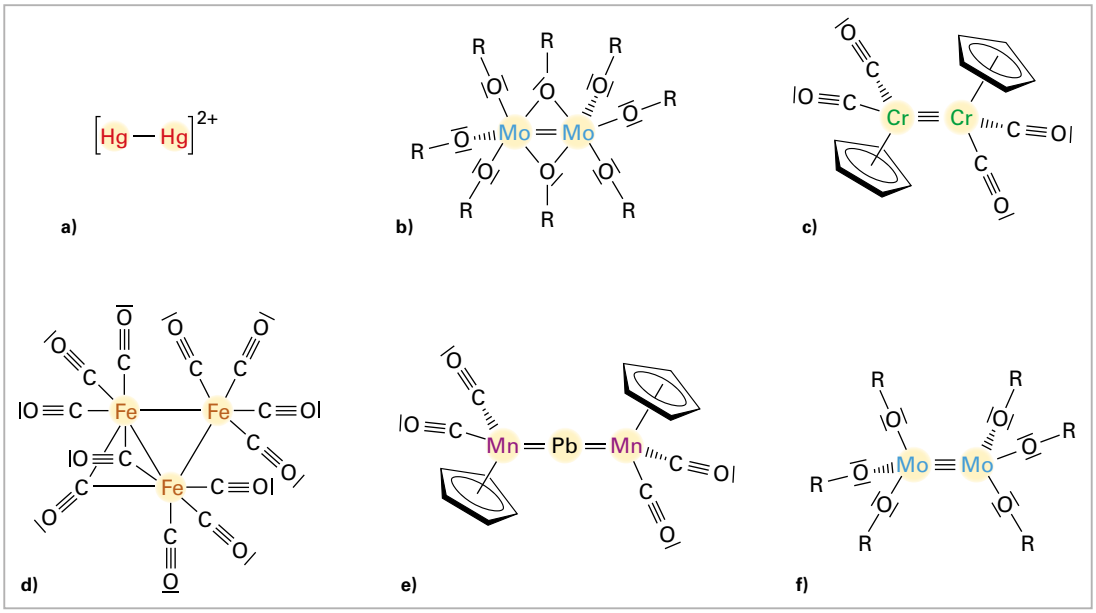

Bild 1: Beispiele für zweikernige Metallkomplexe mit unterschiedlichen Metall-Metall-Bindungen

In Verbindungen mit Metall-Metall-Bindung kommen neben den Bindungen zwischen den Metallen auch die Bindungsarten kovalente Bindung und ionische Bindung vor. Die Darstellung der Metall-Metall-Bindung über Orbitalüberlappung zeigt, dass zwischen den Metallen in den Metallclustern Bindungen vorliegen, die mit Modellen für eine metallische Bindung nicht zu beschreiben ist. Die Bindungsmodelle für die Atom-, Ionen- und Metallbindung beschreiben nur Extremfälle. In der Realität existieren Übergänge von einem Bindungstyp zum anderen, die durch die Theorie der lokalisierten Molekülorbitale gut beschrieben werden können.

6

6.5 Koordinative Verbindungen

Bereits im 18. und 19. Jahrhundert wurden viele komplexe Verbindungen isoliert und untersucht. Diese Verbindungen hatten einen komplizierten Aufbau mit Eigenschaften, die mit den damals herrschenden Theorien nicht in Einklang zu bringen waren.

Da die Bindungsverhältnisse der Komplexe sich von denen der anderen Bindungsarten unterscheiden, werden sie getrennt behandelt.

6.5.1 Metallkomplexe

Kristallwasserfreies Kupfersulfat $CuSO_4$ ist eine farblose, ionische Verbindung, deren Ionengitter aus Kupfer-Ionen Cu^{2+} als Kationen und den mehratomigen Sulfat-Anionen SO_4^{2-} besteht. Im Gegensatz zum blauen, kristallwasserhaltigen Kupfersulfat sind hier keine Wassermoleküle im Ionengitter vorhanden. Das eingelagerte Kristallwasser muss die Ursache für die Blaufärbung sein.

Wird kristallwasserfreies Kupfersulfat in Wasser gelöst, so erhält man eine hellblaue Lösung. Dabei bildet sich eine feste Verbindung zwischen jeweils einem Kupfer-Ion und sechs Wasser-Molekülen. Bei Zugabe von konzentrierter Ammoniak-Lösung ändert sich die Farbe der Lösung von hell- nach dunkelblau (Bild 2).

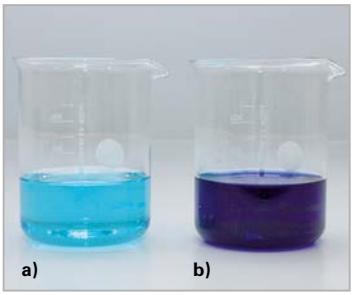

Bild 2: a) Kupfersulfat-Lösung, b) Tetraamminkupfer(II)-Lösung

Die Farbänderung bedeutet eine chemische Reaktion, bei der eine neue Verbindung entsteht. Jedes Kation ist nun in der Salzlösung fest von vier Ammoniak-Molekülen umgeben. Verdampft man das Lösemittel Wasser, wird die komplexe Verbindung Tetraamminkupfer(II)-sulfat $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ erhalten. Das Kation $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ist tiefblau.

Solche Verbindungen wie das Kation $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, bei denen zwischen einem **Zentralatom** (oder Zentralion) und **Liganden** chemische Bindungen bestehen, heißen **Komplexe**. Diese Komplexe werden aus einem Metall-Atom oder einem Metall-Kation mit freien Orbitalen und Dipolen oder Anionen mit freien Elektronenpaaren gebildet.

Die Bindung zwischen einem Liganden und einem Metall-Atom bzw. -Kation kommt durch Wechselwirkungen zustande, bei denen der Ligand aufgrund seines freien Elektronenpaares als Elektronendonor wirkt. Metalle, insbesondere Übergangsmetalle, besitzen unbesetzte Valenzorbitale (d-Orbitale) und können so als Elektronenpaarakzeptoren wirken. Die entstehende Bindung wird als **koordinative Bindung** bezeichnet.

In der Bindung teilen sich das Metall und der Ligand das Elektronenpaar, das sich ursprünglich nur am Liganden befand. Durch diese Bindungsbildung wird zwar meistens kein Oktett erreicht, jedoch ein für beide Bindungspartner günstigerer Energiezustand.

Ein **Komplex** ist eine chemische Verbindung, die sich stark von den Eigenschaften der einzelnen Komponenten, aus denen sie aufgebaut ist, unterscheidet.

Komplexe Verbindungen sind oft intensiv farbig, da Wechselwirkungen zwischen dem sichtbaren Licht des elektromagnetischen Spektrums und den Elektronen in einer koordinativen Bindung relativ häufig vorkommen. Die zugehörigen Metalle sind oft farblos.

Durch Komplexbildung verändert sich auch das Redoxverhalten eines Metall-Kations. Während sich das Silber-Ion Ag^+ in wässriger Lösung leicht reduzieren lässt, ist dies im Dicyanidoargentat-Komplex $[Ag(CN)_2]^-$ deutlich erschwert.

Komplexe können neutral, anionisch oder kationisch sein. Die Ladung eines Komplexes ist gleich der Summe der Ladungen des Zentralatoms oder -ions und der Liganden. Die Berechnung der Komplexladung sowie der Oxidationszahl des zentralen Metalls zeigt **Beispiel 6.1**.

Beispiel 6.1: Berechnung der Oxidationszahl des Zentralatoms

Welche Oxidationszahl besitzt das Metall Cu im Tetraamminkupfer(II)-sulfat $[Cu(NH_3)_4]SO_4$?

