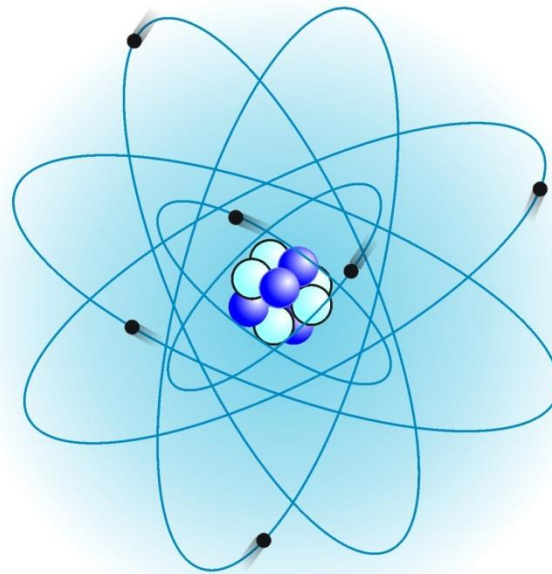




Einführung in die Chemie für Medizintechnik

Kapitel 1: Atombau

Vorlesung: Dr. Markus Kramer (Akad. ORat)
Praktikum: Dr. Jochen Neumaier



● Protonen
● Neutronen
• Elektronen

} Elementarteilchen

- **Positiver Atomkern** (Nukleus) der von **Elektronenhülle** umgeben ist.
- Atomkern besteht aus **Protonen** und **Neutronen** (=> Nukleonen = Kernteilchen)



Elementarteilchen	Elektron	Proton	Neutron
Symbol	e	p	n
Masse	$9,1094 \cdot 10^{-28} \text{ g}$	$1,66054 \cdot 10^{-24} \text{ g}$	$1,6749 \cdot 10^{-24} \text{ g}$
	$5,4859 \cdot 10^{-4} \text{ u}$	$1,007277 \text{ u}$	$1,008665 \text{ u}$
Ladung	$-e$	$+e$	0

Tabelle 2.1: Eigenschaften von Elektronen, Protonen und Neutronen

- **Elementarladung e** beträgt $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ (Coulomb)
- $1 \text{ u} = 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1 \text{ Da}$ (Dalton)



Atomkern

Ein **Atom** ist **neutral** ($n_{\text{Protonen}} = n_{\text{Elektronen}}$)
Ein **Ion** ist **geladen** ($n_{\text{Protonen}} \neq n_{\text{Elektronen}}$)

- Durchmesser $d \approx 10^{-15}$ m (1 femtometer)
- Protonen und Neutronen
- Positiv geladen
- **Hauptanteil an der Masse des Atoms**
- $n_{\text{Neutronen}} \geq n_{\text{Protonen}}$



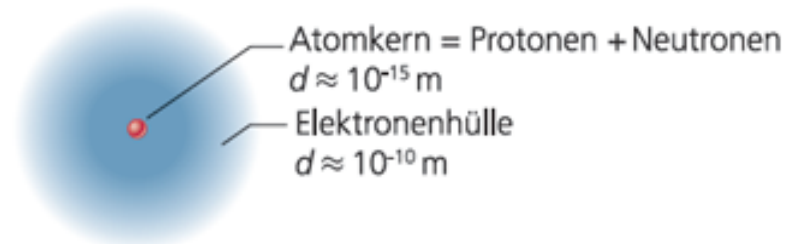
Atomkern

- Durchmesser $d \approx 10^{-15}$ m (1 femtometer)
- Protonen und Neutronen
- Positiv geladen
- **Hauptanteil an der Masse des Atoms**
- $n_{\text{Neutronen}} \geq n_{\text{Protonen}}$

Ein **Atom** ist **neutral** ($n_{\text{Protonen}} = n_{\text{Elektronen}}$)
Ein **Ion** ist **geladen** ($n_{\text{Protonen}} \neq n_{\text{Elektronen}}$)

Atomhülle

- Durchmesser $d \approx 10^{-10}$ m
- Aufenthaltsort der Elektronen
- Negativ geladen
- Kein signifikanter Anteil an der Masse des Atoms
- **Bestimmt chemische Eigenschaften des Atoms**





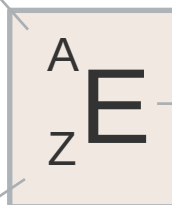
1. Atombau

1.2. Elemente und Isotopen

Das Elementsymbol

Massenzahl

Hydrogenium



Element
symbol

Ordnungszahl

Massenzahl

A :

Summe der Protonen und Neutronen

Ordnungszahl

Z :

Anzahl der Protonen

Elementsymbol

E :

Wird direkt bestimmt durch Z

Chemisches Element: Atome gleicher Ordnungszahl (Protonenzahl)

Isotope: Elemente mit gleichem Z, aber unterschiedlichem A

Haupt-		Nebengruppen										-gruppen												
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18							
1A																			8A					
1 H (K) 1.00794	2A																			2 He (L) 4.002602				
2 Li (L) 6.941	3 Be (L) 9.012182																		3 B (K) 10.811	4 C (L) 12.0107	5 N (L) 14.00674	6 O (L) 15.9994	7 F (L) 18.9984	8 Ne (L) 20.1797
3 Na (M) 22.98977	4 Mg (L) 24.305	3B	4B	5B	6B	7B	8B		1B		2B	3A Al (K) 26.98154	4A Si (L) 28.0855	5A P (L) 30.97376	6A S (L) 32.066	7A Cl (L) 35.4527	Ar (L) 39.948							
19 K (N) 39.0983	20 Ca (L) 40.078	21 Sc (L) 44.95591	22 Ti (L) 47.867	23 V (L) 50.9415	24 Cr (L) 51.9961	25 Mn (L) 54.93805	26 Fe (L) 55.845	27 Co (L) 58.9332	28 Ni (L) 58.6934	29 Cu (L) 63.546	30 Zn (L) 65.409	31 Ga (L) 69.723	32 Ge (L) 72.61	33 As (L) 74.9216	34 Se (L) 78.96	35 Br (L) 79.904	36 Kr (L) 83.8							
37 Rb (O) 85.4678	38 Sr (L) 87.62	39 Y (L) 88.90585	40 Zr (L) 91.224	41 Nb (L) 92.90638	42 Mo (L) 95.94	43 Tc (K) 98	44 Ru (L) 101.07	45 Rh (L) 102.9055	46 Pd (L) 106.42	47 Ag (L) 107.8682	48 Cd (L) 112.411	49 In (L) 114.818	50 Sn (L) 118.71	51 Sb (L) 121.76	52 Te (L) 127.6	53 I (L) 126.9045	54 Xe (L) 131.29							
55 Cs (P) 132.9055	56 Ba (L) 137.327	57 La (L) 138.9055	58 Hf (L) 178.49	59 Ta (L) 180.9479	60 W (L) 183.84	61 Re (L) 186.207	62 Os (L) 190.23	63 Ir (L) 192.217	64 Pt (L) 195.078	65 Au (L) 196.9666	66 Hg (L) 200.59	67 Tl (L) 204.3833	68 Pb (L) 207.2	69 Bi (L) 208.9804	70 Po (L) 209	71 At (L) 210	72 Rn (L) 222							
87 Fr (K) 223	88 Ra (L) 226	89 Ac (L) 227	90 Th (L) 232	91 Pa (L) 231	92 U (L) 238	93 Np (L) 237	94 Pu (L) 244	95 Am (L) 243	96 Cm (L) 247	97 Bk (L) 247	98 Cf (L) 251	99 Es (L) 252	100 Fm (L) 257	101 Md (L) 258	102 No (L) 259	103 Lr (L) 262	Uuo							
Lanthanoide		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu									
Actinoide		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr									

H

1.00794

Ordnungszahl
Elementsymbol
Atommasse

Metalle

Halbmetalle
(Metalloide)

Nichtmetalle

[Atommasse]

Element radioaktiv

bei Raumtemperatur
fest
flüssig
gasförmig

Schwerstes stabiles Isotop: 209Bi

Schwerstes stabiles
Isotop: ²⁰⁸Pb

Schwerstes Element: 118 Og
Organesson t(1/2) = 0.9 ms

Stand 2020:
118 Elemente



Isotope

- Atome mit gleicher Ordnungs-/Kernladungszahl **Z**, aber unterschiedlicher Anzahl an Neutronen
- Unterschiedliche Namen nur für Isotope des Wasserstoffatoms

Symbol	${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{H} = \text{D}$	${}^3_1\text{H} = \text{T}$
Name	Protium	Deuterium	Tritium
Natürliche Häufigkeit	99,99 Prozent	0,01 Prozent	Spuren

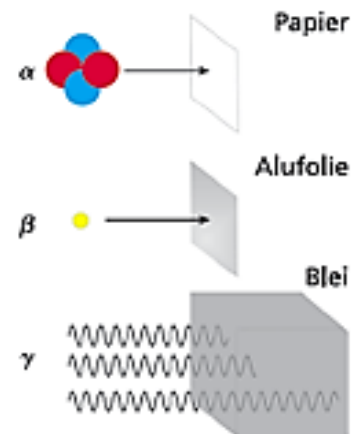
- Medizinische Relevanz einiger Isotope durch deren radioaktiven Zerfall
- Ursache für Radioaktivität: Verhältnis Protonen zu Neutronen
- Alle Isotope der schweren Elemente ab Po und Tc sind radioaktiv

Radioaktive Strahlung

Strahlung	Zerfallsvorgang	Veränderte Eigenschaften des neu entstandenen Kerns	
		Ordnungszahl	Massenzahl
α	Abspaltung von Heliumkernen ${}^4_2\text{He} = 2 {}^1_1\text{p} + 2 {}^1_0\text{n}$	-2	-4
β^-	Umwandlung eines Neutrons in ein Proton unter Aussendung eines Elektrons: ${}^1_0\text{n} \rightarrow {}^1_1\text{p} + {}^0_{-1}\text{e}$	+1	± 0
β^+	Umwandlung eines Protons in ein Neutron unter Aussendung eines Positrons: ${}^1_1\text{p} \rightarrow {}^1_0\text{n} + {}^0_{+1}\text{e}$	-1	± 0
γ	Abstrahlung von Energie (= Photonen)	± 0	± 0

Reichweite

	Luft	Gewebe
α -Strahlung:	cm	μm
β -Strahlung	cm-m	cm
γ -Strahlung	km	-



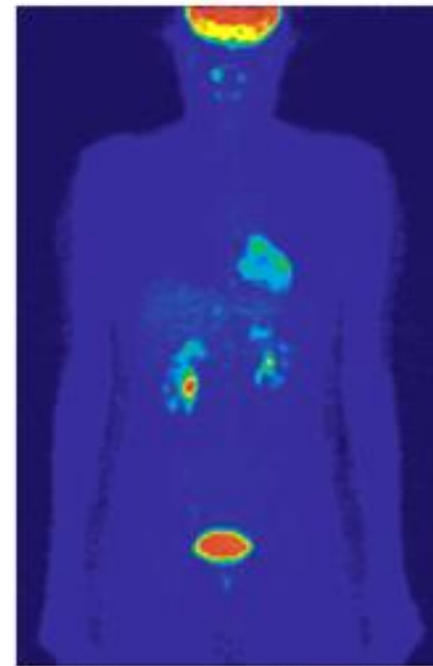
Radioaktivität – Anwendung in der Medizintechnik



Nachweis von Knochen-
tumoren durch Szinti-
graphie



Szintigraph



Typische Verteilung von ^{18}F -FDG
im Körper (PET-Aufnahme)

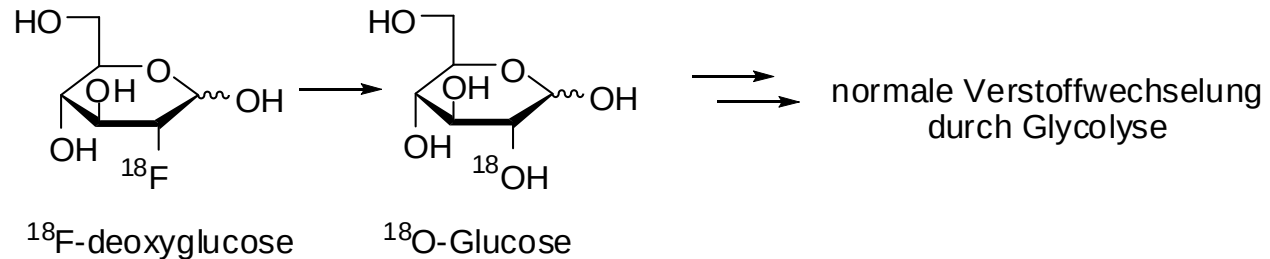
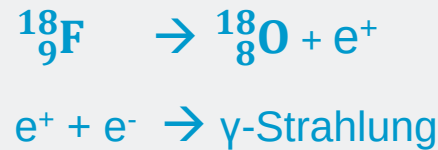


1. Atombau

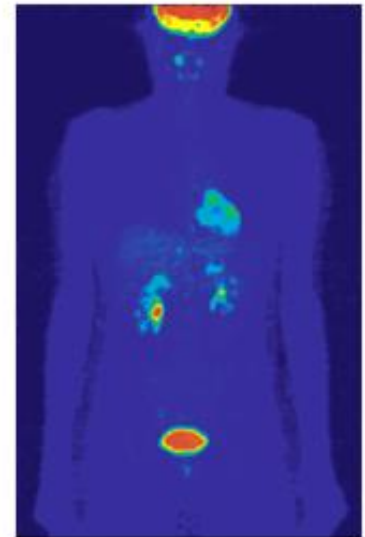
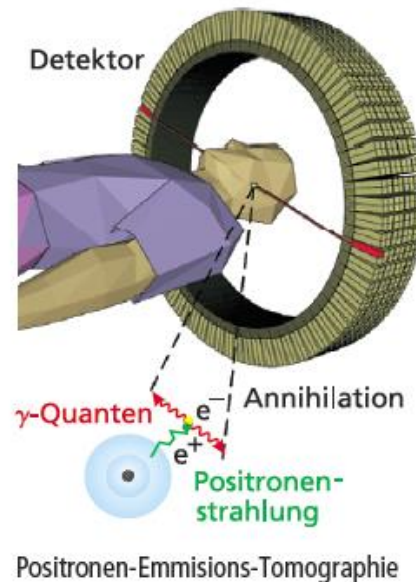
1.2. Elemente und Isotopen

Radiopharmaka in der Diagnostik (PET: Positron-Emissions-Tomographie)

→ ^{18}F ist β^+ -Strahler (Umwandlung Proton in Neutron + Positron e^+)



-gruppen				
	15	16	17	18
				8A 2 He 4.002602
	5A	6A	7A	
	7 N 14.00674	8 O 15.9994	9 F 18.9984	10 Ne 20.1797
	15 P 30.97376	16 S 32.066	17 Cl 35.4527	18 Ar 39.948
	33	34	35	36





Masse der Nukleonen:

Name	Ladung ^a	Absolute Masse	Masse in u ^b
Proton	+1	$1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$	1,0073
Neutron	0	$1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$	1,0087
Elektron	-1	$9,10 \cdot 10^{-28} \text{ g}$	0,0005

^a angegeben in Einheiten der Elementarladung $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb}$

^b u = atomare Masseneinheit (► Kapitel 1.4)

Tabelle 1.1: Vergleich der Eigenschaften verschiedener Elementarteilchen

- Angabe der relativen Atommasse in **u** (atomare Masseneinheit)
- Masse $^{12}_6\text{C} = 12,000 \text{ u}$ (per Definition) → $1\text{u} = 1,66053886 \cdot 10^{-24} \text{ g}$
- Masse $^1_1\text{H} \approx 1\text{u}$ (exakt: 1,0078 u)
- Masse $^{23}_{11}\text{Na} \approx 23\text{u}$



1. Atombau

1.3. Atommasse und Stoffmenge

Massendefekt

- Masse eines Atoms entspricht nicht genau der Summe der Massen aller Teilchen, sondern es ist geringer
- Masse kann in Energie umgewandelt werden: $E = m \cdot c^2$
- Massendefekt identisch mit Kernbindungsenergie der Nukleonen (starke Wechselwirkung im Kern)
- Je höher der Massendefekt (Kernbindungsenergie pro Nukleon), umso stabiler ist der Atomkern: Maximum bei ${}^{56}_{26}\text{Fe}$

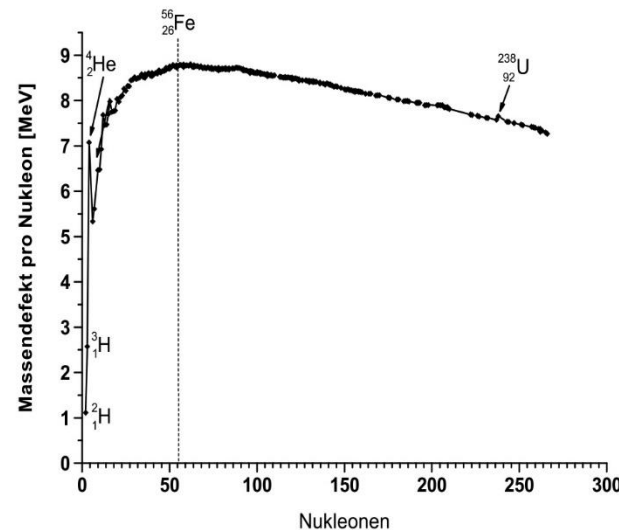


Abbildung 2.2: Auftragung des Massendefektes pro Nukleon



Durchschnittliche Atommasse

- Elemente kommen in der Natur als Isotopengemische vor
- Die Häufigkeit wird bei der Berechnung der durchschnittlichen Atommasse (= Atomgewicht) berücksichtigt
- Relative Atommasse: dimensionslos; Zahlenwert der in u angegebenen Atommasse
- Beispiel Kohlenstoff:

C-12 : 98,93 %

C-13 : 1,07 %

$$\rightarrow 0,9893 \cdot 12 + 0,0107 \cdot 13 = 12,0107$$



Die Stoffmenge n

- Für die Chemie ist die Anzahl der Moleküle für eine Reaktion entscheidend – nicht deren Masse!
- Stoffmenge n = Anzahl der Moleküle in einer bestimmten Portion
- Einheit der Stoffmenge: Mol

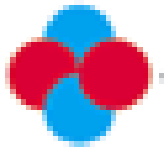
1 Mol = Stoffportion in g, die $6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen enthält

- $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ = Avogadro-Zahl N_A
- Definition: N_A = Anzahl der Atome in exakt 12,000 g des Kohlenstoffisotops $^{12}_6\text{C}$

$$\text{Masse eines } ^{12}_6\text{C} - \text{Atoms} \longrightarrow \frac{12,000 \text{ g}}{19,92 \cdot 10^{-24} \text{ g/Teilchen}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen}$$

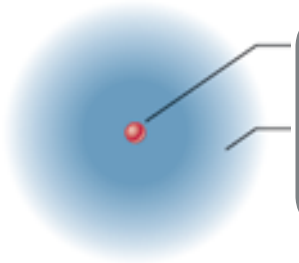


Die relative Atommasse eines Atoms/Moleküls in Gramm (g) entspricht der Stoffmenge, die genau 1 Mol ($6,022 \cdot 10^{23}$) Teilchen enthält



Atomkern

- Isotopenchemie
- Radioaktive Zerfallsprozesse
- Kernfusion



Elektronenhülle

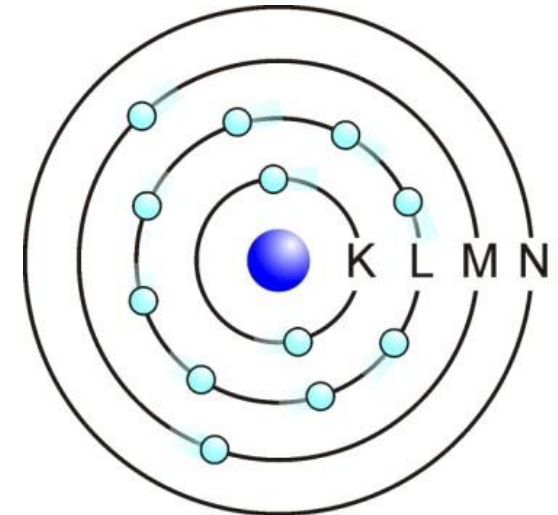
- Chemische Eigenschaften
- Chemische Bindung
- Reaktivität



1. Atombau

1.4. Elektronenhülle

- Bohrsches Atommodell
 - Elektronen in einem Atom besitzen nicht alle die gleiche Energie
 - Elektronen auf unterschiedliche Energieniveaus (Schalen)

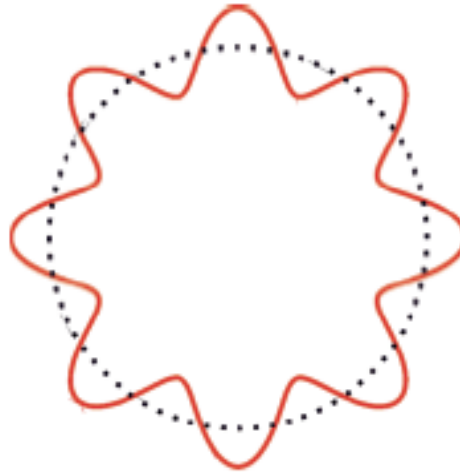


Schale	Hauptquantenzahl n	maximal mögliche Elektronenzahl
K	1	2
L	2	8
M	3	18
N	4	32
...	...	...



- Quantenmechanik – Erwin Schrödinger und Werner Heisenberg (1920iger)

Elektron als
stehende Welle:



- Elektronen haben Wellen- und Teilchencharakter
- Elektronen liegen auf diskreten Energieniveaus
- Beschreibung dieser durch Schrödinger-Gleichung
- Lösung der Schrödinger-Gleichung ergibt

Aufenthaltswahrscheinlichkeiten = Orbitale (Wellenfunktionen)



- **Klassifizierung der Orbitale durch Quantenzahlen**

→ (1) Hauptquantenzahl **n** (Hauptenergieniveau, Schale K, L, M, N)

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

maximale Anzahl von Elektronen: $2n^2$

→ (2) Nebenquantenzahl **l** (räumliche Gestalt, Bahndrehimpuls)

$$l = 0, 1, \dots, (n-1)$$

s, p, d, f - Orbitale

→ (3) Magnetquantenzahl **m** (Orientierung des Orbitals im Raum,

z. B. p_x, p_y, p_z)

$$m = -l, -(l+1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$$

$(2l+1)$ Orbitale

→ (4) Spinquantenzahl **s** (Spin des Elektrons)

$$s = +1/2 \text{ oder } -1/2$$



1. Atombau

1.4. Elektronenhülle

→ $l=0$ bis $(n-1)$

→ $m = -l$ bis $+l$

n	Mögliche Werte für l	Bezeichnung der Unterschale	Mögliche Werte von m	Anzahl Orbitale in Unterschale	Gesamtzahl Orbitale in Schale
1	0	$1s$	0	1	1
2	0	$2s$	0	1	4
	1	$2p$	-1, 0, 1	3	
3	0	$3s$	0	1	9
	1	$3p$	-1, 0, 1	3	
	2	$3d$	-2, -1, 0, 1, 2	5	
4	0	$4s$	0	1	16
	1	$4p$	-1, 0, 1	3	
	2	$4d$	-2, -1, 0, 1, 2	5	
	3	$4f$	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7	

Tabelle 2.3: Beziehung zwischen den Quantenzahlen n , l und m



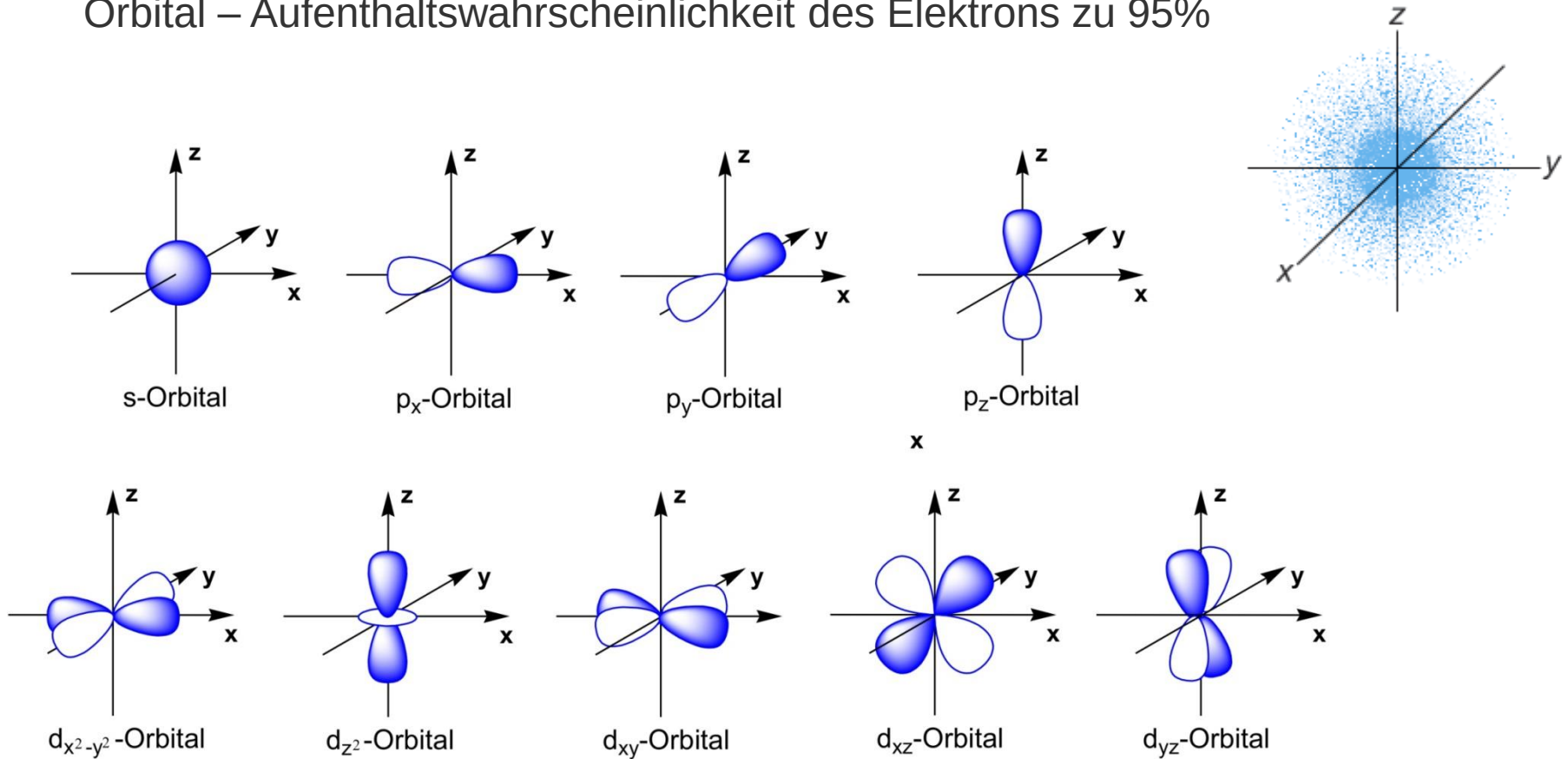
- Jedes Orbital wird durch die Quantenzahlen n , l , m identifiziert
- Jedes Elektron wird durch die Quantenzahlen n , l , m , s identifiziert
- **Pauli-Prinzip:** zwei Elektronen in einem Atom dürfen **nicht** in allen vier Quantenzahlen übereinstimmen

Hauptquantenzahl	Orbitale pro Unterschale ($2l + 1$)	Elektronen pro Unterschale $2(2l + 1)$	Elektronen pro Schale ($2n^2$)
1	1	2	2
2	1	2	8
	3	6	
3	1	2	18
	3	6	
	5	10	
4	1	2	32
	3	6	
	5	10	
	7	14	

Tabelle 2.4: Maximale Anzahl der Elektronen in Abhängigkeit der Unterschalen



Orbital – Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zu 95%





1. Atombau

1.4. Elektronenhülle

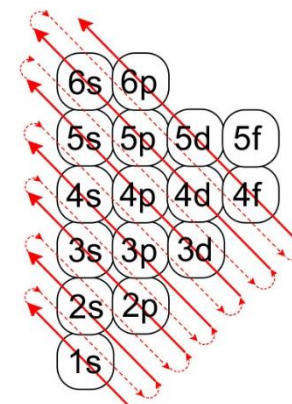
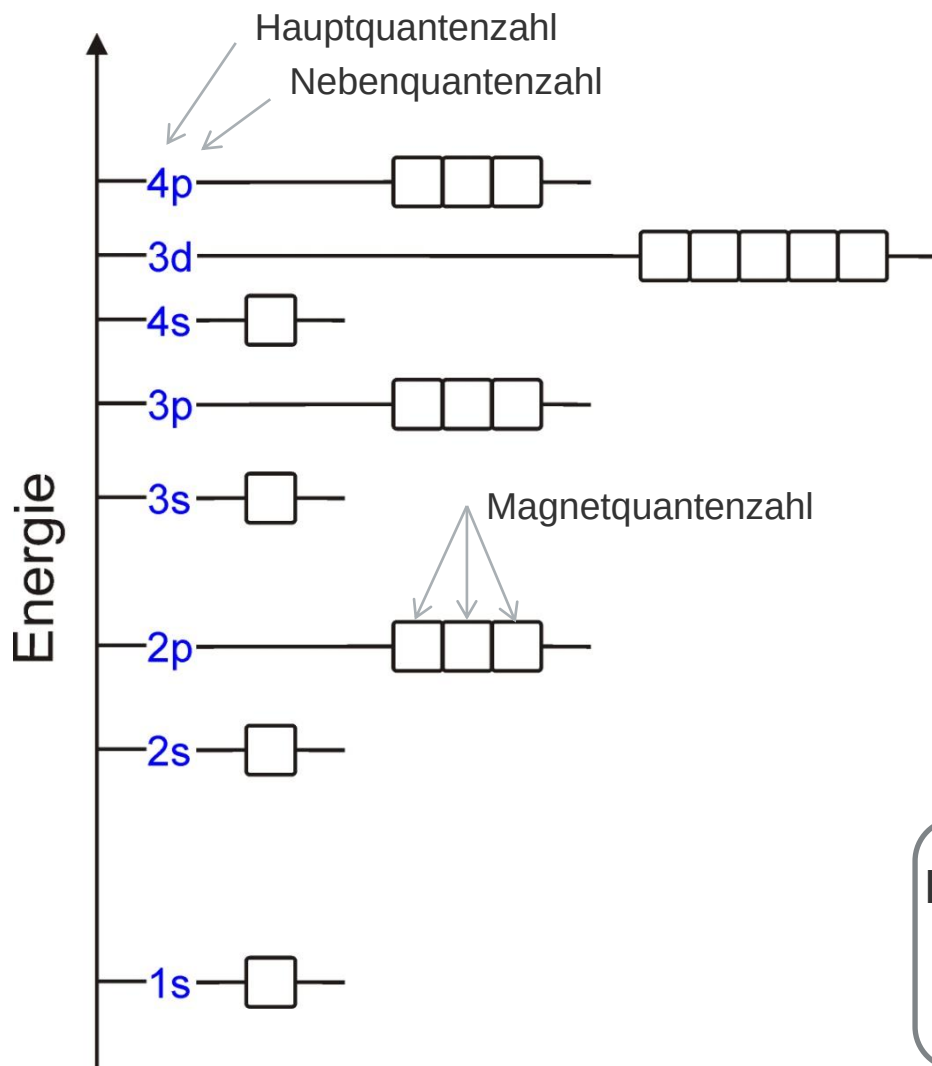
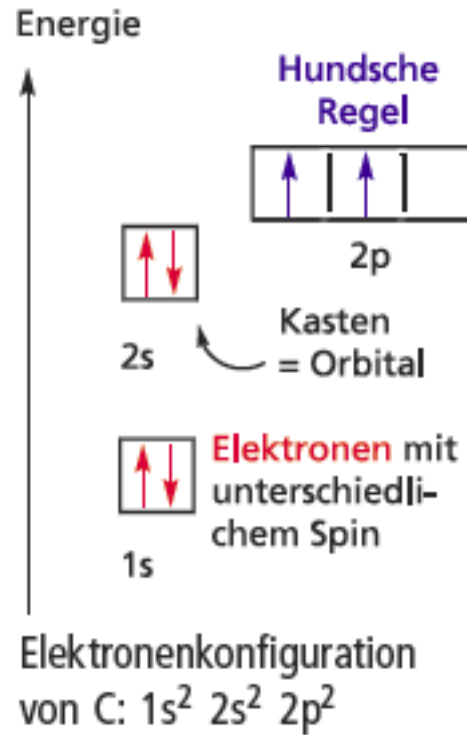
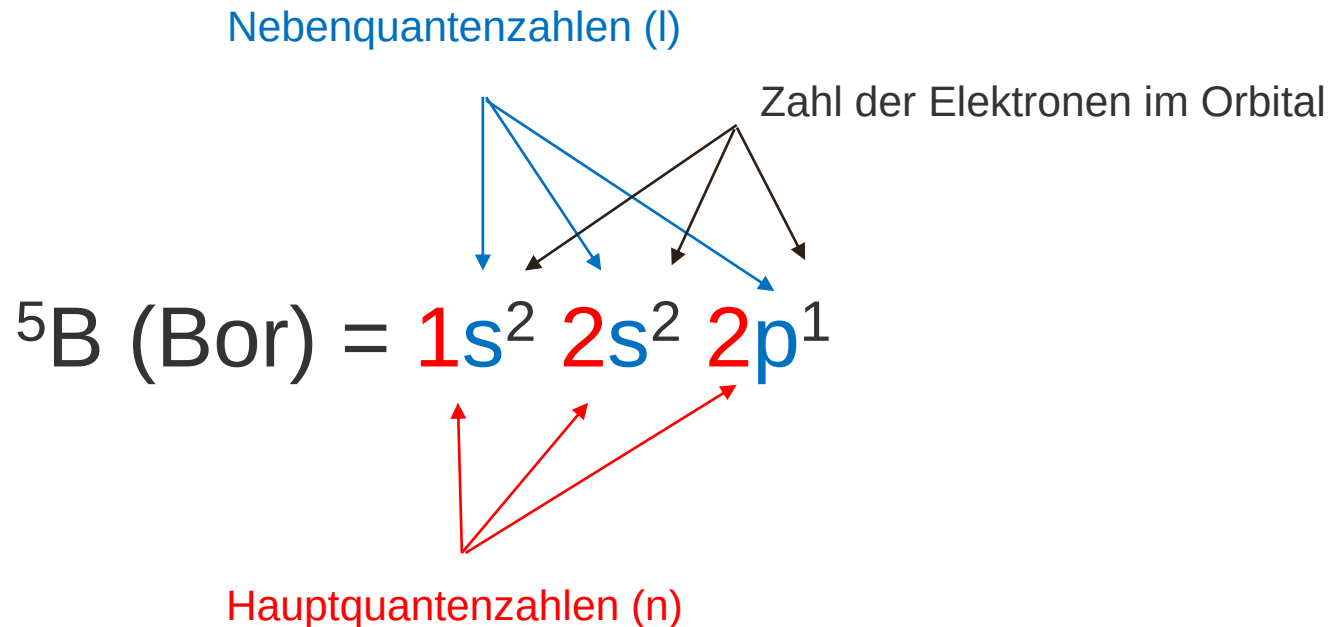