Lösung:

Das Sulfat-Ion SO_4^{2-} ist das Gegenion (hier: Anion) des Komplexteilchens.

Weil die Summe der Ladungen Null sein muss, folgt, dass die Ladungszahl des Komplexteilchens +2 ist: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Die NH_3-Liganden sind neutrale Moleküle, deshalb muss das zentrale Kupfer-Ion die Oxidationszahl +II besitzen.

Die Anzahl der direkt an das Zentralatom bzw. -ion eines Komplexes gebundenen Atome wird **Koordinationszahl** genannt. Dabei wird das Atom, das sich direkt am Zentralatom bzw. -ion befindet, als **Donoratom** bezeichnet, weil es der eigentliche Bindungselektronenlieferant ist. Stickstoff ist zum Beispiel das Donoratom im Tetraamminkupfer(II)-Komplex. Das Silber-Ion im Diamminsilber-Komplex $[Ag(NH_3)_2]^+$ besitzt die Koordinationszahl 2. Die am häufigsten auftretenden Koordinationszahlen sind 4 und 6.

Nickel-Salze sind ein gutes Beispiel für **haut-** und **atemwegssensibilisierende Stoffe.** Somit trägt das Salz Nickel(II)-chlorid auch die H-Sätze:

- H334: Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
- H317: Kann allergische Hautreaktionen verursachen.

Ein typischer **STOT-Stoff** ist Methanol. Da die orale oder inhalative Aufnahme von Methanol bereits bei einmaliger Exposition zu Erblindung und zu Gehirnschäden führt, also ein bestimmtes Organ gezielt schädigt, trägt Methanol (neben anderen) den H-Satz: H370: Schädigt die Organe.

Stoffe bei denen **Aspirationsgefahr** besteht, sind **Feststoffe oder Flüssigkeiten**, die entweder direkt über die Mund- oder Nasenhöhle oder indirekt durch Erbrechen in die Luftröhre und den unteren Atemtrakt gelangen können. Aspirationsgefahr besteht auch beim Verarbeiten von Produkten mittels Sprühpistolen und Sprühpumpen. Das Eindringen dieser Stoffe in die Atemwege kann zu schweren akuten oder irreversiblen Schäden der Lunge bis zum Tod führen. Unter die Kategorie Aspirationsgefahr fallen Kohlenwasserstoffe mit einer niedrigen Viskosität. Deshalb wird dem Lösemittel *n*-Octan u. a. der H-Satz H304 zugeordnet: H304: Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.

Der Stoff *n*-Octan ist ebenfalls durch den H-Satz H336 „Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen" gekennzeichnet, welcher dem Bereich STOT zuzuordnen ist.

Am Beispiel des Lösemittels Tetrachlormethan lässt sich zeigen, dass ein einziger Stoff sowohl eine chronische Gesundheitsgefährdung (zum Beispiel eine krebserzeugende Wirkung) als auch eine akute Giftwirkung über mehrere Aufnahmewege zeigen kann. Mit Bezug auf die Gesundheitsgefahr werden die Aufnahmewege nur dann explizit aufgeführt, wenn eine Schädigung über andere Aufnahmewege ausgeschlossen ist. Wenn nicht anders angegeben, ist bei CMR- und STOT-Stoffen von einer Schädigung über verschiedene Aufnahmewege auszugehen. **Tabelle 1** verdeutlicht dies. Die Gefahr der Hautresorption ist für organische Lösemittel typisch.

Tabelle 1: H- und P-Sätze von Tetrachlormethan CCl_4 und deren Bedeutung*)

Piktogramm, Signalwort	Gefahrenhinweise H-Sätze	Erläuterung	Sicherheitshinweise P-Sätze
Gefahr	H301: Giftig bei Verschlucken. H311: Giftig bei Hautkontakt. H331: Giftig bei Einatmen	Hinweis auf die akute Giftwirkung und die Aufnahmewege	P260: Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen. P280: Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen. P301 + P310: Bei Verschlucken sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen. P302 + P352: Bei Kontakt mit der Haut mit viel Wasser und Seife waschen. P304 + P340: Bei Einatmen: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
	H351: Kann vermutlich Krebs erzeugen. H372: Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.	Warnung vor chronischen Wirkungen	
Akute Toxizität: Kategorie: 3; kanzerogener Stoff: Kategorie 2; EUH059: Schädigt die Ozonschicht			
LD_{50} Kaninchen (oral) 5760 mg · kg^{-1}, LD_{50} Ratte (oral) 2350 mg · kg^{-1}, LD_{50} Ratte (dermal) 5070 mg · kg^{-1}, LD_{50} Ratte (inhalativ) 8000 ppm			
*) Die Auflistung ist nicht vollständig. Hinweise auf die Umweltgefährdung sowie Entsorgung wie H412 und P273 sind diesem Stoff ebenfalls zugeordnet.			

Das Kennzeichnungsetikett des Gefahrstoffs liefert wichtige Informationen über die Gefahren, die von diesem Stoff ausgehen. Gefahrenpiktogramme, Gefahren- und Sicherheitshinweise geben detaillierte Informationen und machen deutlich, welche Gefährdung von dem Gefahrstoff ausgeht.

10.3.3 Ätzend und reizend

Im Gegensatz zu den giftigen und gesundheitsschädlichen Stoffen sind die Risiken bei **ätzenden** und **reizenden** Stoffen weniger breit gefächert (Bild 1). Bei ätzenden und reizenden Stoffen wird die Wirkung einer Chemikalie auf menschliches Gewebe wie Haut und Augen bewertet. Das Unterscheidungskriterium ist hier, ob das Gewebe irreversibel oder reversibel geschädigt wird. Basis dieser Einstufung bilden Untersuchungen an Tieren.

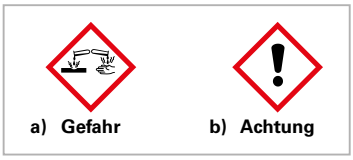

Bild 1: Kennzeichnung für a) ätzende und b) reizende Stoffe

Als ätzend gilt ein Stoff, wenn er lebendes Gewebe bei Berührung zerstören kann oder Oberflächen angreift. Nach der unterschiedlichen Art der Gefährdung werden ätzende Stoffe in Klassen unterteilt, die sich in den H-Sätzen wiederfinden:

- H314: Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden
- H315: Verursacht Hautreizungen

Die Haut und anderes Gewebe werden bei Kontakt mit ätzenden Gefahrstoffen bereits innerhalb weniger Minuten zerstört. Beim Umgang mit diesen Stoffen ist daher Vorsicht geboten. Die meisten konzentrierten Säuren im Labor fallen in diese Kategorie. Vielfach wird bei ätzenden Stoffen nicht an Basen gedacht, obwohl gerade diese sogar häufig noch gewebeschädigender sind als Säuren. Auch Verbindungen, die mit Wasser stark alkalisch oder sauer reagieren, sind ätzende Stoffe. Ätzende Gase wie Chlor Cl_2 oder Fluor F_2 verursachen schon in kleinsten Mengen und geringer Konzentration Schädigungen der Atemwege.

Bild 2: Notdusche

Auch schwere Augenschäden können die Folge eines Kontakts der Augen mit einem ätzenden Stoff sein. Nach der CLP-Verordnung werden daher die Gefahrenhinweise sowohl auf die Haut als auch auf die Augen bezogen.

Ätzende Stoffe dürfen auch nicht über den Mund aufgenommen und geschluckt werden, selbst wenn der Stoff ansonsten ungiftig ist. Die ätzende Wirkung bezieht sich nicht nur auf die außenliegende Haut, sondern auch auf inneres Gewebe. Insgesamt ist beim Umgang mit ätzenden Substanzen Vorsicht geboten und die Benutzung angemessener Schutzkleidung ist notwendig.

Bild 3: Augendusche

Bei einem **Unfall** können ätzend wirkende Stoffe in den meisten Fällen von der Haut mit viel Wasser abgespült werden. Insbesondere bei großflächigen Kontaminationen wird hierfür eine Notdusche eingesetzt (Bild 2), wobei benetzte Kleidung in jedem Fall vom Körper zu entfernen ist.

Ätzende Stoffe können mit einer Augendusche (Bild 3) bzw. einer Augenwaschflasche (Bild 4) aus den Augen gespült werden. Die Augenlieder müssen hierzu auseinandergezogen werden, damit das Auge beim Spülen offen bleibt. Mindestens zehn Minuten sind die Augen zu spülen und anschließend ein Arzt zu konsultieren.

Bild 4: Augenwaschflasche

Ätzende Substanzen beinhalten häufig **zusätzliche Risiken**. Vor der Gefährdung der Atemwege warnt der Gefahrenhinweis H335 mit dem Hinweis „Reizt die Atemwege“. Ein Beispiel hierfür ist konzentrierte Salzsäure HCl (aq).

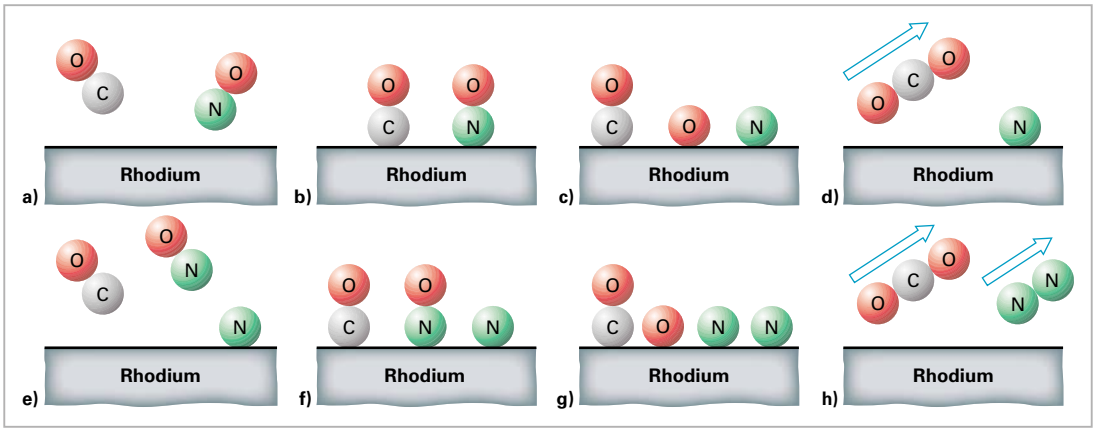

Bild 1: Katalytische Wirkung von Rhodium beim Abgaskatalysator

Die beiden Gase CO und NO binden sich nach der Diffusion an die Katalysatoroberfläche von Rhodium (**Bild 1**, a und b). Das NO-Molekül dissoziiert hierbei in ein O- und ein N-Atom (c). Anschließend reagiert das an die Katalysatoroberfläche gebundene O-Atom mit CO zu CO_2 (d). Werden nun in der Nähe des verbliebenen N-Atoms ein weiteres CO- und NO- Molekül adsorbiert, fördert der Rhodium-Katalysator die Bildung eines zweiten Moleküls CO_2 sowie die Bildung eines N_2-Moleküls (**Bild 1**, e bis h).

Die erstaunlichsten Katalysatoren sind allerdings die an Lebensvorgängen beteiligten **Enzyme**, die als **Biokatalysatoren** wirken und den Zellstoffwechsel überhaupt erst ermöglichen. Vergleicht man sie mit den in der Technik eingesetzten Katalysatoren, zeichnen sich die Enzyme durch folgende Eigenschaften besonders aus:

- hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei Normaltemperatur und Normaldruck,
- hohe Substrat- und Wirkungsspezifität,
- gute Ausbeute und Wirksamkeit bei geringen Katalysatormengen.

Die Wirkungsweise von Enzymen wird oft mit dem Begriff **Schlüssel-Schloss-Prinzip** beschrieben (**Bild 2**). Das Enzym besitzt ein aktives Zentrum an der Oberfläche, das mit einem Schloss verglichen werden kann. In dieses passt nur ein ganz spezieller Schlüssel, d. h. das **Substrat-Molekül**, die von dem Enzym umgesetzte Substanz. Sie muss eine ganz bestimmte Struktur besitzen. Man sagt auch, Enzyme wirken **substratspezifisch**. Aufgrund der Bindungsverhältnisse am aktiven Zentrum katalysiert das Enzym nur eine von mehreren möglichen Reaktionen, d. h. Enzyme haben auch eine **Wirkungsspezifität**. In einem ersten Reaktionsschritt erhält man aus dem Enzym und dem Substrat einen **Enzym-Substrat-Komplex**. Anschließend wird das Substrat-Molekül zu den Produkten umgesetzt. Nach der Reaktion verlässt das umgesetzte Substrat dann das aktivierte Zentrum, um in einem weiteren, anderen biochemischen Prozess mit einem anderen Enzym wieder als Substrat aufzutreten. Das Enzym steht nach der Reaktion wieder für die nächsten Substrat-Moleküle zur Verfügung. Die hohe Selektivität und Spezifität von Enzymen ist eine Folge dieses Schlüssel-Schloss-Prinzips.

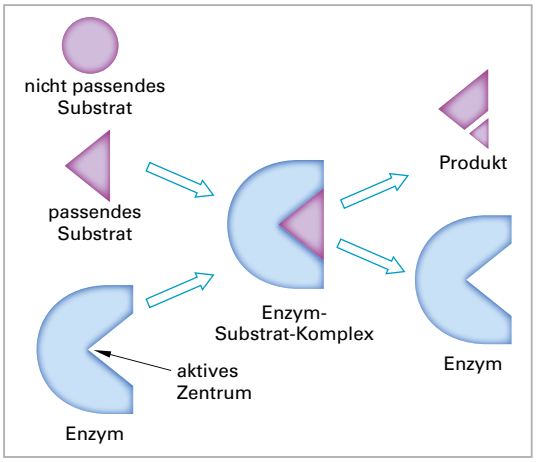

Bild 2: Schematische Darstellung einer Enzymkatalyse

Die Forschungen über **Biokatalysatoren** haben in den letzten Jahren einen enormen Aufschwung erfahren und ihre Nutzung bei Synthesen und Abbaureaktionen nimmt ständig zu. Enzyme können häufig ohne Wirkungsverlust aus Zellen isoliert werden und als wiederverwendbare Katalysatoren in der Medizin, Chemie, Biochemie und Biotechnologie genutzt werden. Problematisch beim Einsatz von synthetischen Wirkstoffen mit ähnlichen Eigenschaften ist die Tatsache, dass Biokatalysatoren, insbesondere die Enzyme, vom Organismus immer neu gebildet werden. Die Technik ist leider noch nicht auf dem Stand, sich selbst regulierenden Systeme zu verwirklichen. Mit Hilfe der Biotechnologie, deren Anwendung ebenfalls stetig größer wird, lässt sich dieses Problem jedoch vielleicht eines Tages lösen.