Abbildung 2.7: Merkschema zur energetischen Abfolge der Orbitale

Die Orbitale werden, entsprechend ihres Energiegehalts von unten nach oben besetzt



Hundsche Regel: Bei entarteten (energiegleichen) Orbitalen werden zunächst alle Orbitale einfach besetzt



- Elektronen auf der äußersten Schale = Valenzelektronen: wichtig für die Reaktivität

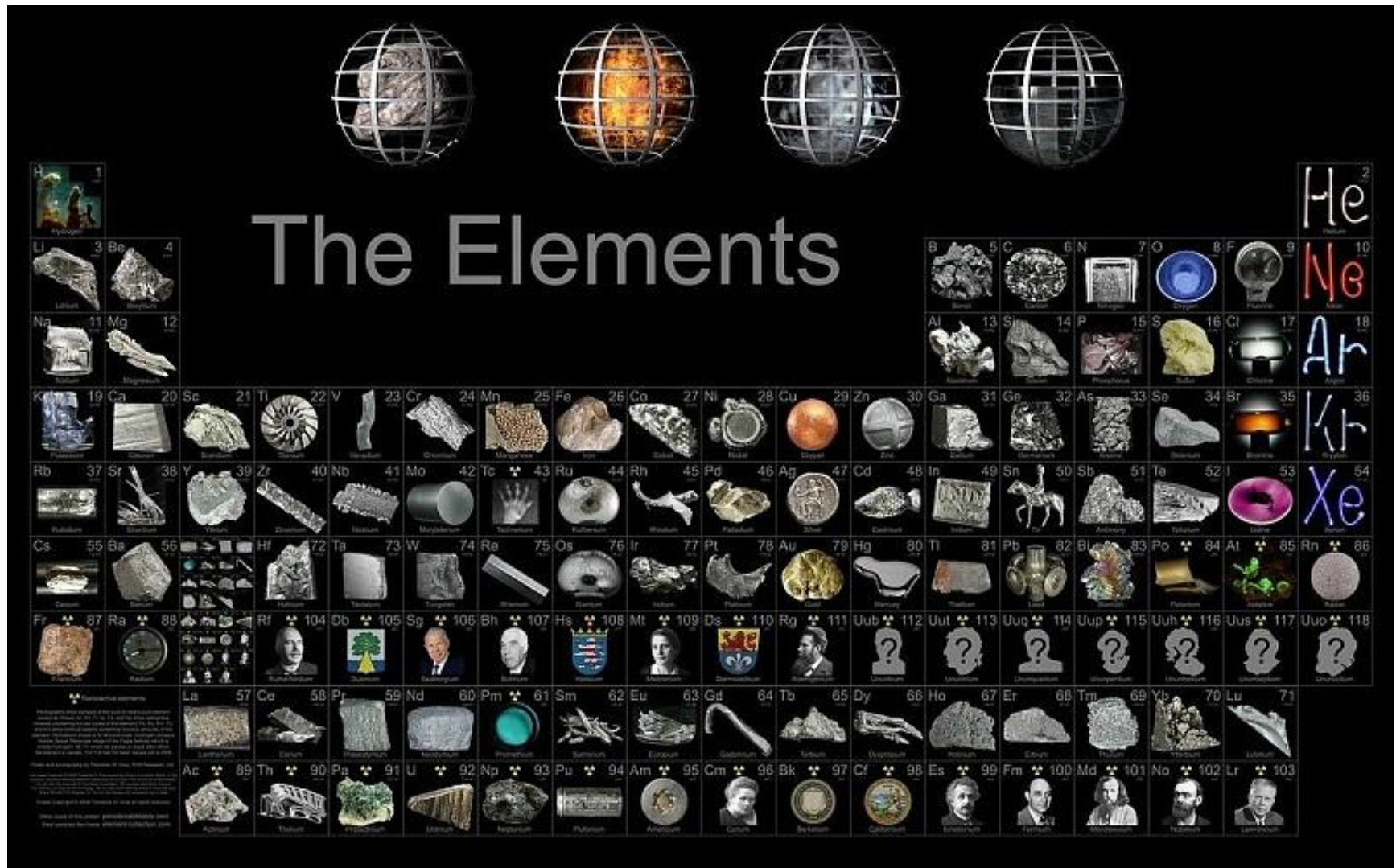


$${}^6\text{C} = 1s^2 2s^2 2p^2 = [\text{He}] 2s^2 2p^2$$

$${}^{15}\text{P} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 = [\text{Ne}] 3s^2 3p^3$$

$${}^{37}\text{Rb} = [\text{Kr}] 5s^1$$

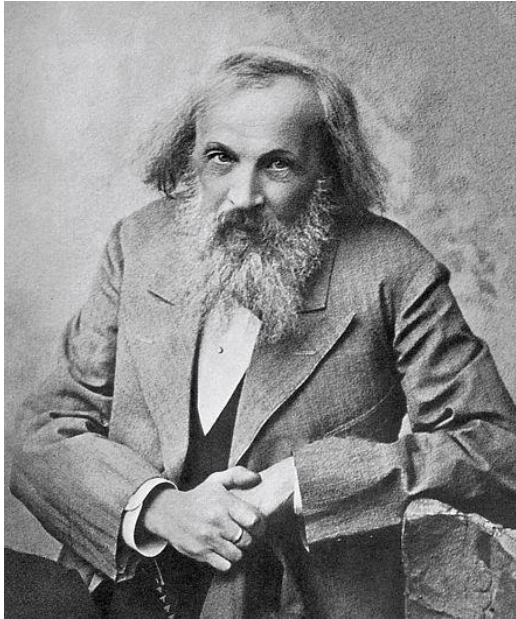
$${}^{82}\text{Pb} = [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$$



Quelle: hdbilder.eu



Periodensystem: * 1869



Dmitri Mendelejew



Lothar Meyer



Periodisch wiederkehrende Eigenschaften...

Ordnungs- zahl	1	2	3	4	9	10	11	12	17	18	19	20
Symbol	H	He	Li	Be	F	Ne	Na	Mg	Cl	Ar	K	Ca
	nicht- reaktives Gas	weiches, reaktives Metall			nicht- reaktives Gas	weiches, reaktives Metall			nicht- reaktives Gas	weiches, reaktives Metall		

Abbildung 1.6: Mit steigender Ordnungszahl findet man in periodischen Wiederholungen Elemente mit ähnlichen chemischen Eigenschaften. Ursache sind analoge Elektronenkonfigurationen auf der äußeren Schale dieser Elemente.

Aus: Brown, T.L., LeMay, H.E. & Bursten, E.B. (2007)



1. Atombau

1.5. Periodensystem

Perioden

Haupt-		Nebengruppen										-gruppen					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1A																	8A
1 (K) 1 H 1,00794																	2 He 4,002602
2 (L) 3 Li 6,941	4 Be 9,012182											5 B 10,811	6 C 12,0107	7 N 14,00674	8 O 15,9994	9 F 18,9984	10 Ne 20,1797
3 (M) 11 Na 22,98977	12 Mg 24,305	3B	4B	5B	6B	7B		8B		1B	2B	13 Al 26,98154	14 Si 28,0855	15 P 30,97376	16 S 32,066	17 Cl 35,4527	18 Ar 39,948
4 (N) 19 K 39,0983	20 Ca 40,078	21 Sc 44,95591	22 Ti 47,867	23 V 50,9415	24 Cr 51,9961	25 Mn 54,93805	26 Fe 55,845	27 Co 58,9332	28 Ni 58,6934	29 Cu 63,546	30 Zn 65,409	31 Ga 69,723	32 Ge 72,61	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,8
5 (O) 37 Rb 85,4678	38 Sr 87,62	39 Y 88,90585	40 Zr 91,224	41 Nb 92,90638	42 Mo 95,94	43 Tc [98]	44 Ru 101,07	45 Rh 102,9055	46 Pd 106,42	47 Ag 107,8682	48 Cd 112,411	49 In 114,818	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,6	53 I 126,9045	54 Xe 131,29
6 (P) 55 Cs 132,9055	56 Ba 137,327	57 La 138,9055	72 Hf 178,49	73 Ta 180,9479	74 W 183,84	75 Re 186,207	76 Os 190,23	77 Ir 192,217	78 Pt 195,078	79 Au 196,9666	80 Hg 200,59	81 Tl 204,3833	82 Pb 207,2	83 Bi 208,9804	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]
7 (Q) 87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [263]	107 Bh [264]	108 Hs [265]	109 Mt [266]	110 Ds [269]	111 Rg [272]	112 Uub [277]	113 Uut [287]	114 Uuq [289]	115 Uup [288]	116 Uuh [292]	117 Uus [292]	118 Uuo [292]
Lanthanoide			58 Ce 140,116	59 Pr 140,9077	60 Nd 144,24	61 Pm [145]	62 Sm 150,36	63 Eu 151,964	64 Gd 157,25	65 Tb 158,9253	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9303	68 Er 167,26	69 Tm 168,9342	70 Yb 173,04	71 Lu 174,967	
Actinoide			90 Th [232]	91 Pa [231]	92 U [238]	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]	

1 H 1,00794

Ordnungszahl
Elementsymbol
Atommasse



Metalle



Halbmetalle
(Metalloide)



Nichtmetalle

[Atommasse] Element radioaktiv

Elementsymbol
Elementsymbol
Elementsymbol

bei Raumtemperatur
fest
flüssig
gasförmig



1. Atombau

1.5. Periodensystem

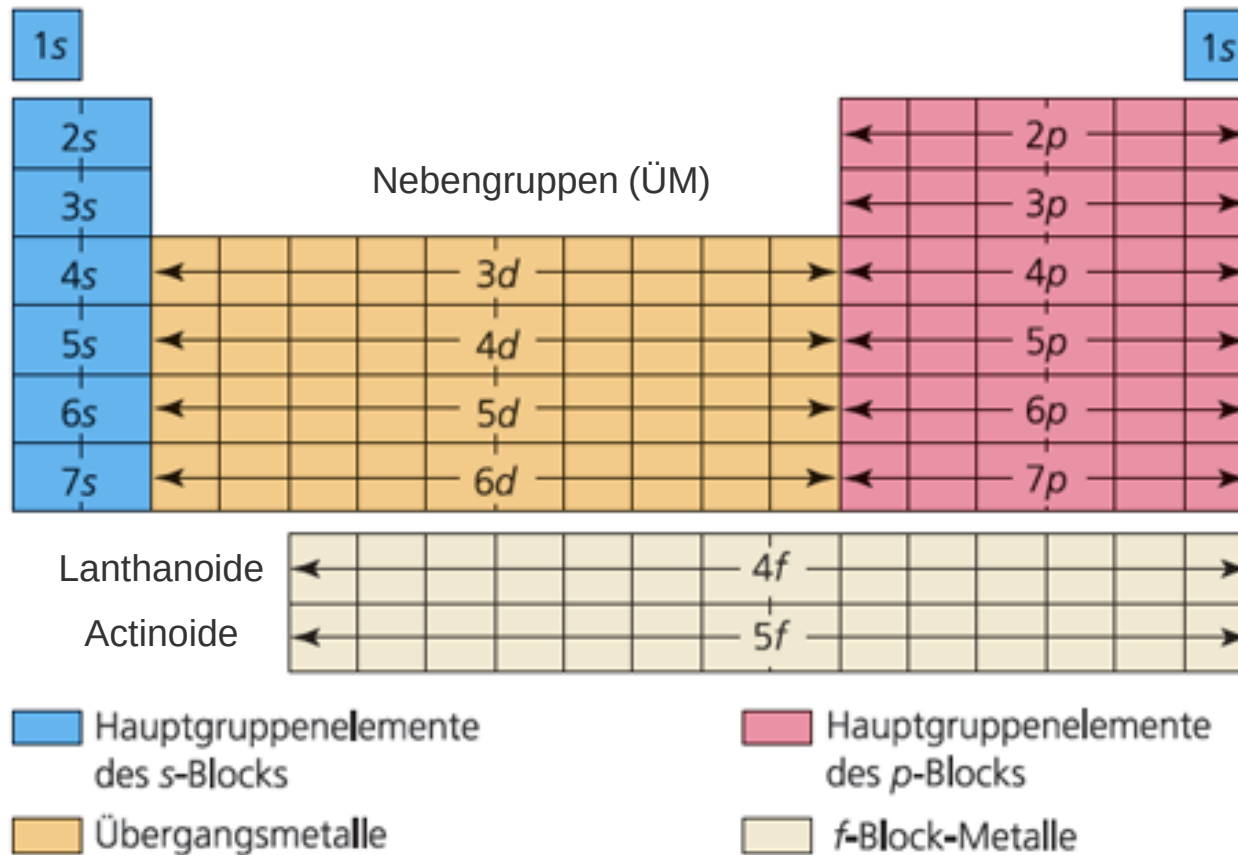


Abbildung 1.8: Darstellung des Periodensystems, die angibt, welche Orbitale bei den einzelnen Elementen innerhalb einer Periode jeweils mit Elektronen besetzt werden.



1. Atombau

1.5. Periodensystem

1A 1																	8A 18						
1 H	2A 2																	2 He					
3 Li	4 Be																	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8 9 10			1B 11	2B 12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar						
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						
55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn						

Abbildung 1.9: Biologisch essenzielle Elemente. Von den 110 bekannten Elementen spielen nur etwa 20 für Lebewesen eine Rolle. Nach ihrem mengenmäßigen Vorkommen unterscheidet man Grundelemente (gelb), Mengenelemente (blau) und Spurenelemente (grün).



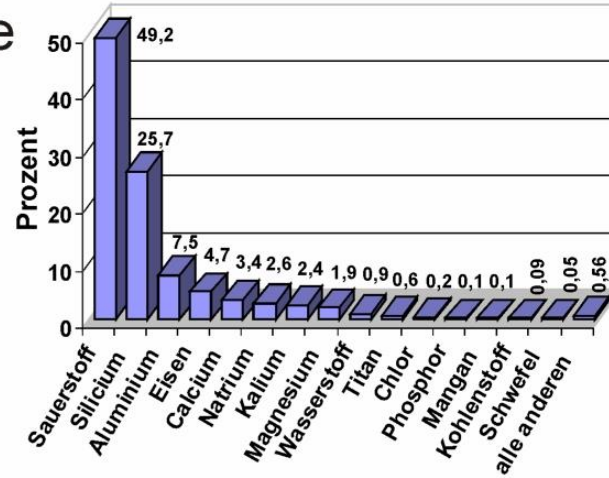
1. Atombau

1.5. Periodensystem

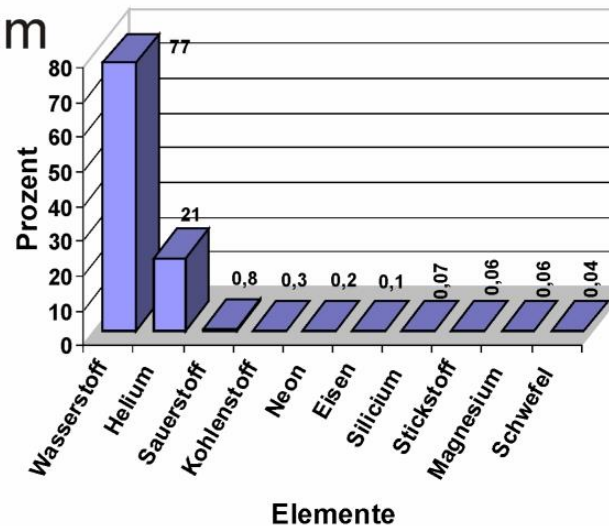
Elementhäufigkeit



Erdkruste



Universum





Trends im Periodensystem:

- Atomradius

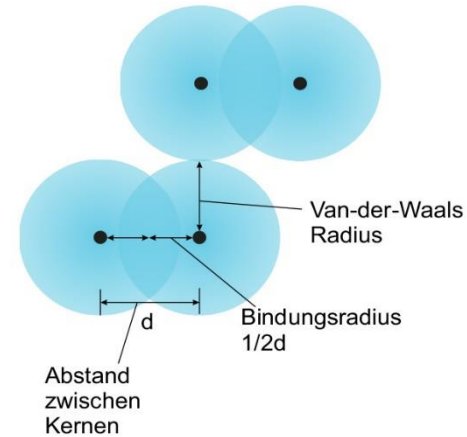


Abbildung 2.10: Bindungsradius und Van-der-Waals-Radius

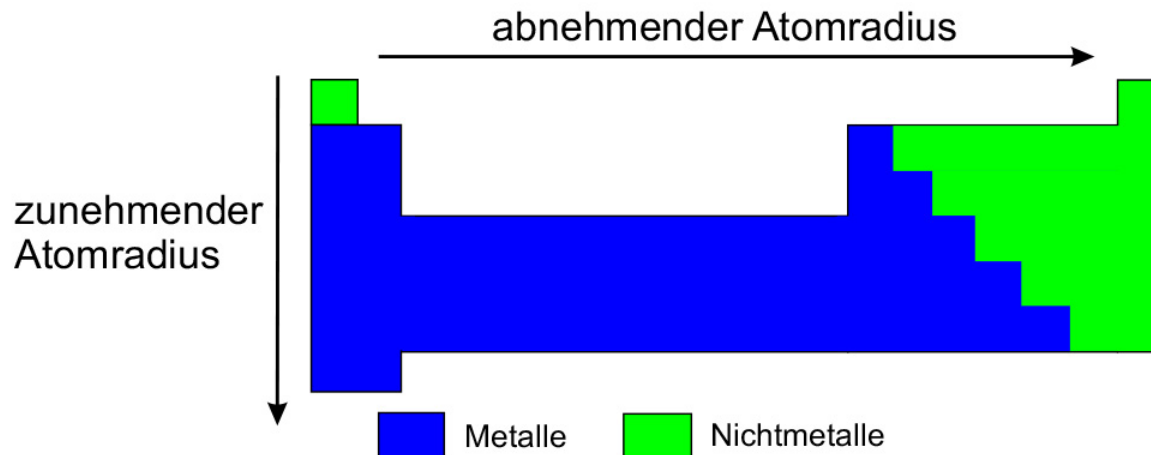


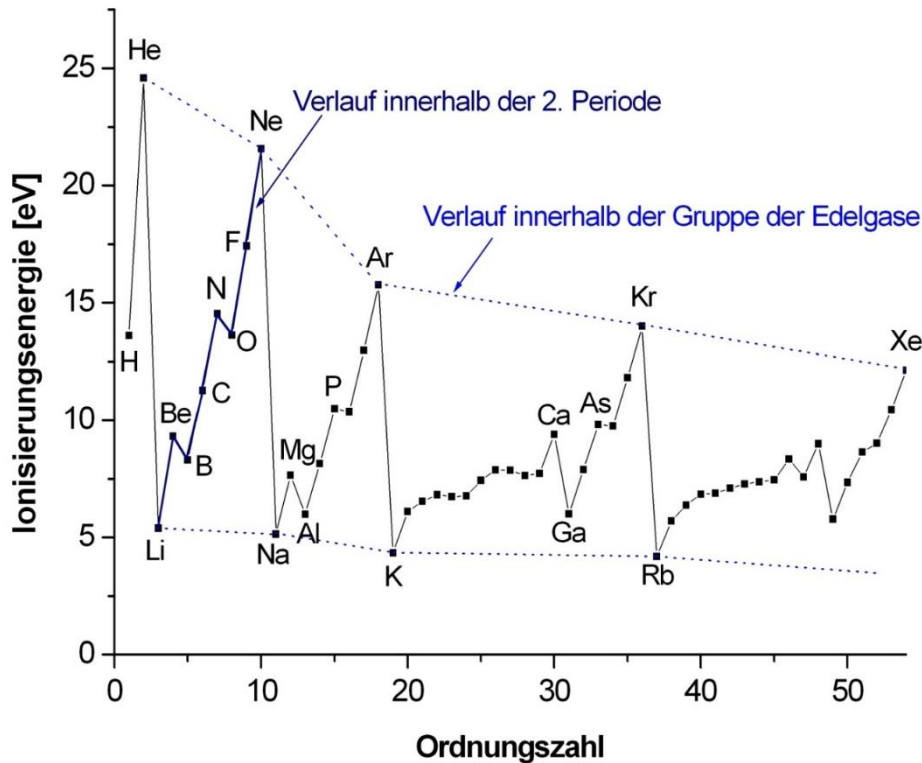
Abbildung 2.11: Tendenzen in der Änderung der Atomradien im Periodensystem



1. Atombau

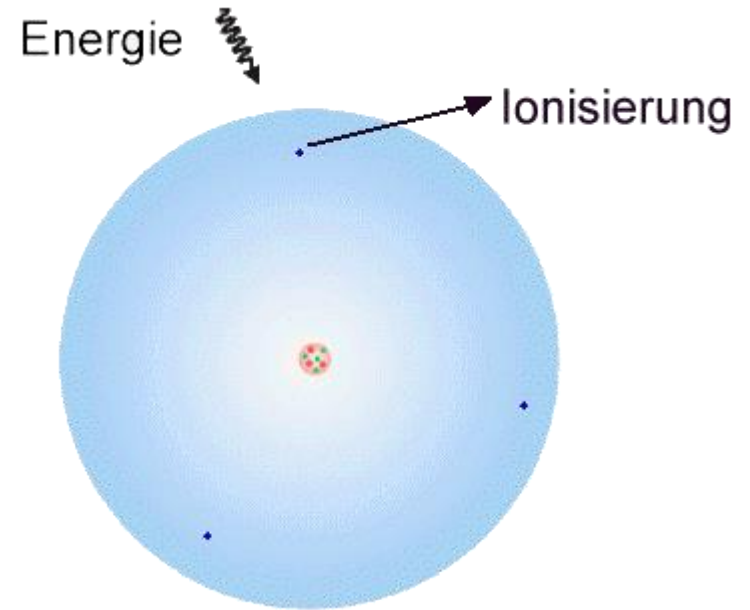
1.5. Periodensystem

- Ionisierungsenergien in Abhängigkeit der Ordnungszahl für die Elemente H bis Xe



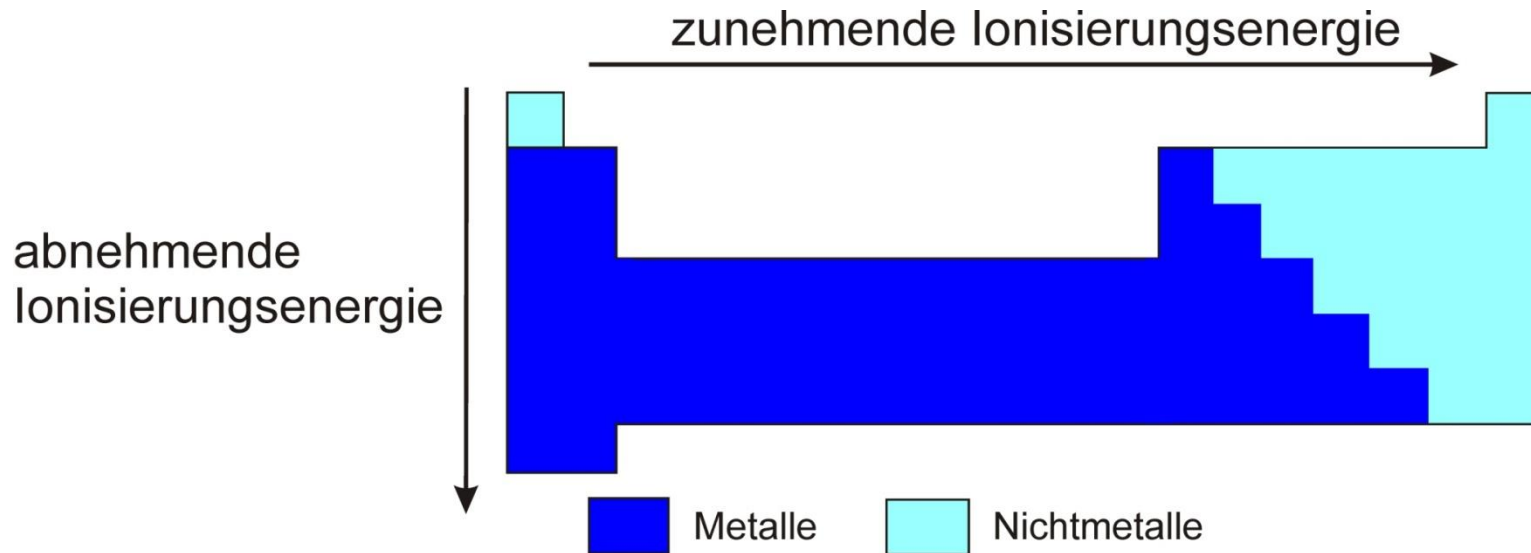
Ionisierungsenergie:

Energie, um ein Elektron aus einem Atom zu entfernen



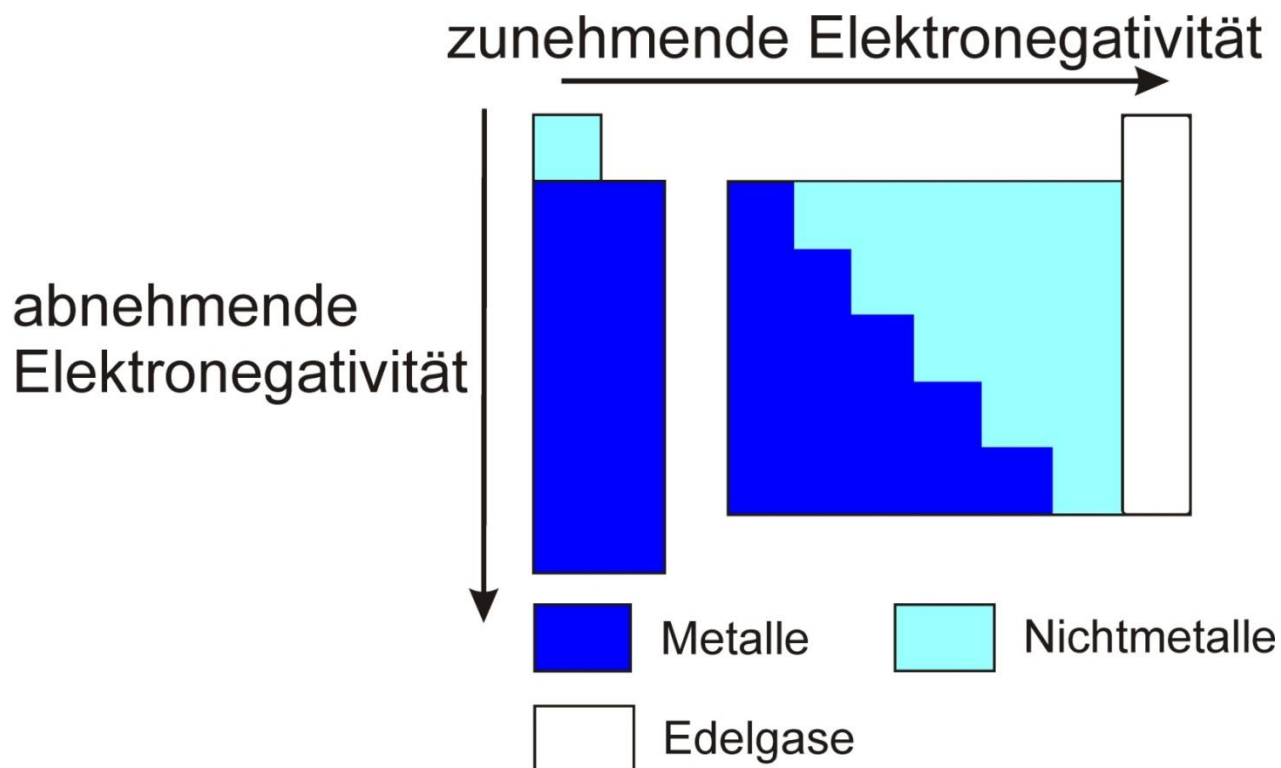


- Tendenzen der Ionisierungsenergien im Periodensystem





Die **Elektronegativität** ist ein empirisches Maß für das Bestreben eines Elementes, Elektronen an sich zu binden

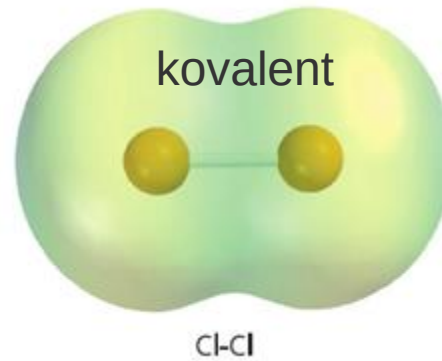




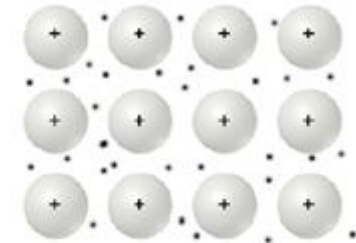
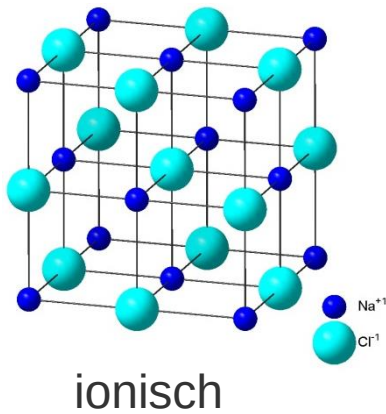
Einführung in die Chemie für Medizintechnik

Kapitel 2: Chemische Bindung

Vorlesung: Dr. Markus Kramer (Akad. ORat)
Praktikum: Dr. Jochen Neumaier



Die chemische Bindung





Inhalt

- 2.1. Oktettregel und Bindungsarten**
- 2.2. Ionische Bindung**
- 2.3. Metallische Bindung**
- 2.4. Kovalente Bindung**



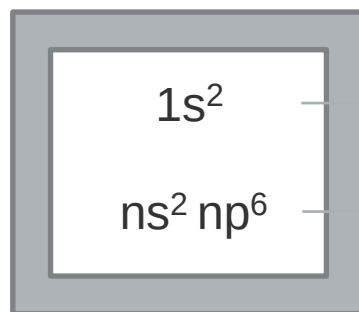
2. Chemische Bindung

2.1. Oktettregel und Bindungsarten

Die Oktettregel

Die Atome der Hauptgruppenelemente (außer den Edelgasen) sind bestrebt, durch Ausbildung von chemischen Bindungen mit anderen Atomen formal über acht (für Wasserstoff: zwei) Außenelektronen zu verfügen

- Oktettregel gilt streng genommen **nur für Elemente der 2. Periode**
- Aufweitung der Oktettregel ist für Nebengruppenmetalle und Hauptgruppenelemente ab der 3. Periode möglich (Edelgasregel, 18-Elektronenregel)
- **Triebkraft:** besonders stabile **Edelgaskonfiguration** (8 Außenelektronen)



Edelgaskonfiguration (He) für Wasserstoff

Edelgaskonfiguration für Elemente ab Periode 2



2. Chemische Bindung

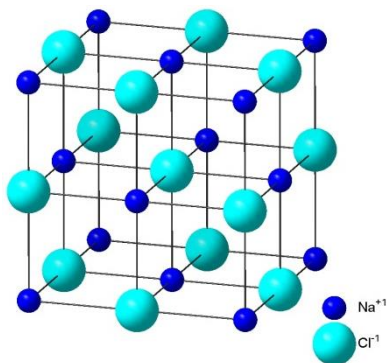
2.1. Oktettregel und Bindungsarten

Moleküle

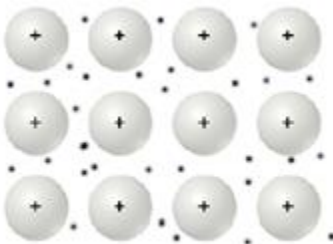
sind definierte Teilchen, die aus mindestens zwei Atomen bestehen die durch eine chemische Bindung miteinander verknüpft sind

→ Bis auf die Edelgase kommen alle Elemente nicht *atomar* vor, sondern in Form von Molekülen

Aufnahmen / Abgabe von Elektronen

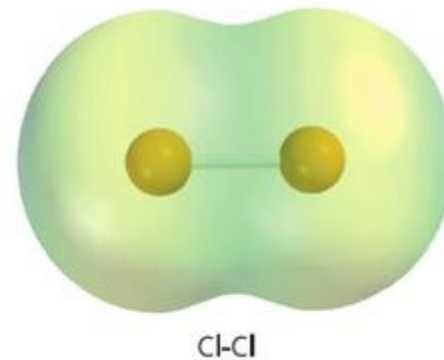


Ionische Bindung



Metallische Bindung

Atome nutzen
Bindungselektronen gemeinsam



Kovalente Bindung



2. Chemische Bindung

2.1. Oktettregel und Bindungsarten

1A 1	2A 2											3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18
1 H	2 He											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 Li	4 Be	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8 9 10		1B 11	2B 12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112	113	114	115	116			

Elektronegativität steigt (Red arrow pointing up and right)

Elektronegativität fällt (Blue arrow pointing down and left)

Ionen-Bindung (Green text, black arrow pointing from top-left to top-right)

Metall-Bindung (Blue text, black arrow pointing from top-left to bottom-left)

kovalente Bindung (Red text, black arrow pointing from top-right to bottom-right)