Die Vergiftung von lebenden Zellen kann in den meisten Fällen mit der Vergiftung eines Katalysators gleichgesetzt werden . Die Wirkung von Katalysatoren wird zerstört, wenn ein unerwünschtes Substrat zu fest gebunden wird, da damit der aktive Platz für das reagierende Substrat blockiert wird. Bei biochemischen Reaktionen wird eine Kette von Reaktionen unterbrochen und die Zelle stirbt ab. Arsen, ein in der Kriminalliteratur beliebtes Gift, wirkt z. B. nach der Einnahme in Form von Arsenat-Ionen (AsO_4^{3-}) blockierend auf die SH-Gruppen der Enzyme. Ähnlich wirken auch kleine Mengen Arsen auf Platin, das früher bei der Herstellung von SO_3 aus SO_2 eingesetzt wurde. Die katalytische Wirkung des Platins wird aufgehoben, die Reaktion findet nicht statt.

$$2\ SO_2 + O_2 \xrightarrow{Pt + As} 2\ SO_3$$

Bei Vergiftungen mit CO wird das Gas stärker an das Eisen des Hämoglobins (roter Blutfarbstoff) gebunden als Sauerstoff, so dass der Tod durch Sauerstoffmangel (Ersticken) eintreten kann. Auf die Abgaskatalysatoren wirkt Blei als Katalysatorgift, sodass nur bleifreies Benzin als Kraftstoff verwendet werden darf.

Aufgaben:

1. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Hydrogeniodid HI beträgt bei einer bestimmten Temperatur $r = 6{,}0 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$. Berechnen Sie die Bildungsgeschwindigkeit von H_2 bei dieser Reaktion, wenn für den Zerfall gilt: $2\ HI\ (g) \rightarrow H_2\ (g) + I_2\ (g)$.

2. Berechnen Sie die Zerfallsgeschwindigkeit von H_2 bei der Bildung von Ammoniak, wenn für die Bildungsgeschwindigkeit von NH_3 $r = 1{,}15\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ gilt und die Reaktion nach der Gleichung $N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g) \rightarrow 2\ NH_3\ (g)$ abläuft.

3. Oxidiert man SO_2 mit O_2 unter Verwendung von V_2O_5 als Katalysator, so reagieren sie zu SO_3 nach der Gleichung: $SO_2 + \frac{1}{2}\ O_2 \rightarrow SO_3$

Das Geschwindigkeitsgesetz für diese Reaktion lautet: $r = k \cdot c\,(SO_2) \cdot c^{-\frac{1}{2}}\,(SO_3)$

a) Bestimmen Sie die Gesamtreaktionsordnung für diese Reaktion.

b) Erläutern Sie, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeit verändert, wenn die Konzentration von SO_3 erhöht wird.

4. Die Ordnung einer Reaktion ist bezogen auf ein Edukt:

a) 1. Ordnung, **b)** 2. Ordnung **c)** 0. Ordnung, **d)** 3. Ordnung, **e)** der Ordnung 1/2.

Geben Sie die Reaktionsgeschwindigkeit in den einzelnen Fällen an, wenn die Konzentration des Eduktes verdoppelt wird.

5. Für eine im Technikum durchgeführte Umsetzung der Reaktion A + 2 B → C erhält man für drei Versuche folgende Werte. Die Temperatur war bei allen Versuchen gleich.

Versuchsnummer	c(A) in mol · L^{-1}	c(B) in mol · L^{-1}	Bildungsgeschwindigkeit r(C) in mol · L^{-1} · s^{-1}
1	0,20	0,10	$7{,}0 \cdot 10^{-5}$
2	0,20	0,20	$2{,}8 \cdot 10^{-4}$
3	0,40	0,10	$7{,}0 \cdot 10^{-5}$

Bestimmen Sie für diese Reaktion:

a) die Ordnung der Reaktion bezüglich A und B,

b) die Gesamtreaktionsordnung,

c) das Geschwindigkeitsgesetz,

d) den Wert der Geschwindigkeitskonstante k,

e) die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn c(A) = 0,30 mol · L^{-1} und c(B) = 0,050 mol · L^{-1} ist.

6. Für die Reaktion 2 HI (g) → H_2 (g) + I_2 (g) ist die Aktivierungsenergie $1{,}8 \cdot 10^2$ kJ · mol^{-1}.

Berechnen Sie die Geschwindigkeitskonstante k_1 bei T_1 = 575 K, wenn sie bei T_2 = 630 K einen Wert $k_2 = 6{,}0 \cdot 10^{-5}$ L · mol^{-1} · s^{-1} hat.

7. Die Aktivierungsenergie für die Zersetzung von N_2O_5 in NO und O_2 beträgt 88 kJ · mol^{-1}.

Bei der Temperatur ϑ_1 = 45 °C ist $k_1 = 5{,}0 \cdot 10^{-4} \cdot s^{-1}$.

Berechnen Sie die Temperatur ϑ_2, bei der $k_2 = 8{,}4 \cdot 10^{-4} \cdot s^{-1}$ ist.

8. Für die Eliminierung von Iodethan (Ethyliodid) in Ethen und Hydrogeniodid nach der Gleichung C_2H_5I (g) → C_2H_4 (g) + HI (g) wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Temperatur bestimmt. Dabei erhielt man die in der Tabelle angegebenen Werte:

T in K	660	680	720	760
k in s^{-1}	$7{,}2 \cdot 10^{-4}$	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,11

Bestimmen Sie auf grafischem Weg die Aktivierungsenergie für diese Reaktion.

9. Erklären Sie die Wirkungsweise eines positiv wirkenden Katalysators.

10. Erläutern Sie die prinzipiellen Unterschiede zwischen einer homogenen und einer heterogenen Katalyse.

11. Skizzieren Sie das Reaktionsprofil für eine

a) exotherme Reaktion mit und ohne Einsatz eines Katalysators.

b) endotherme Reaktion mit und ohne Einsatz eines Katalysators.

Beschriften Sie beide Diagramme ausführlich.

Die **Temperatur** kann man als Bewegungsenergie der kleinsten Teilchen auffassen.

In **Bild 1** soll die Veränderung der kinetischen Energie veranschaulicht werden. Führt man einem Feststoff Energie in Form von Wärme zu, geraten die fest gebundenen und regelmäßig angeordneten kleinsten Teilchen des Feststoffs (Einzel-Atome, Ionen oder Moleküle) in immer größere Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage. Das heißt, die Bewegungsenergie dieser Teilchen nimmt zu, der Feststoff wird heiß.

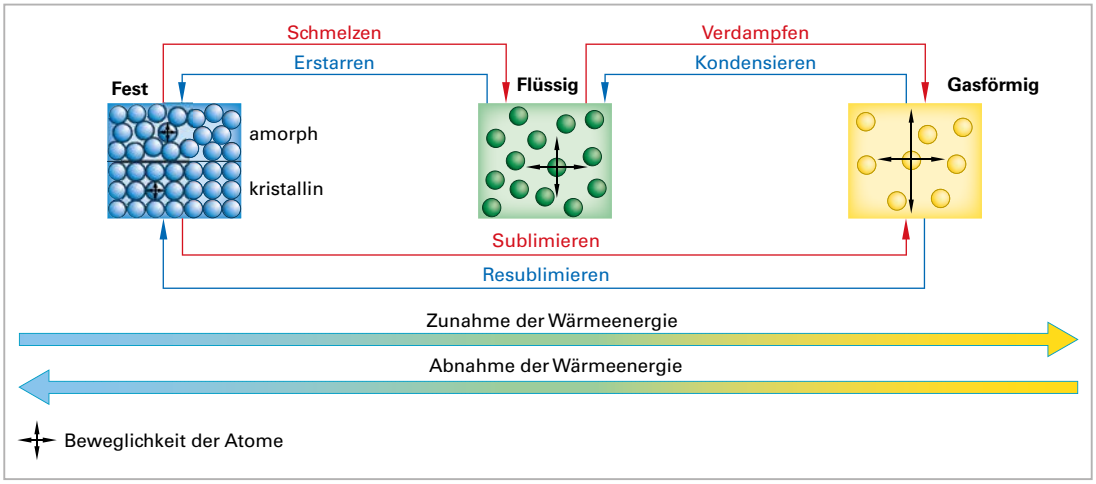

Bild 1: Teilchenverhalten bei verschiedenen Aggregatzuständen

Bei der Schmelztemperatur werden die Schwingungen so groß, dass sich die Teilchen weiter voneinander entfernen. Dadurch nehmen die Anziehungskräfte ab, die Teilchen werden beweglicher und können sich gegeneinander verschieben. Bei weiterer Energiezufuhr gelingt es immer mehr Teilchen, sich aus dem Flüssigkeitsverband zu entfernen und in den gasförmigen Zustand überzugehen.

Ist die Siedetemperatur erreicht, geht eine maximale Zahl von Teilchen in die gasförmige Phase über, in der die Teilchen relativ große Abstände und praktisch keine Anziehungskräfte untereinander besitzen. Sie bewegen sich regellos im ihnen zur Verfügung stehenden Raum. Teilchen im gasförmigen Zustand besitzen eine hohe kinetische Energie. Die Überführung einer Flüssigkeit in den gasförmigen Zustand hängt neben der Struktur vor allem von der Masse seiner kleinsten Teilchen ab. Stoffe mit geringer Molekül- oder Atommasse (z. B. n-Pentan C_5H_{12}) benötigen weniger Energie, um zu sieden, als Stoffe mit höheren Molekül- und Atommassen (z. B. n-Heptan C_7H_{16}). Das bedeutet, dass n-Pentan eine niedrigere Siedetemperatur besitzt als n-Heptan.

14.1.2 Potenzielle Energie

Kleinste Teilchen, z. B. entgegengesetzt geladene Ionen, können auch eine andere Energieform besitzen, die **potenzielle Energie** (Lageenergie) genannt wird. Sie ist von der Position der Teilchen relativ zu anderen Teilchen abhängig.

Potenzielle Energie entsteht, wenn auf ein Teilchen eine Kraft wirkt. Die wichtigste Kraft ist die Anziehungskraft der Erde. Sie wirkt auf alle massehaltigen Objekte. Aber auch elektrostatische Kräfte, wie sie bei der Anziehung unterschiedlich geladener oder bei der Abstoßung gleichartig geladener Teilchen auftreten, sind mit potenzieller Energie verbunden.

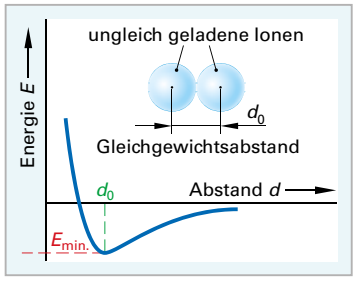

Bild 2: Energieverlauf bei der Annäherung zweier Ionen

Nähern sich zum Beispiel wie in **Bild 2**, S. 412, zwei entgegengesetzt geladene Ionen, üben sie von einem bestimmten Abstand an eine gegenseitige Anziehungskraft aus. Dabei sinkt die potenzielle Energie bis zu einem Minimum. Von diesem Minimum an steigt dann die potenzielle Energie stark an, weil die abstoßende Energie der sich durchdringenden Elektronenhüllen entsprechend zunimmt. Da jedes stoffliche System einem Energieminimum zustrebt, behalten die beiden Ionen den am Energieminimum entsprechenden Gleichgewichtsabstand d_0. Diese elektrostatische potenzielle Energie E ist proportional zu den elektrischen Ladungen der beiden Ionen Q_1 und Q_2 und umgekehrt proportional zum Abstand zwischen diesen:

$$E = \frac{k \cdot Q_1 \cdot Q_2}{d_0}$$

E	Q	k	d_0
J	A · s	J · m · (A · s)$^{-2}$	m

Gl. 14.3

Dabei ist k eine Proportionalitätskonstante. Wenn Q_1 und Q_2 das gleiche Vorzeichen besitzen, stoßen sich die beiden Ladungen ab. Dabei wird E positiv. Bei Ladungen mit ungleichen Vorzeichen ziehen sich diese an und E wird negativ.

Allgemein gilt: Je niedriger der **Energiezustand eines Systems** ist, desto stabiler ist es. Das heißt, je stärker entgegengesetzte Ladungen aufeinander wirken, desto stabiler ist das System.

Manche Stoffe, z. B. Sprengstoffe, setzen bei der Reaktion zum Teil erhebliche Energie frei. Die chemische Energie dieser Stoffe ergibt sich aus der potenziellen Energie, die in der Zusammensetzung und Anordnung der kleinsten Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) dieser Substanzen gespeichert ist, während die kinetische Energie sich aus dem Bewegungszustand der Teilchen ergibt.

Die **SI-Einheit** der **Energie**, der **Wärme** als auch der **Arbeit** ist das Joule (J):

$1\ \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 1\ \text{J}$

14.2 Innere Energie und Enthalpie

Wenn Wasserstoff H_2 und Sauerstoff O_2 reagieren, entstehen Wasser H_2O und Energie. Das System aus Wasserstoff und Sauerstoff befindet sich in einem Zylinder mit Kolben (**Bild 1**). Wird dabei vom chemischen System H_2 und O_2 keine Masse, sondern nur Energie an die Umgebung abgegeben, spricht man von einem **geschlossenen System**. In einem geschlossenen System bleibt die Summe aller Massen konstant, weil kein Materieaustausch zwischen dem System und der Umgebung stattfindet (**Bild 1**).

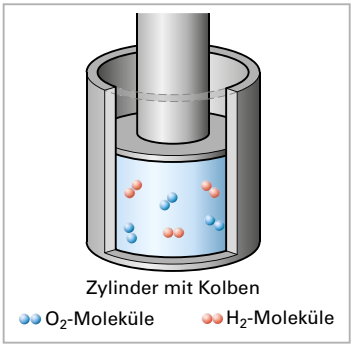

Bild 1: System und Umgebung

Das System gibt aber Energie in Form von Arbeit durch Bewegung des Zylinderkolbens und Wärme an die Umgebung ab. Das System und die Umgebung als Gesamtheit kann keine Energie verlieren. Diese Tatsache kommt im **Ersten Hauptsatz der Thermodynamik** zum Ausdruck, wonach Energie erhalten bleibt. Findet sowohl kein Masse- als auch kein Energieaustausch mit der Umgebung statt, handelt es sich um ein abgeschlosssenes bzw. **isoliertes System**. Bei **offenen Systemen** findet sowohl ein Masse- als auch ein Energieaustausch mit der Umgebung statt.

Erster Hauptsatz der Thermodynamik: Energie bleibt erhalten, sie kann nicht verloren gehen.

14.2.1 Innere Energie

Werden die in **Bild 1** dargestellten Wasserstoff- und Sauerstoff-Moleküle betrachtet, so ist die innere Energie U dieses Systems die Summe der potenziellen und kinetischen Energien aller beteiligten Moleküle. Dazu gehören z. B. die Rotationen und inneren Schwingungen genauso wie die Bewegungen der Teilchen sowie die Energien der Elektronen und Atomkerne aller Atome. Der absolute Wert der **inneren Energie** ist sehr häufig unbekannt. Wichtiger ist aber die Differenz der inneren Energie ΔU zwischen dem Ausgangszustand und dem Endzustand des Systems.