2. Chemische Bindung

2.2. Ionische Bindung

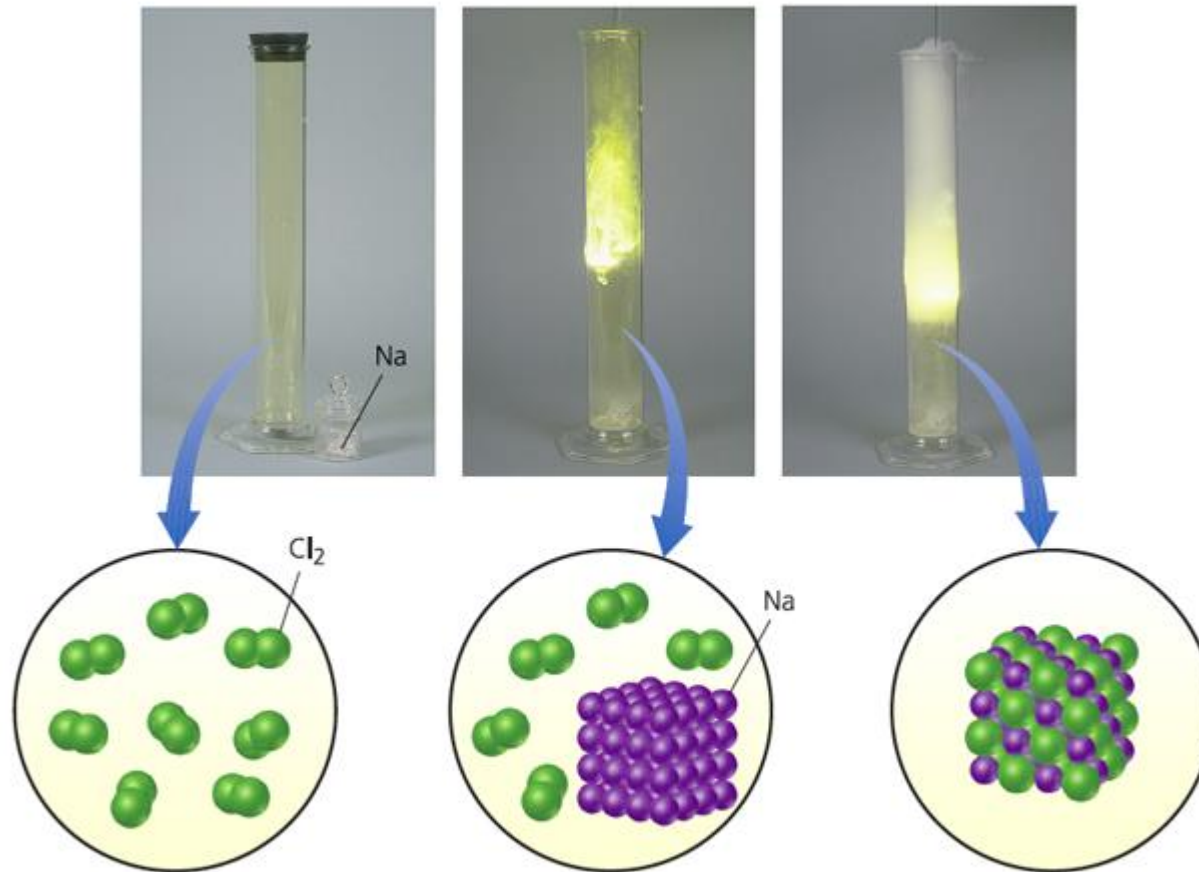
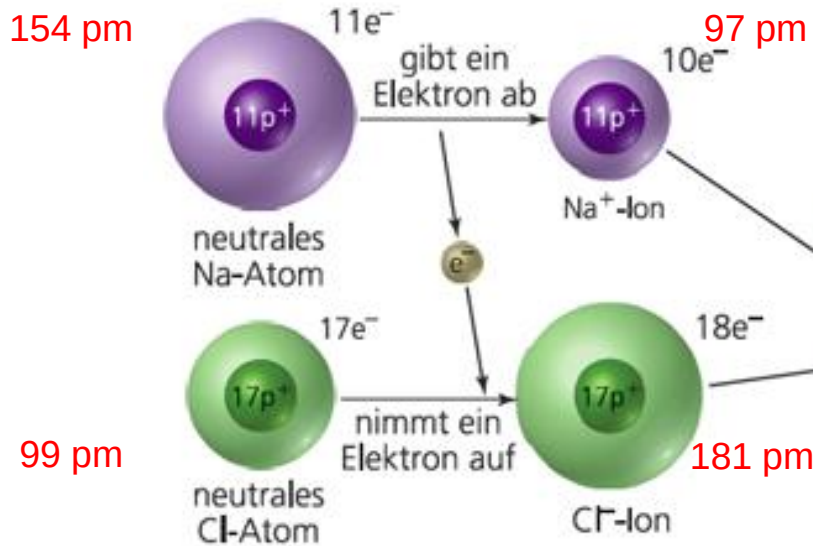


Abbildung 2.2: Chemische Reaktionen führen zu neuen Stoffen. Bei der Reaktion von elementarem Chlor (giftiges, grünes Gas) mit Natrium (glänzendes, weiches Metall) entsteht Kochsalz (weißer Feststoff), ein aus Na^+ - und Cl^- -Ionen aufgebauter Salzkristall.
Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

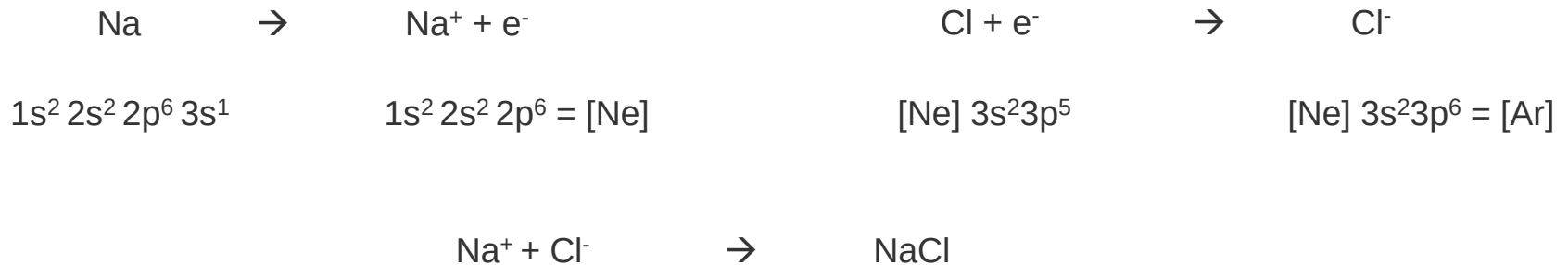
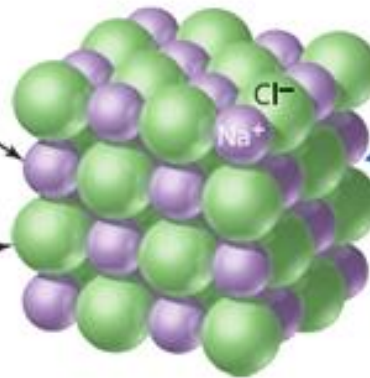
2. Chemische Bindung

2.2. Ionische Bindung

Reaktion von Natrium mit Cl_2



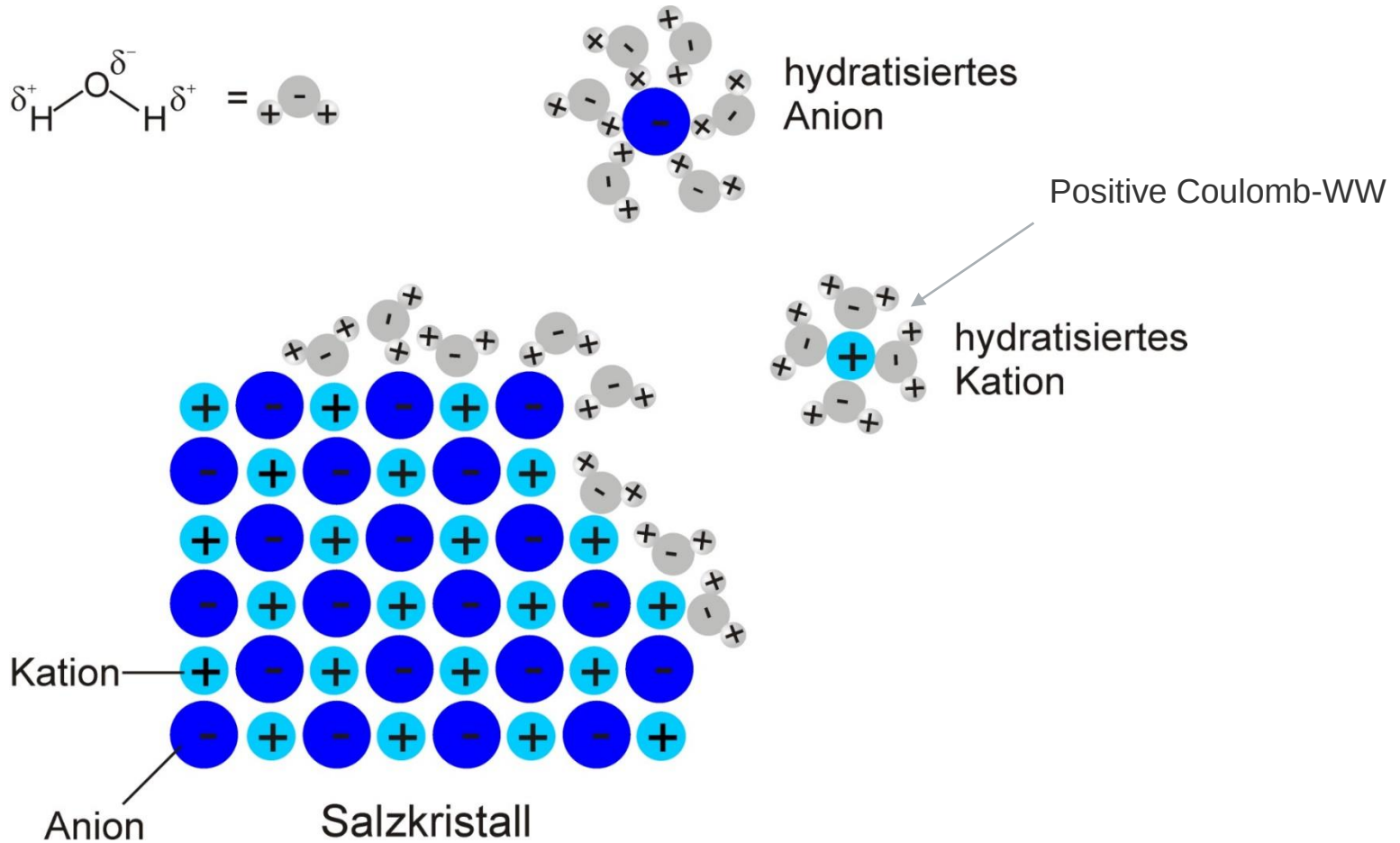
Ausbildung eines Kristallgitters:





2. Chemische Bindung

2.2. Ionische Bindung





2. Chemische Bindung

2.2. Ionische Bindung

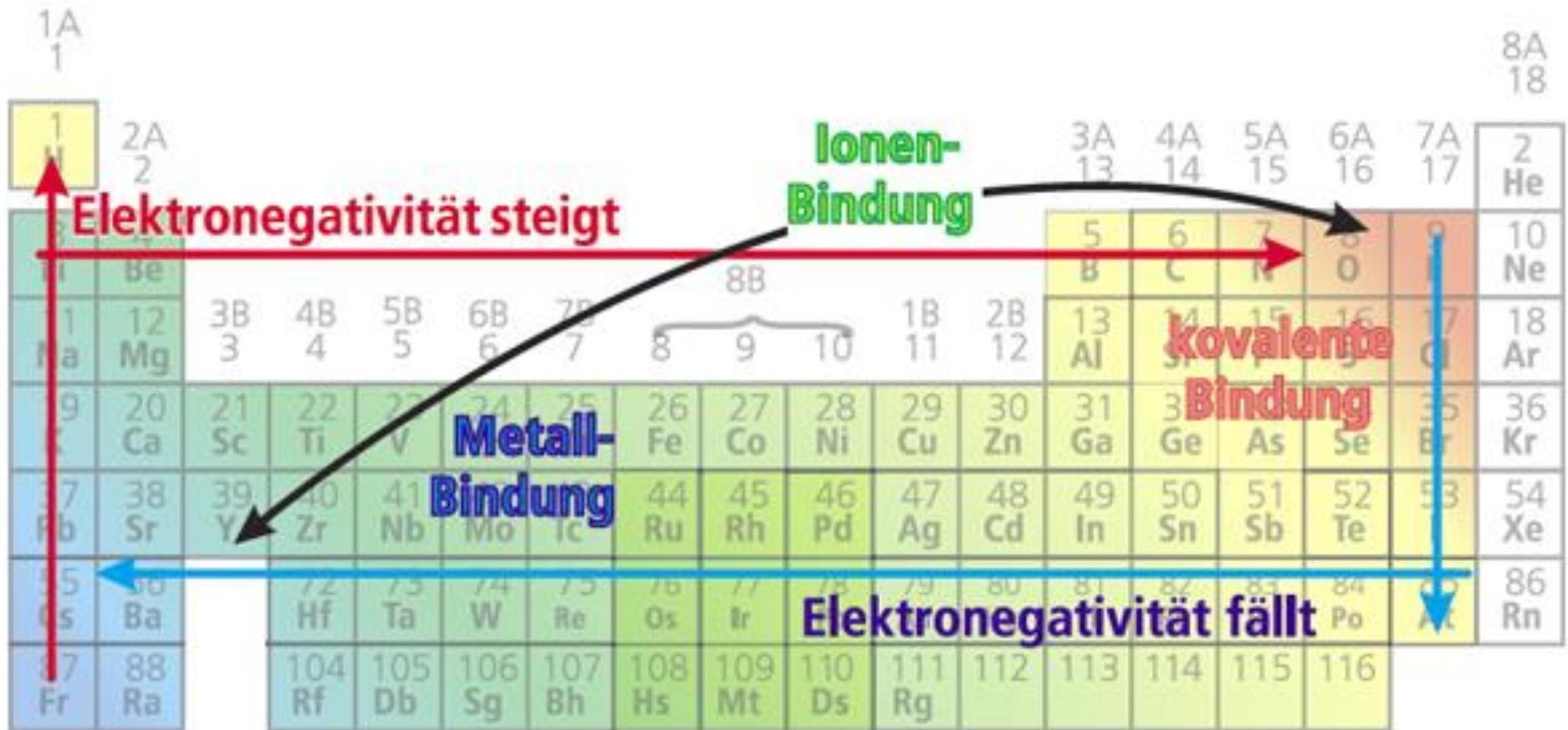
Ionenradien in Å
(1 Å = 0,1 nm):

Gruppe 1A		Gruppe 2A		Gruppe 3A		Gruppe 6A		Gruppe 7A	
Li^+	Li	Be^{2+}	Be	B^{3+}	B	O	O^{2-}	F	F^-
0,68	1,34	0,31	0,90	0,23	0,82	0,73	1,40	0,71	1,33
Na^+	Na	Mg^{2+}	Mg	Al^{3+}	Al	S	S^{2-}	Cl	Cl^-
0,97	1,54	0,66	1,30	0,51	1,18	1,02	1,84	0,99	1,81
K^+	K	Ca^{2+}	Ca	Ga^{3+}	Ga	Se	Se^{2-}	Br	Br^-
1,33	1,96	0,99	1,74	0,62	1,26	1,16	1,98	1,14	1,96
Rb^+	Rb	Sr^{2+}	Sr	In^{3+}	In	Te	Te^{2-}	I	I^-
1,47	2,11	1,13	1,92	0,81	1,44	1,35	2,21	1,33	2,20



2. Chemische Bindung

2.2. Ionische Bindung



- Die Ausbildung einer Ionenbindung ist nur zwischen Metallen und Nichtmetallen möglich!
- Grund: Große Differenz der Elektronegativitäten ($> 1,7$)

Eigenschaften von Salzen

- Hoher Schmelzpunkt (NaCl: 801 °C)
- Hoher Siedepunkt (NaCl: 1465 °C)
- Nichtleitend im Kristall aber stromleitend in der Schmelze
- Hart und spröde

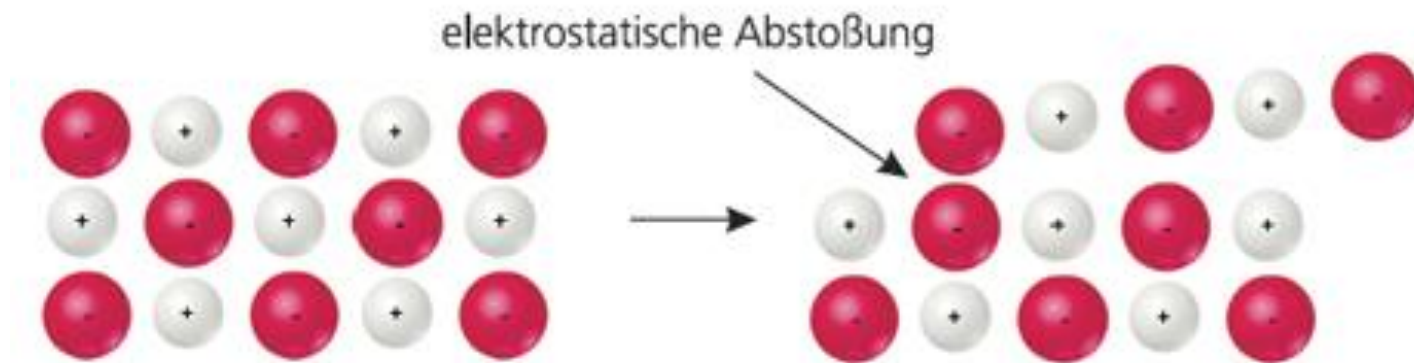


Abbildung 2.3: Salze sind spröde. Beim seitlichen Verschieben der Kristallebenen kommt es zu elektrostatischen Abstoßungen zwischen Kationen (silbern) und Anionen (rot). Der Kristall zerbricht.