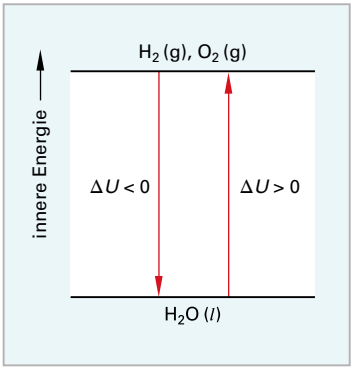

Bild 1: Innere Energie des Systems H_2/O_2 bzw. H_2O

In **Bild 1** wird deutlich, dass ein System, das aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht, eine höhere innere Energie besitzt als das System, das aus Wasser besteht. Bei einer chemischen Reaktion bezieht sich der Ausgangszustand auf die Edukte, der Endzustand dagegen auf die Produkte. Reagiert Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser, so gibt das System Energie in Form von Wärme an die Umgebung ab. Der Wärmeverlust bewirkt, dass die innere Energie des Produkts Wasser (Endzustand) geringer ist als die der Edukte Wasserstoff und Sauerstoff (Ausgangszustand). Die Änderung der inneren Energie ist also negativ ($\Delta U < 0$). Umgekehrt gewinnt das System Energie, wenn Wasser z. B. durch Elektrolyse in Wasserstoff und Sauerstoff zersetzt wird ($\Delta U > 0$).

Die innere Energie ΔU eines Systems nimmt zu, wenn Wärme ΔQ zugefügt oder Arbeit ΔW an diesem System geleistet wird:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

ΔU	ΔQ	ΔW
J	J	J

Gl. 14.4

Wenn aus der Umgebung Wärme auf das System übertragen wird, hat ΔQ einen positiven Wert. Wird von der Umgebung Arbeit am System verrichtet, besitzt ΔW ebenfalls ein positives Vorzeichen. Das ist zum Beispiel der Fall, wenn der Kolben in **Bild 2**, S. 413, von einer Kraft nach unten gedrückt wird. Energiebeträge mit negativen Vorzeichen erhält man bei der Abgabe von Wärme und wenn das System an der Umgebung Arbeit verrichtet. Das System verrichtet Arbeit durch Ausdehnung des H_2/O_2-Gemisches: Der Kolben wird dann nach oben gedrückt.

Die innere Energie U ist ein Beispiel für eine **Zustandsgröße**. Sie stellt eine Eigenschaft eines Systems dar, die durch den Zustand (Druck, Temperatur, Ort usw.) oder die Bedingungen des Systems bestimmt wird. Der Wert der Zustandsgröße hängt nicht vom Weg ab, auf dem der Zustand erhalten wurde, sondern vom existierenden Zustand des Systems.

Die **Innere Energie** gibt an, wie groß die in einem abgeschlossenen System gespeicherte Energie ist.

Sie ist die Gesamtenergie aller Teilchen (Atome, Moleküle) eines Körpers und setzt sich damit aus der Summe der Bewegungsenergien bei Translation, Rotation und Schwingungen, der potenziellen Energien und der Bindungsenergien zusammen.

14.2.2 Reaktionsenthalpie

Wird bei einer Reaktion in einem offenen oder geschlossenen System Energie frei, spricht man von einer **exothermen Reaktion**. Der umgekehrte Fall wird als **endotherme Reaktion** bezeichnet.

Bei einer exothermen Reaktion erhält der Zahlenwert der frei werdenden Energie definitionsgemäß ein **negatives Vorzeichen**.

In der Formeldarstellung wird dies durch einen **aromatischen Ring** kenntlich gemacht. Die Strukturformel mit festgelegten Doppelbindungen stellt nur eine Möglichkeit dar und wird daher als Grenzformel bezeichnet. Für Bindungsverhältnisse, wie sie im Benzol vorliegen, wurde 1933 von dem britischen Chemiker *Christopher K. Ingold* (1893–1970) der Begriff **Mesomerie** eingeführt.

Unter **Mesomerie** oder **Resonanz** versteht man die Tatsache, dass sich die Bindungsverhältnisse in einem Molekül nicht durch eine einzige Strukturformel beschreiben lassen, sondern nur durch mehrere **Grenzformeln.** Die tatsächliche Elektronenverteilung im Molekül liegt zwischen den von den Grenzformeln angegebenen Bindungsverhältnissen. Neben Molekülen kann Mesomerie auch in **mehratomigen Ionen** auftreten.

Die Beziehung zwischen zwei **mesomeren Grenzformeln** wird durch einen Mesomeriepfeil ↔ symbolisiert (**Bild 1**). Dieser darf nicht mit dem Doppelpfeil ⇄ verwechselt werden, der ein chemisches Gleichgewicht kennzeichnet.

Im konkreten Beispiel des Benzol-Moleküls (**Bild 1**) sind die beiden *Kekulé*-Formeln als Grenzstrukturen zu betrachten, zwischen denen der aromatische, energiegünstigere Zustand liegt. Der Energiegewinn durch die Mesomerie ist quantifizierbar:

Bei der katalytischen Hydrierung von Alkenen werden durchschnittlich 120 kJ · mol^{-1} pro Doppelbindung frei. Für die drei Doppelbindungen im Benzol zu Cyclohexan ist also eine Hydrierungswärme von etwa – 360 kJ · mol^{-1} zu erwarten. Tatsächlich findet man experimentell nur eine Hydrierungsenthalpie von – 209 kJ · mol^{-1}. Die „wahre" Struktur von Benzol ist also um 151 kJ · mol^{-1} energiegünstiger als erwartet.

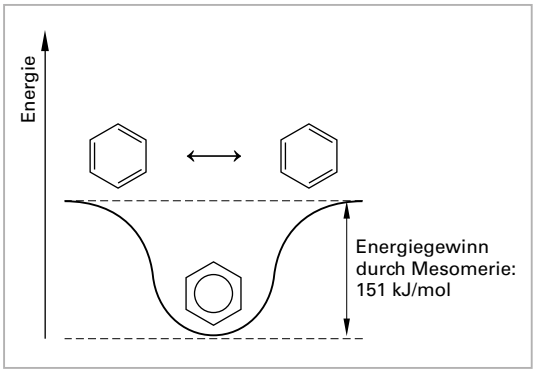

Bild 1: Energiegewinn durch Mesomerie

An dieser Stelle sei der Hinweis erlaubt, dass keine dieser Formeln „richtig" oder „falsch" ist. Man kann höchstens einwenden, dass eine bestimmte Formel die Elektronenstruktur des Moleküls besser oder schlechter beschreibt.

Als **Aromaten** bezeichnet man heute eine ganze Stoffgruppe von Kohlenwasserstoffen. Eine Klassifizierung wie „wohlriechende Substanz" ist wenig aussagekräftig, da jeder Mensch eine andere Vorstellung davon hat, was wohlriechend bedeutet.

Heute wird als Definition für Aromaten die Festlegung von *Erich Hückel* (1896–1980), einem deutschen Physiker und Chemiker, verwendet, der den Begriff in den 30iger Jahren des letzten Jahrhunderts definierte.

Ein Molekül ist dann **aromatisch**, wenn folgende Bedingungen **gleichzeitig** erfüllt sind:

- Es muss ein cyclisches System (Ringsystem) vorliegen, das vollständig eben (planar) ist.
- Alle C-Atome des Moleküls müssen sp^2-hybridisiert sein (wie die C-Atome in Alkenen).
- Das System muss über $(4n + 2)$ π-Elektronen verfügen. ($n = 0, 1, 2, 3 \ldots$)

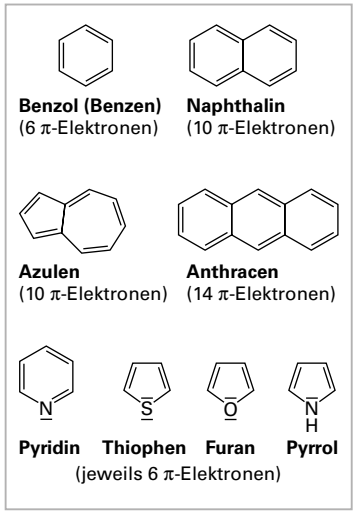

Bild 2: Beispiele für aromatische Verbindungen nach *Hückel*

Die Anzahl der π-Elektronen lässt sich einfach ermitteln. Jede Doppelbindung im Molekül trägt zwei π-Elektronen. Nach der *Hückel*-Regel muss also nur geprüft werden, ob im Molekül insgesamt z. B. 2, 6, 10 oder 14 π-Elektronen vorhanden sind.

Auch die aromatischen Verbindungen können andere Atome als Kohlenstoff im Ring enthalten (**Bild 2**, S. 459). Teilweise werden sogar die freien Elektronenpaare von Schwefel, Sauerstoff und Stickstoff in das Ringsystem integriert, wie das bei den **Heteroaromaten** Thiophen, Furan und Pyrrol der Fall ist.

Reaktionen von Aromaten

Ähnlich wie bei den Alkenen wird das Reaktionsverhalten aromatischer Verbindungen durch die π-Elektronenwolke bestimmt. Sie wirkt bei vielen Reaktionen elektronenliefernd. Damit sind auch hier die typischen Reaktionspartner elektrophile Verbindungen.

Im Unterschied zu den Alkenen reagieren Aromaten aber nicht in einer Additionsreaktion, sondern indem ein H-Atom des Rings gegen die angreifende elektrophile Gruppe ausgetauscht, also **substituiert** wird.

Die charakteristische Reaktion von aromatischen Verbindungen ist die **elektrophile Substitution**.

Folgende Reaktionen gehören zu den häufigsten elektrophilen aromatischen Substitutionen:

- Halogenierung
- Nitrierung
- Sulfonierung
- Acylierung
- Alkylierung

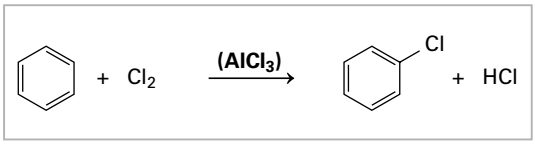

Bild 1: Chlorierung von Benzol

Benzol ist aufgrund seiner Mesomeriestabilisierung im Vergleich zu einem Alken weniger reaktiv. Deshalb ist für die direkte **Halogenierung** (Chlorierung und Bromierung) des Benzols ein Katalysator erforderlich, der eine Elektronenpaarlücke besitzt. Diese Eigenschaft haben *Lewis*-Säuren (s. Kap. 13.7, S. 409). Bei einer Chlorierung wird Aluminiumchlorid $AlCl_3$ (**Bild 1**), bei einer Bromierung häufig Eisen(III)-bromid $FeBr_3$ in Form von Eisenspänen und elementarem Brom verwendet.

Die Nitrierung von Benzol (**Bild 2**) gelingt nicht durch die Reaktion des Benzols mit reiner Salpetersäure. Erst durch Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator zur Salpetersäure im Stoffmengenverhältnis von etwa 1:1 entsteht die sogenannte Nitriersäure.

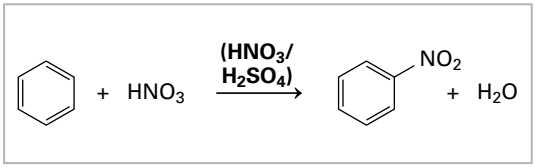

Bild 2: Nitrierung von Benzol

Die Aminogruppe $-NH_2$ kann nicht direkt durch Reaktion von Ammoniak mit Benzol erhalten werden, da Ammoniak NH_3 als nucleophile Verbindung nicht direkt elektrophil am Benzol substituiert werden kann. Die Aminogruppe ist nur über den Umweg der Reduktion der Nitrogruppe zu erhalten. Die Nitrogruppe wird in der Praxis mit einem unedlen Metall wie Zink oder Eisen mit einer starken Säure (z. B. Salzsäure) reduziert. Der bei diesen Reaktionen kurzfristig entstehende atomare Wasserstoff [H] reduziert die Nitro-Gruppe. Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von Aminobenzol ist die Reduktion der Nitrogruppe mit Wasserstoff und Platin-Katalysator (**Bild 3**).

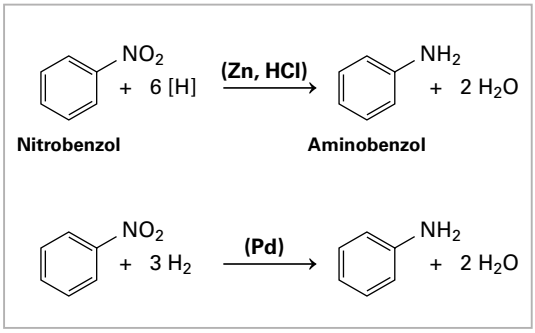

Bild 3: Reduktion der Nitrogruppe

Bild 1, S. 511 zeigt die Aufnahme des Absorptionsspektrums von Acetylsalicylsäure ASS (Wellenlängenscan). Aus diesem Spektrum kann man die Wellenlänge herausfinden, bei der der Analyt die Strahlung maximal absorbiert. Ein **Absorptionsmaximum** der ASS liegt bei 300 nm. Bei dieser Wellenlänge werden dann später die Messungen der Kalibrierreihe und der Proben durchgeführt, denn am Absorptionsmaximum kann man mit der größtmöglichen Empfindlichkeit messen.

Man unterscheidet entsprechend den Dispersionselementen zwei Arten von Monochromatoren: **Prismen-** und **Gittermonochromatoren**.

Beim Prismenmonochromator (**Bild 1**) trifft das durch den Eintrittsspalt einfallende Licht zuerst auf eine Sammellinse, welche die Lichtstrahlen parallel verlaufen lässt (Kollimatorlinse). Die Dispersion erfolgt in einem Prisma, wobei die eintreffende Strahlung entsprechend ihrer Wellenlänge beim Ein- und Austritt aus dem Prisma unterschiedlich gebrochen wird.

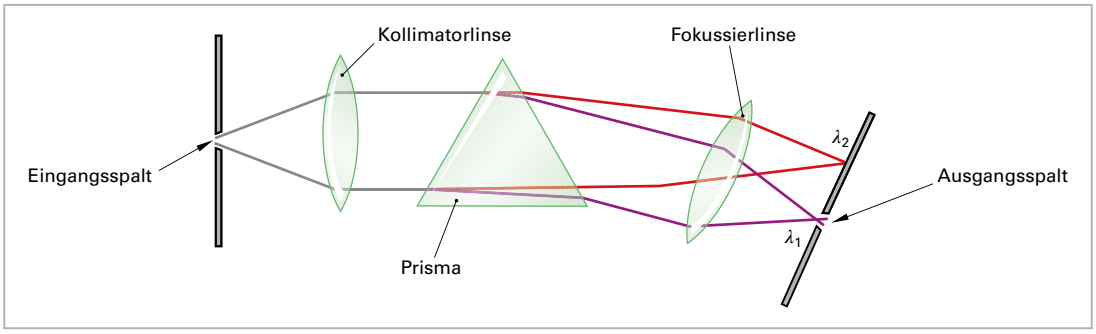

Bild 1: Prismenmonochromator

Die so erhaltenen Strahlungsanteile unterschiedlicher Wellenlänge werden durch die Sammellinse (Fokussierlinse) auf die Brennebene projiziert. Durch Drehen des Dispersionselements (Prisma) oder durch Verschiebung des Spalts kann erreicht werden, dass die gewünschte Wellenlänge λ_1 den Ausgangsspalt gebündelt verlässt.