Nomenklatur der Kationen

für **Metalle**: Name des Elements und Endsilbe „-ion“

z. B. Na^+ : Natriumion, K^+ : Kaliumion, Ca^{2+} : Calciumion

Falls mehrere Kationen des Elements existieren zusätzliche Angabe der Ladung in römischen Ziffern:

z. B. Fe^{2+} : Eisen(II)ion, Fe^{3+} : Eisen(III)ion

für **Nichtmetalle** (hier: mehratomige Kationen mit H^+): Name der Stammverbindung und Endsilbe „-iumion“

z. B. NH_4^+ : Ammoniumion, H_3O^+ : Hydroniumion



Nomenklatur der Anionen

Endsilben „-id“, „-it“ oder „-at“

Einatomige und einfache zweiatomige Anionen erhalten die Endsilbe „-id“

z. B. Cl^- : Chlorid, S^{2-} : Sulfid, O^{2-} : Oxid, CN^- : Cyanid, OH^- : Hydroxid

Mehratomige Anionen der Sauerstoffsäuren erhalten die Endsilbe „-it“ oder „-at“

„-it“ ist die sauerstoffärmere, „-at“ die sauerstoffreichere Form

z. B. SO_3^{2-} : Sulfit SO_4^{2-} : Sulfat

Existieren mehr als zwei Oxi- bzw. Oxoanionen, werden die Präfixe „Hypo-“ und „Per-“ verwendet („Hypo“ enthält weniger Sauerstoff als -it / „Per“ mehr Sauerstoff als -at)

z. B. ClO^- : Hypochlorit, ClO_2^- : Chlorit, ClO_3^- : Chlorat, ClO_4^- : Perchlorat



Nomenklatur der Anionen – Fortsetzung

Durch das Zufügen von Wasserstoff- d. h. H^+ -Ionen ergibt sich für bestehende Oxi-/Oxoanionen die Vorsilbe „Hydrogen-“

z. B. PO_4^{3-} : Phosphat, HPO_4^{2-} : **Hydrogen**phosphat, H_2PO_4^- :
Dihydrogenphosphat

Nomenklatur der Salze (Salz: Ein aus Ionen aufgebauter Festkörper)

→ Der Name eines Salzes setzt sich zusammen aus dem Namen des **Kations** ohne der Endsilbe „-ion“ und dem Namen des **Anions**

NaCl :	Natrium chlorid
CaBr_2 :	Calcium bromid
FeCl_2 :	Eisen(II) -chlorid
FeCl_3 :	Eisen(III) -hydroxid
NH_4Cl :	Ammonium chlorid
MgSO_4 :	Magnesium sulfat
NaHCO_3 :	Natrium hydrogencarbonat



Nomenklatur

Kommt eine Art von Atomen oder Atomgruppen in einem Molekül mehrfach vor, so wird die Anzahl durch ein entsprechendes Zahlenpräfix (Vorsilbe) angegeben, das von den griechischen Zahlwörtern abgeleitet ist und dem Namen des entsprechenden Atoms bzw. der entsprechenden Atomgruppe vorangestellt wird.

Anzahl	Präfix	Anzahl	Präfix
1	mono	7	hepta
2	di	8	octa
3	tri	9	nona
4	tetra	10	deca
5	penta	11	undeca
6	hexa	12	dodeca



2. Chemische Bindung

2.2. Ionische Bindung

In der Medizin eingesetzte Salze I

Summenformel	Name (Trivialname)	Anwendung
NaCl	Natriumchlorid (Kochsalz)	Bestandteil von Elektrolytlösungen (zum Beispiel Ringer-Lösung) für Infusionen (► Kapitel 4.10)
KI	Kaliumiodid	Bei Iodmangel, Prophylaktikum bei Reaktorunfällen
NaHCO ₃	Natriumhydrogen- carbonat (Natron)	Antazidum bei metabolischer Azidose, bei Vergif- tungen mit sauren Arzneistoffen (► Kapitel 6)
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat (Soda)	Badezusatz, Putzmittel im Haushalt
MgSO ₄	Magnesiumsulfat (Bittersalz)	Laxans (Abführmittel)
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat (Glaubersalz)	Laxans
BaSO ₄	Bariumsulfat	Röntgenkontrastmittel (► Kapitel 4.9)
CaSO ₄	Calciumsulfat (Gips)	Gipsverbände
AgNO ₃	Silbernitrat (Höllenstein)	Antiseptikum, Ätzmittel zur Warzenentfernung



2. Chemische Bindung

2.2. Ionische Bindung

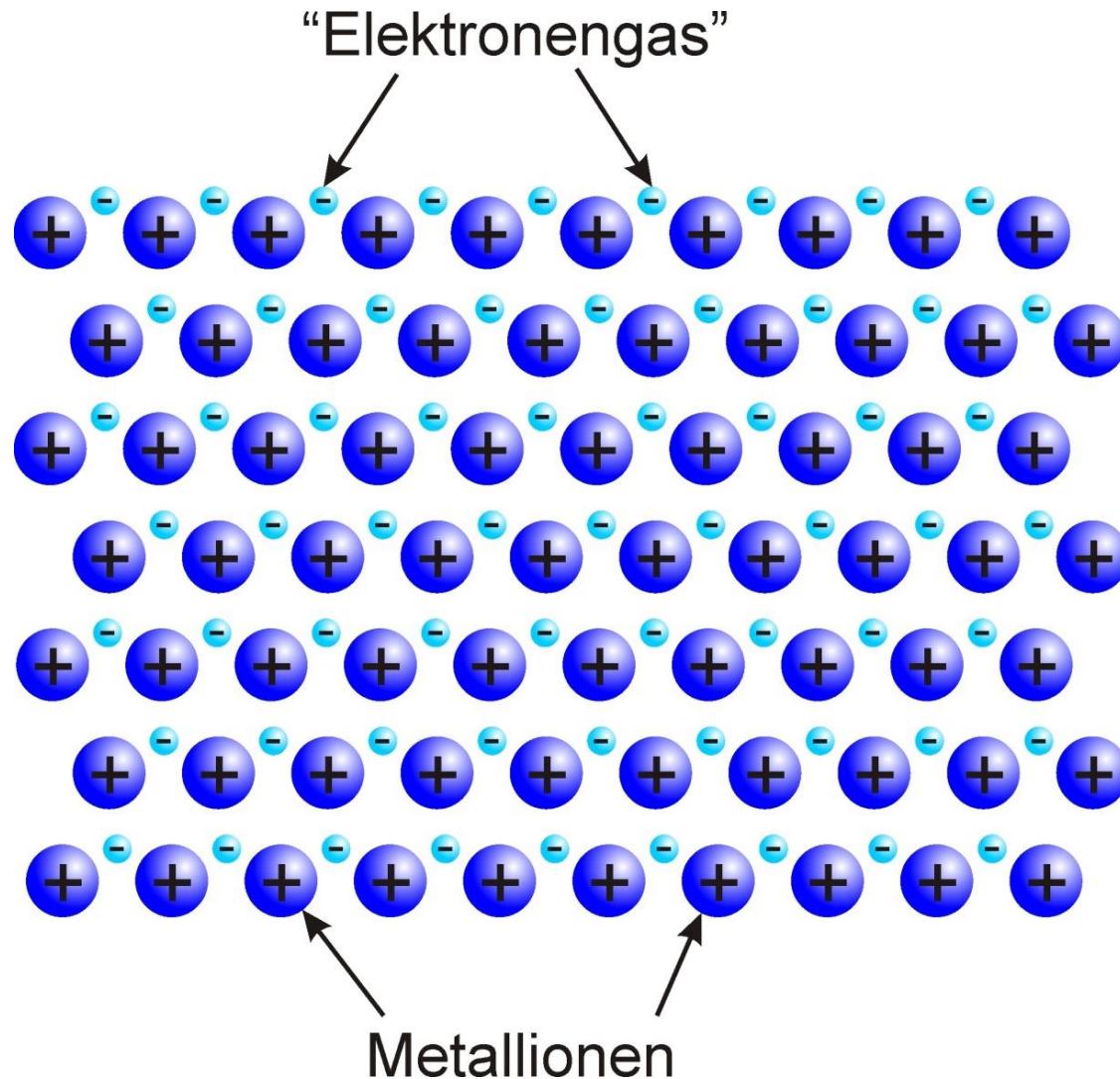
In der Medizin eingesetzte Salze II

Summenformel	Name (Trivialname)	Anwendung
CaCO_3	Calciumcarbonat (Kalk)	Antazidum
NaF	Natriumfluorid	Zur Kariesprophylaxe (► Kapitel 6.3), bei Osteoporose
FeSO_4	Eisen(II)-sulfat	Therapie von Eisenmangelzuständen (► Kapitel 8.9)
KClO_4	Kaliumperchlorat	Iodinationshemmer (bei Hyperthyreose)
KOCl	Kaliumhypochlorit („Eau de Javel“)	Als Bleich- und Desinfektionsmittel zum Beispiel auch für Schwimmbäder (► Kapitel 7.3)
KMnO_4	Kaliumpermanganat	Desinfektionsmittel (► Kapitel 7.3)
Li_2CO_3	Lithiumcarbonat	Antidepressivum
NaNO_2	Natriumnitrit	Pökelsalz, Antidot bei Cyanid-Vergiftungen (► Kapitel 8.6)
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Natriumthiosulfat	Antidot bei Cyanid-Vergiftungen (► Kapitel 8.6)
ZnO	Zinkoxid	Zusatz zu Salben, Cremes, Pudern bei Hautkrankheiten



2. Chemische Bindung

2.3. Metallische Bindung



Eigenschaften der Metalle

- Hohe Elektrische Leitfähigkeit durch „freie Elektronen“ im Elektronengas
- Hohe Wärmeleitfähigkeit
- Metallischer Glanz
- Duktilität (Verformbarkeit)

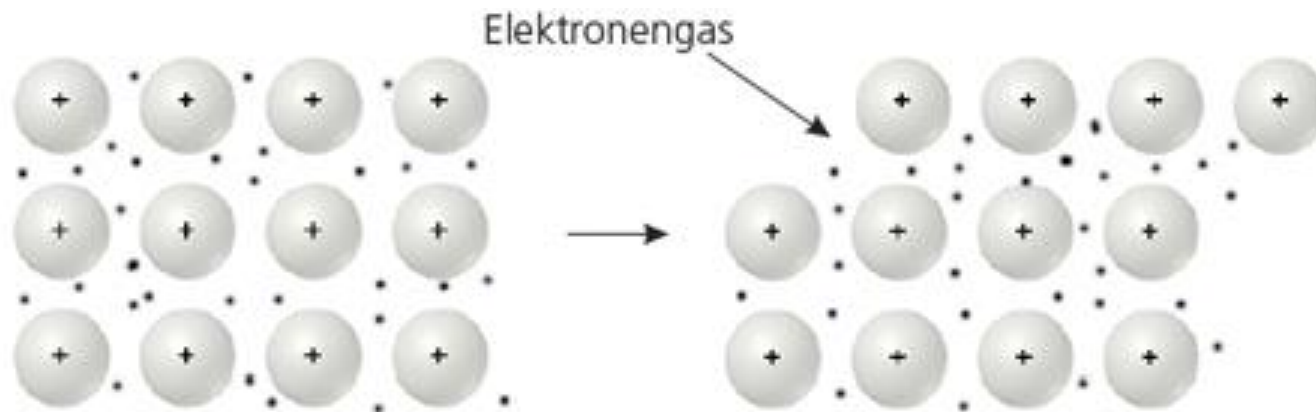


Abbildung 2.4: Reine Metalle sind leicht verformbar. Beim Verschieben der Gitterebenen in einem Metall ändert sich die Struktur nicht, da die Gitterpositionen alle von den gleichen Teilchen, den Metallkationen, besetzt sind.

- Metallatome bilden ein Metallgitter: 3D Anordnung von Elementarzellen
 - Verschiedene Gittertypen

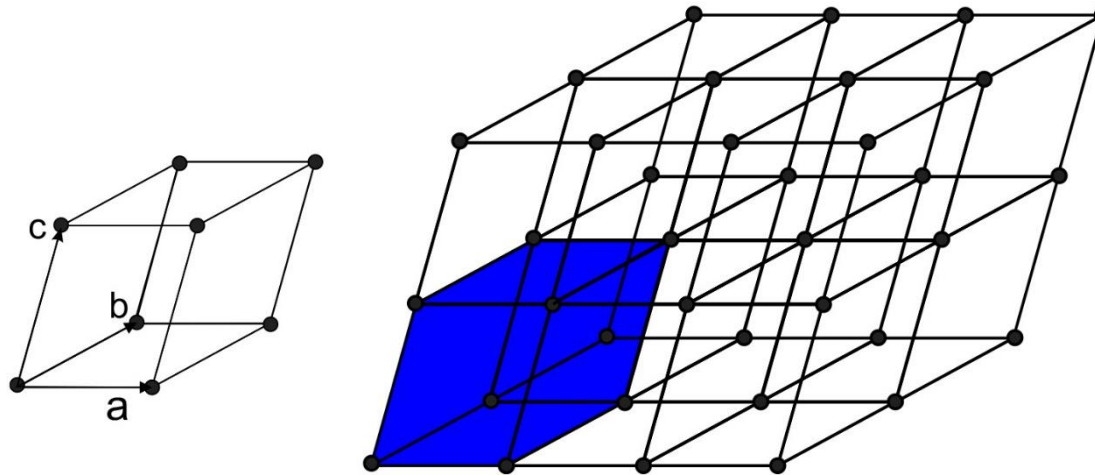


Abbildung 3.18: Elementarzelle in einem Kristallgitter



2. Chemische Bindung

2.3. Metallische Bindung

- Dichte Kugelpackung:

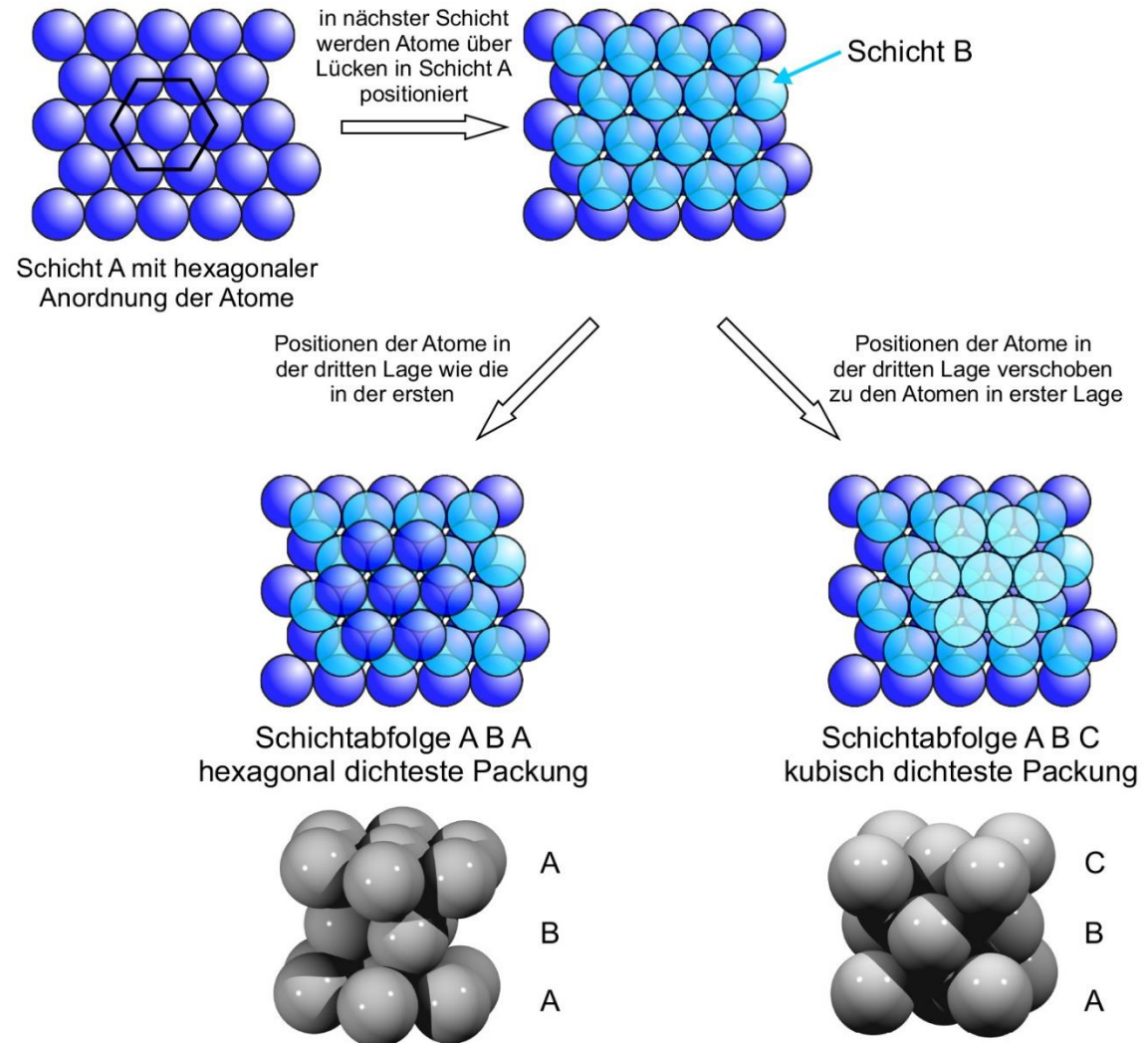


Abbildung 3.19: Die verschiedenen Kugelpackungen entstehen durch eine unterschiedliche Anordnung der Atomlagen.