Heute sind nahezu alle in Spektrometern eingebauten Monochromatoren mit Reflexionsgittern (optische Gitter) ausgestattet, weil sie billiger herzustellen sind und eine höhere Wellenlängenauflösung aufweisen. Ihre Wirkung beruht auf der **Lichtbeugung**. **Bild 2** zeigt die Lichtzerlegung in einem **Gittermonochromator**. Von der Strahlungsquelle durch den Eingangsspalt kommendes Licht wird zunächst durch einen Hohlspiegel (Konkavspiegel) parallelisiert und trifft dann auf eine ebene Glasfläche, in die sehr viele Furchen (300 bis 2000 pro Millimeter) eingraviert wurden. Dabei werden die Lichtstrahlen mit unterschiedlicher Wellenlänge auch in unterschiedliche Richtungen reflektiert.

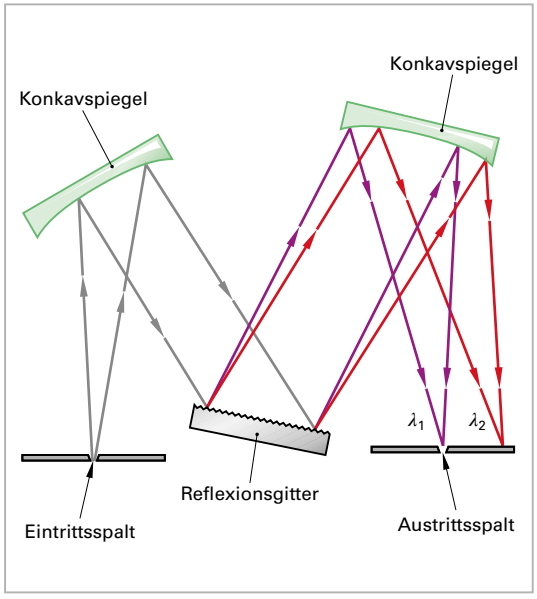

Bild 2: Lichtzerlegung in einem Gittermonochromator

Nach der Bündelung des vom Reflexionsgitter kommenden Lichts in einem Konkavspiegel treffen die Strahlen unterschiedlicher Wellenlängen auch an verschiedenen Stellen der Brennebene auf. Der Spalt in der Brennebene lässt also nur Strahlung der Wellenlänge λ_1 durch. Verschiebt man die Brennebene nach rechts, erhält man die Wellenlänge λ_2. Der gleiche Effekt kann durch Drehung des Reflexionsgitters erzielt werden.

Die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit $\bar{v}$ einer Substanz kann aus der experimentell ermittelten Retentionszeit t_R dieser Komponente und der Säulenlänge l errechnet werden.

$$\bar{v} = \frac{l}{t_R}$$

$\bar{v}$	l	t_R
$cm \cdot s^{-1}$	cm	s

Gl. 17.15

Der **Kapazitätsfaktor** k' oder **Retentionsfaktor** ist ein Maß dafür, um wie viel länger sich Moleküle einer Probe an oder in der stationären Phase als in der mobilen Phase aufhalten. Der Retentionsfaktor lässt sich mit der folgenden Gleichung einfach berechnen:

$$k' = \frac{t_R - t_m}{t_m}$$

k'	t_R	t_m
1	min	min

Gl. 17.16

Der Kapazitätsfaktor k' kann also direkt aus dem Chromatogramm über die Retentionszeiten der interessierenden Komponente und der Durchflusszeit ermittelt werden.

Bild 1 verdeutlicht den Begriff des Kapazitätsfaktors: von 5 Teilchen befinden sich jeweils eines in der mobilen und vier in der stationären Phase (Gleichgewicht). Dieses Stoffmengenverhältnis entspricht gleichzeitig auch dem Verhältnis der Verweil- bzw. Retentionszeiten, wobei die sogenannte **Nettoretentionszeit** $t_R - t_m$ dem Zeitanteil der in der stationären Phase befindlichen Teilchen entspricht. t_m entspricht dem Zeitanteil der Teilchen in der mobilen Phase (Durchflusszeit).

Kapazitätsfaktoren sollten in günstigen Fällen im Bereich von 1 bis 5 liegen. Ist der Kapazitätsfaktor deutlich kleiner als 1, dann werden die Verbindungen zu schnell eluiert, da sich deren Retentionszeit von der Retentionszeit der mobilen Phase kaum unterscheidet. Liegt der Kapazitätsfaktor über 5, ergeben sich für die Praxis oft unerwünscht lange Retentionszeiten.

Der **Kapazitätsfaktor** k' ist ein Maß für die Wanderungsgeschwindigkeit bzw. für die Retention einer Substanz in einer Säule.

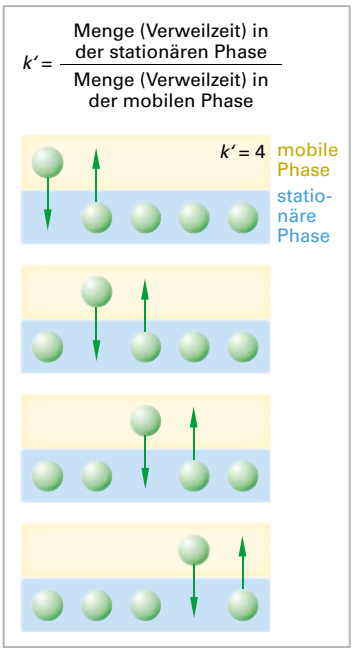

Bild 1: Modellvorstellung zum Kapazitätsfaktor

Um ein **Maß für die Trennung** von zwei Komponenten A und B zu finden, könnte man folgende Überlegungen anstellen: die Wanderungsgeschwindigkeiten der zwei Substanzen in der Säule werden umso unterschiedlicher, je verschiedener die Verteilungskoeffizienten sind. Besitzen beide den gleichen Verteilungskoeffizienten, so werden sich beide Komponenten gleich häufig in der stationären bzw. der mobilen Phase aufhalten, d. h. ihre Retentionszeiten wären gleich. Es erfolgt keine Trennung. Als Maß für die Trennwirkung kann man den Quotienten der Verteilungskoeffizienten zweier zu trennender Substanzen benutzen. Das Symbol für den **Trennfaktor** oder **Selektivitätsfaktor** ist α.

Die Verteilungskoeffizienten K_B und K_A sind schwer zugänglich. Dagegen können aber die Kapazitätsfaktoren $k'(A)$ und $k'(B)$ aus dem Chromatogramm berechnet werden. Diese sind wiederum proportional zu den Verteilungskoeffizienten. Deshalb gilt:

$$\alpha = \frac{k'(B)}{k'(A)}$$

α	$k'(A)$	$k'(B)$
1	1	1

Gl. 17.17

α gibt Auskunft über das Verhältnis der Nettoretentionszeiten zweier getrennter Substanzen A und B. Der Selektivitätsfaktor α von zwei Substanzen ist bei gleichbleibenden chromatografischen Bedingungen konstant.