2. Chemische Bindung

2.3. Metallische Bindung

Einteilung der Metalle nach der Dichte

Leichtmetalle	Schwermetalle
Dichte kleiner als $4,5 \text{ g/cm}^3$	Dichte größer als $4,5 \text{ g/cm}^3$
 Natrium, Magnesium	 Chrom, Eisen, Gold

Einteilung der Metalle nach der Schmelztemperatur

niedrig schmelzende Metalle	mittel schmelzende Metalle	hoch schmelzende Metalle
niedriger als 600°C	$600 - 1100^\circ\text{C}$	ab 1100°C
 Zinn, Cadmium	 Aluminium	 Mangan, Eisen

Einteilung der Metalle nach der Oxidierbarkeit (↗ S. 111)

Unedle Metalle	Edle Metalle
– geben leicht Elektronen ab – bilden leicht Oxide	– geben schwer Elektronen ab – bilden schwer Oxide
 Natrium, Magnesium	 Kupfer, Silber, Gold, Platin



2. Chemische Bindung

2.3. Metallische Bindung

Metalle bestehen aus einer Atomsorte,
Legierungen sind homogene Gemische mehrere Metalle



2. Chemische Bindung

2.3. Metallische Bindung

Stahl-Legierungen: – Eisenstähle: < 1,7% Kohlenstoff, > 38,3% Eisen – Baustähle: < 0,4 % Kohlenstoff, > 96 % Eisen) – V2A-Stahl: 71% Eisen, 20 % Chrom, 8 % Nickel, je 0,2 % Silicium, Kohlenstoff, Mangan	– relativ elastisch, schmiedbar – sehr hart, korrosionsbeständig, zäh, beständig gegenüber vielen Chemikalien	je nach Legierung als: Werkzeuge, Federn, Bleche, Nägel, Rohre Reaktoren in der chemischen Industrie, Haushaltsgeräte
Bronze etwa 60 % Kupfer 30–40 % Zinn, andere Bestandteile (Aluminium, Blei, Zink)	dehnbar, verschleißfest, korrosionsbeständig, gut bearbeitbar	Glocken, Medaillen, Geschütze, Plastiken, Kunstgegenstände
Messing 55–90 % Kupfer 10–45 % Zink	gut verformbar, korrosionsbeständig	Armaturen, Türklinken, Kunstgegenstände
Neusilber 45–67 % Kupfer 10–26 % Nickel, Rest Zink	sehr korrosionsbeständig, fest, silberfarben	Reißzeuge, Tafelgeräte, Bestecke
Amalgame Quecksilber mit anderen Metallen (Blei, Gold, Silber, Zink)	meist bei leichtem Erwärmen plastisch, sehr gut verformbar	Zahnfüllungen, Elektroden



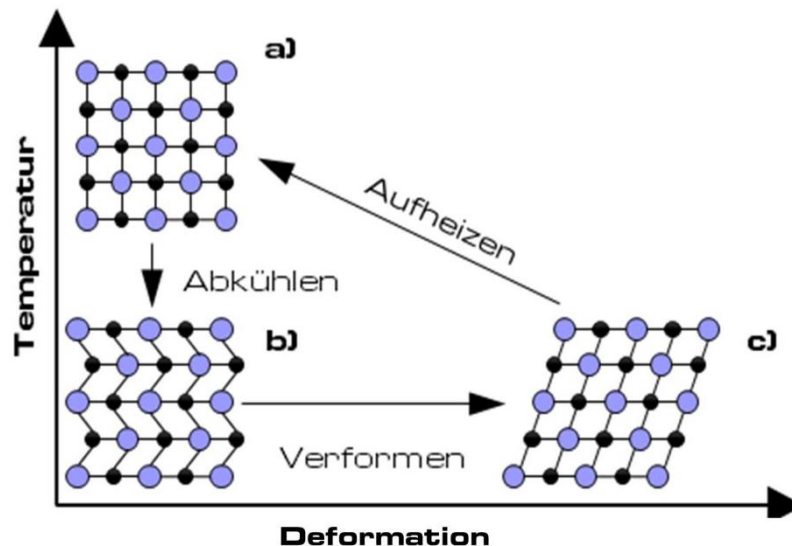
Künstliches Hüftgelenk bzw. Stent



Neue Amalgam-Füllung

Moderne Legierungen:

- z. B. sogenannte Memorymetalle: Werkstücke dieser Legierungen „erinnern sich“ auch bei starker Verformung wieder an ihre ursprüngliche Gestalt
 - zwei unterschiedliche, von der Temperatur abhängige Kristallstrukturen:



- Beispiel: Nitinol: Nickel-Titan Legierung: Anwendung für medizinische Implantate, Instrumente, Zahnspangen





Moderne Legierungen (hier Nitinol):



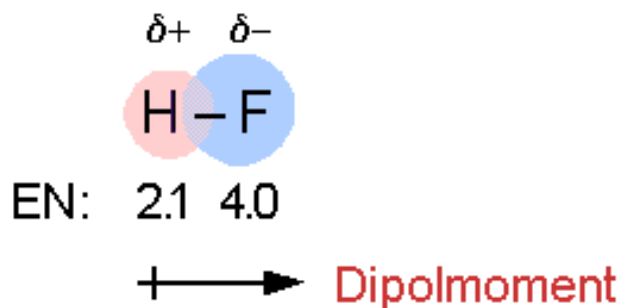


2. Chemische Bindung

2.4. Kovalente Bindung



- Valenzelektronen bilden gemeinsame Elektronenpaare
- : vs. –, auch freie Paare
- die Bindung in H_2 Molekül ist unpolar: kein Elektronegativitätsunterschied, Elektronen gleichmäßig verteilt
- gerichtete Bindung
- Eine und mehrere Bindungen (z. B. Sechsfachbindung bei Cr_2 -Komplexen)
- polare Atombindung => Ladungsschwerpunkte.



2. Chemische Bindung

2.4. Kovalente Bindung

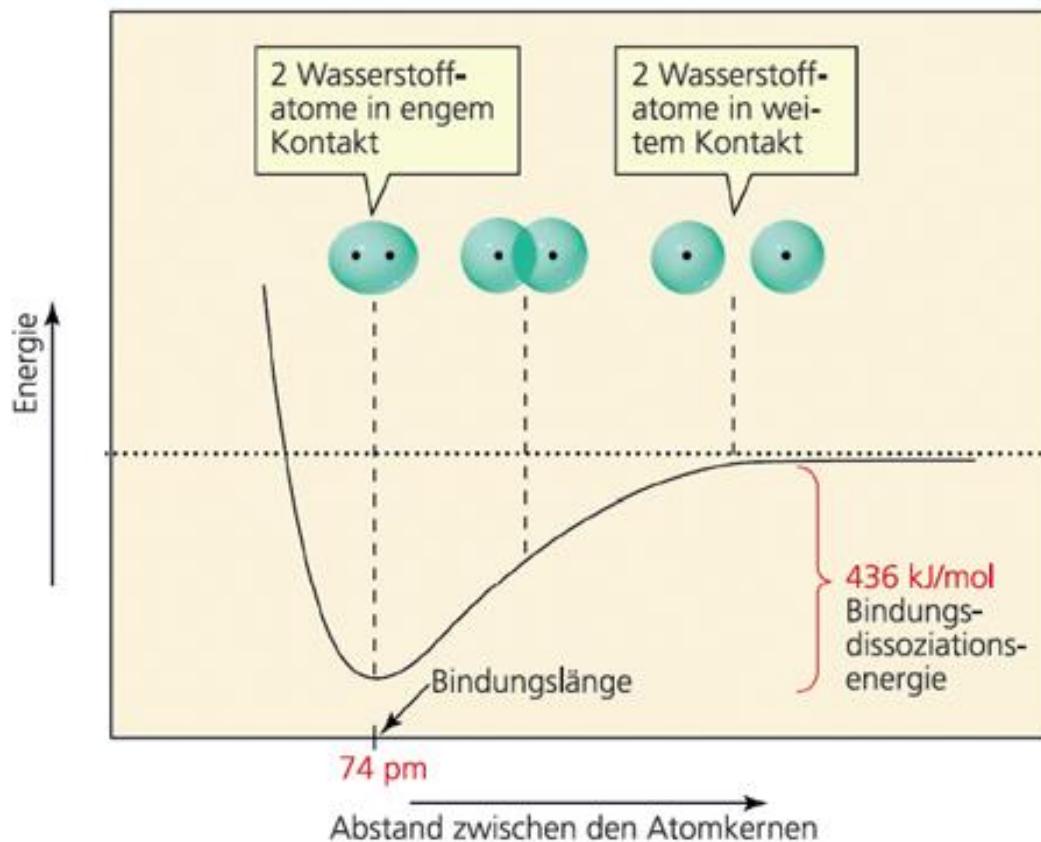


Abbildung 2.5: Potenzialkurve des H_2 -Moleküls: Bei der Annäherung zweier H-Atome kommt es zur Ausbildung einer kovalenten Bindung. Ein H_2 -Molekül mit einem Gleichgewichtsabstand von 74 pm entsteht. Danach steigt die Energie wegen der zunehmenden Kern-Kern-Abstoßung wieder an.

Nach: Bruice, P.Y. (2007)

MO-Theorie

- Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Molekülen
- Molekülorbitale (MOs) = Linearkombination von Atomorbitalen (AOs)
- Delokalisation von Elektronen, Verteilung auf MOs gleicher Energie

Beispiel H_2 -Molekül:

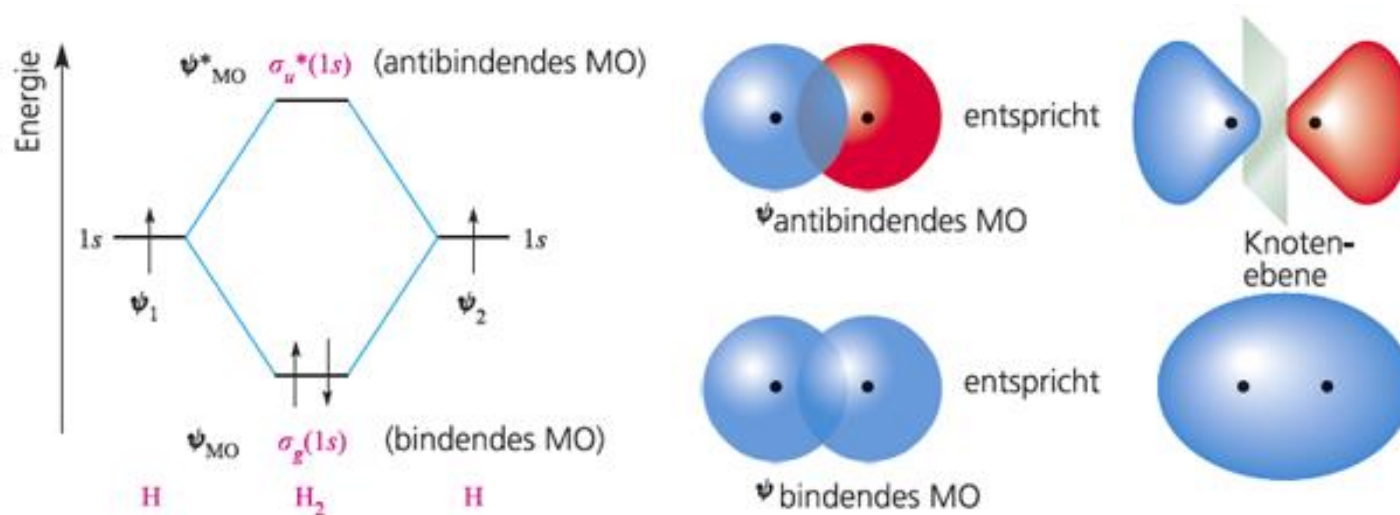


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Bildung zweier MO, eines bindenden σ -MO und eines antibindenden σ^* -MO, durch Wechselwirkung der beiden $1s$ -AO zweier H-Atome. Die Farbe der AO symbolisiert das jeweilige Vorzeichen (+ oder -) der Wellenfunktion ψ .

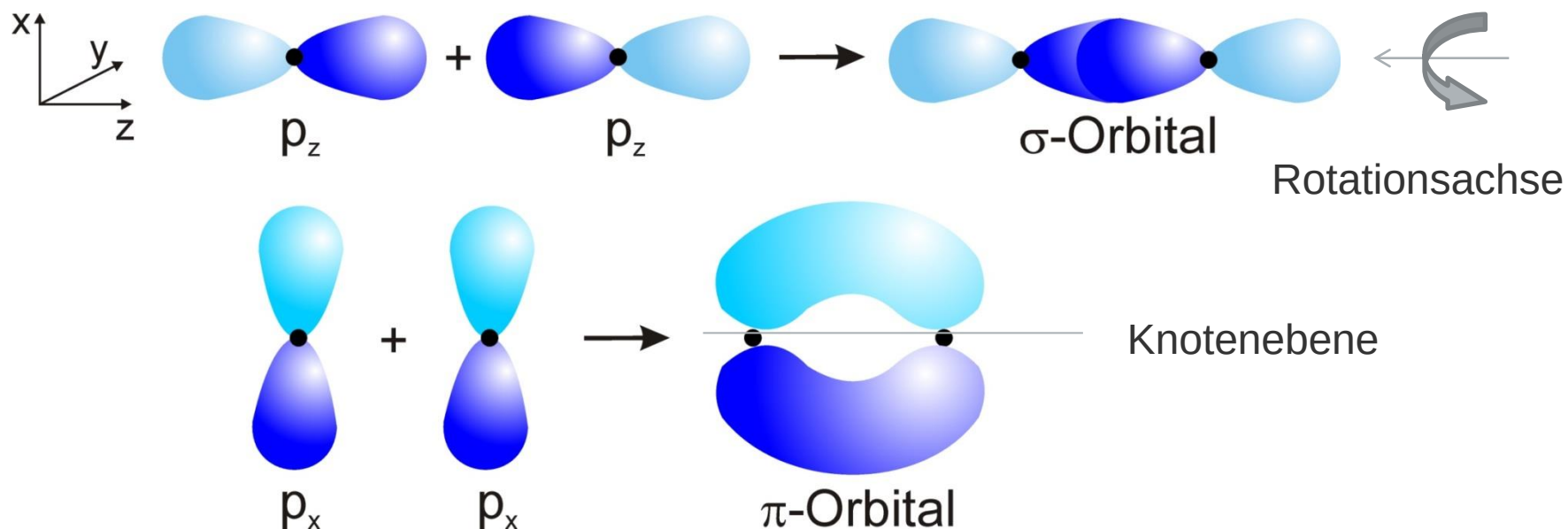
Nach: Housecroft, C. E. & Sharpe, A. G. (2006)

2. Chemische Bindung

2.4. Kovalente Bindung

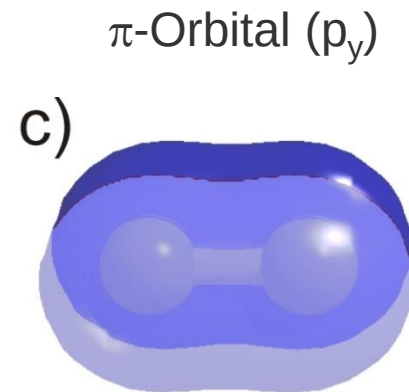
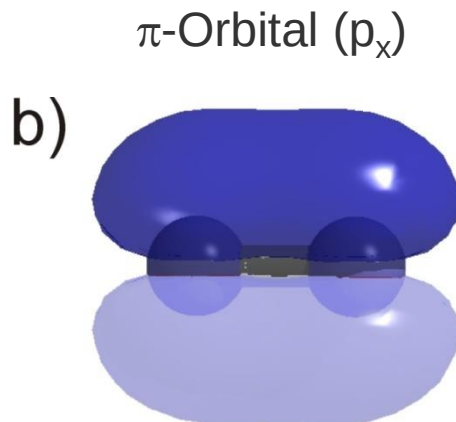
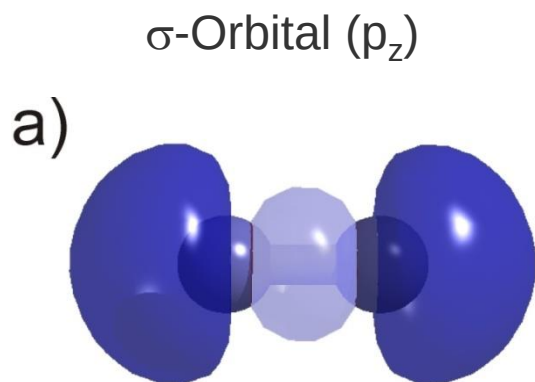
MO-Theorie

- σ -Orbital: Rotationsachse bezüglich der Bindungsachse
- π -Orbital: Ebene Knotenfläche entlang der Bindungsachse

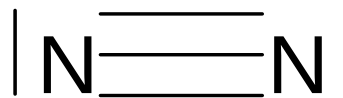


MO-Theorie

→ σ -Orbital und π -Orbitale des Stickstoffmoleküls N_2 :



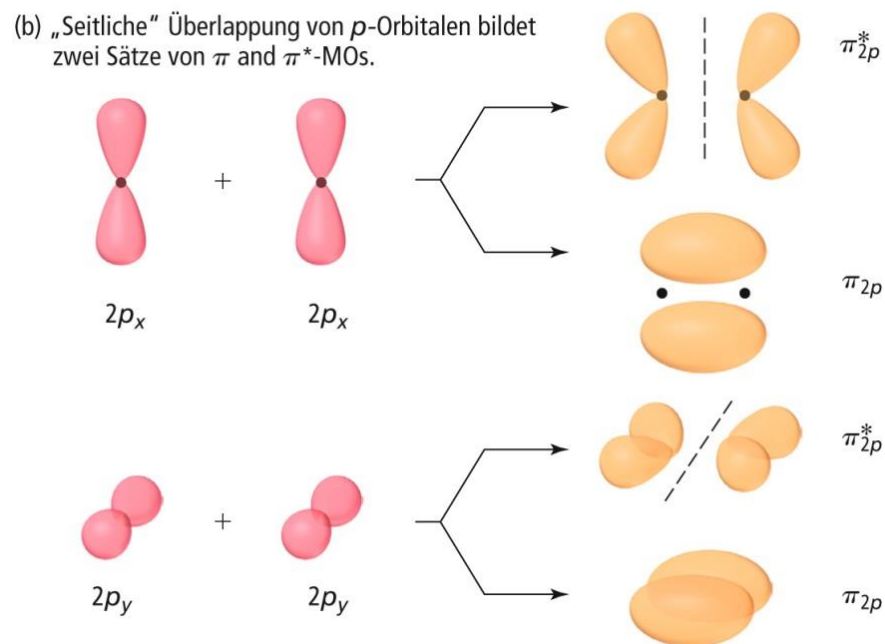
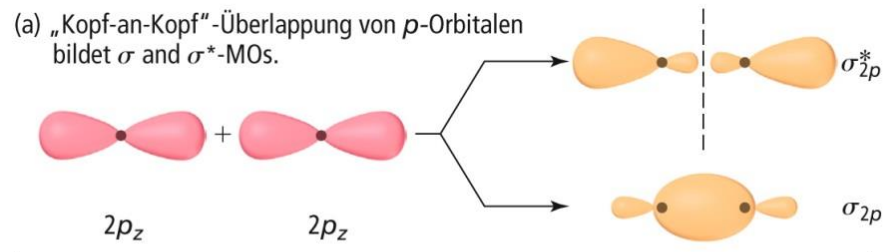
vgl. Lewis-Schreibweise:





2. Chemische Bindung

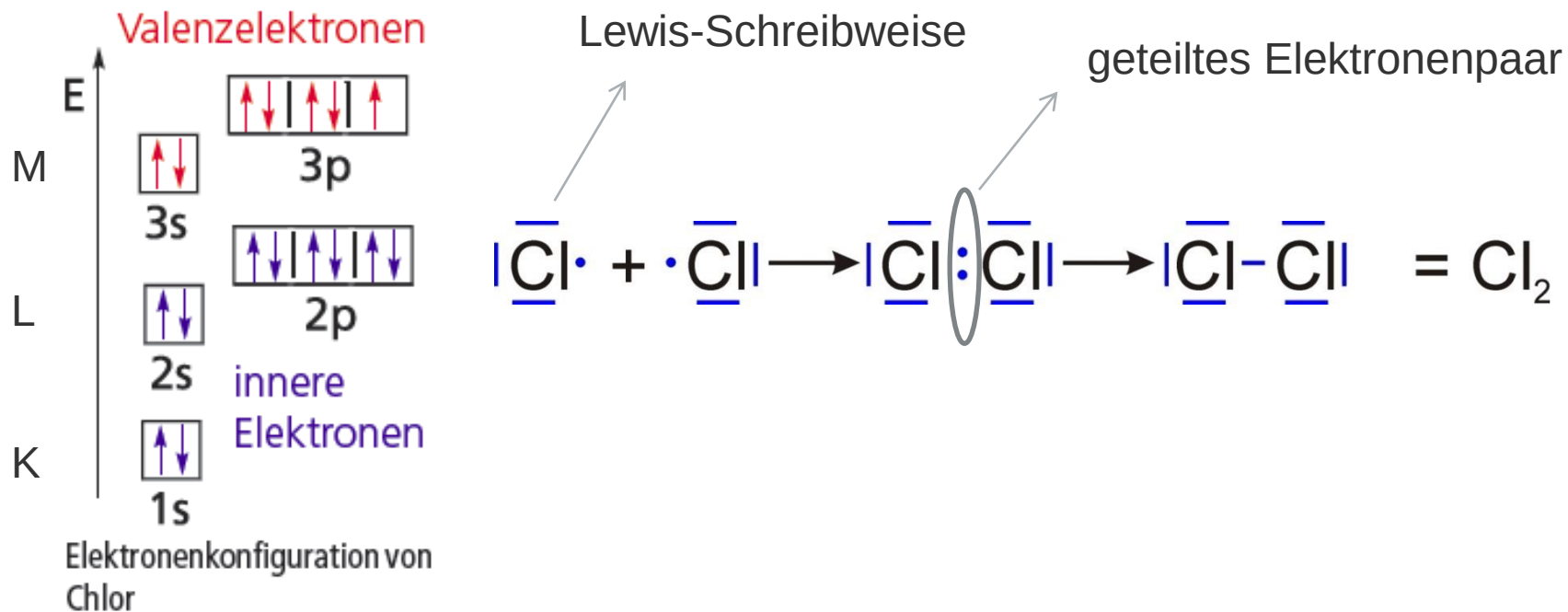
2.4. Kovalente Bindung





Die kovalente Bindung – Lewis-Schreibweise

- Atome können einsame Valenzelektronen durch Ausbildung einer chemischen Bindung teilen
- Triebkraft: Edelgaskonfiguration



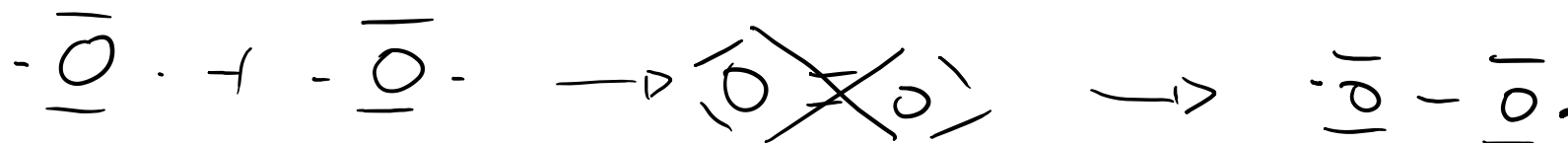
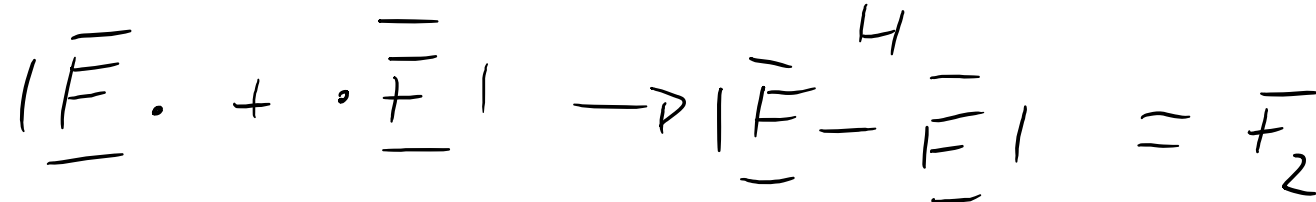
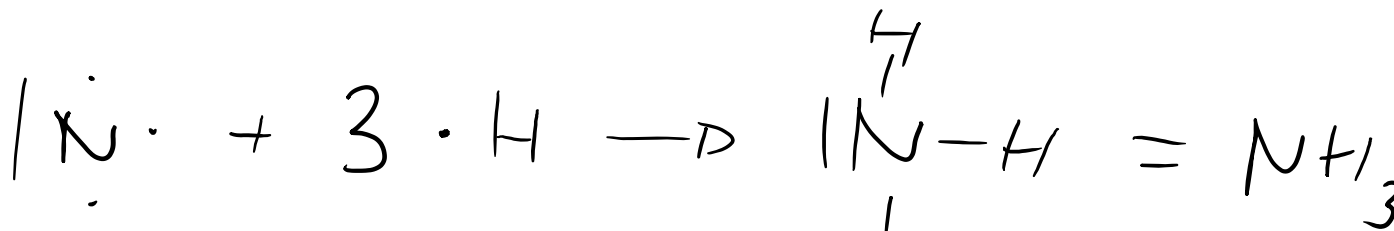
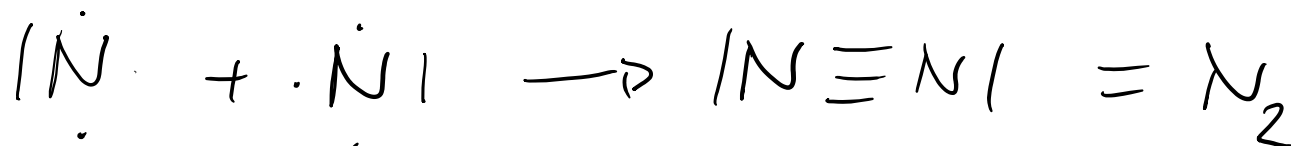


2. Chemische Bindung

2.4. Kovalente Bindung

Lewis-Schreibweise

- Vereinfachte Darstellung der Valenzelektronen
- Keine Unterscheidung zwischen s- und p-Orbitalen
- Elektronen der inneren Schalen werden nicht dargestellt!
- Punkt: einzelnes Elektron / Strich: Elektronenpaar



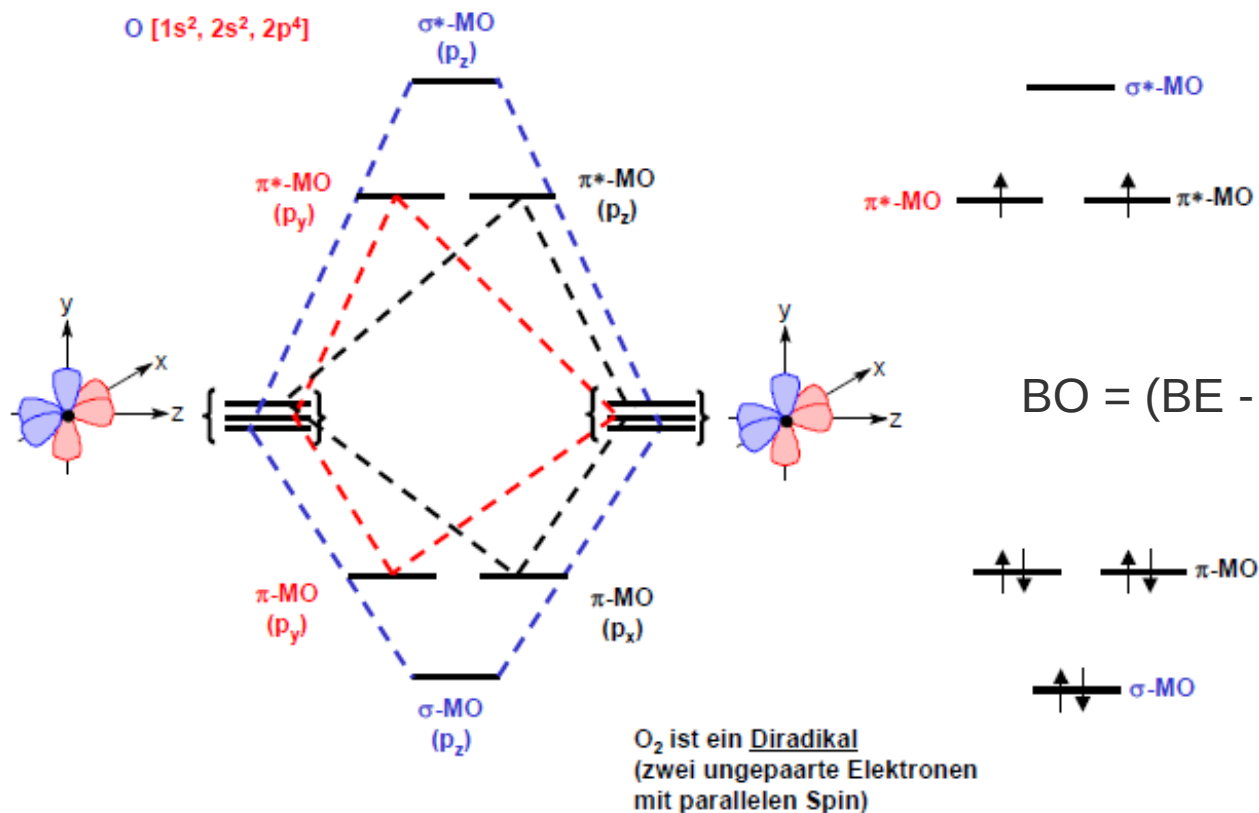


2. Chemische Bindung

2.4. Kovalente Bindung

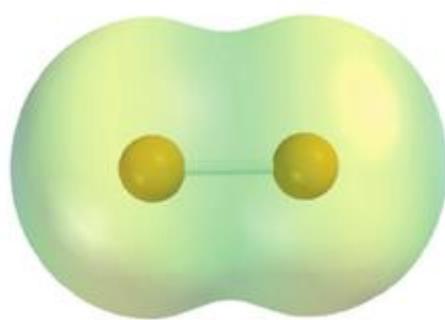
Grenzen der Lewis-Schreibweise – Molekularer Sauerstoff

MO-Schema von Sauerstoff O₂

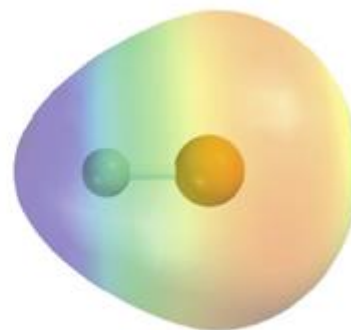


Die polare Atombindung

- Große Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Bindungspartnern
- Unsymmetrische Ladungsverteilung des bindenden Elektronenpaars
- Vergleich Cl_2 und HCl



$\text{Cl}-\text{Cl}$



$\text{H}-\text{Cl}$

Lewis-Schreibweise:

partiell positive
Ladung

δ^+

partiell negative
Ladung

δ^-



$\text{EN}_{\text{H}}: 2.2$

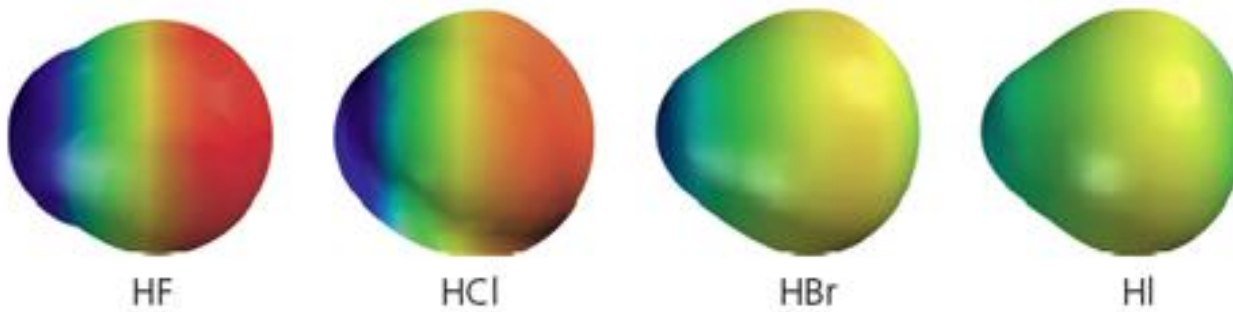
$\text{EN}_{\text{Cl}}: 2.8$



2. Chemische Bindung

2.4. Kovalente Bindung

Die polare Atombindung - Halogensäuren



zur Erinnerung:
**Elektronegativität (EN): Maß für das Bestreben eines Elements,
Elektronen an sich zu binden**



2. Chemische Bindung

2.4. Kovalente Bindung

Ionenbindung

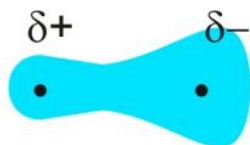


Kation Anion

verzerzte Ionenbindung



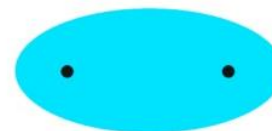
polarisierte kovalente Bindung



Atom 1 Atom 2

EN Atom 1 < Atom 2

unpolare kovalente Bindung



Atom 1 Atom 2

EN Atom 1 $\approx$ Atom 2



Ausgewählte Bindungslängen

	BDE	Länge		BDE	Länge		BDE	Länge
H–H	431	74	C–H	410	109	C=C	610	134
C–C	339	154	N–H	385	104	C≡C	828	120
O–O	148	200	O–H	425	97	N≡N	941	110
Cl–Cl	238	198	Cl–H	427	127	C=O	724	122
Br–Br	188	228	Br–H	364	140	C–O	331	142
I–I	151	267	I–H	297	160	C–N	276	147

Tabelle 2.2: Durchschnittliche Bindungsdissoziationsenergien (BDE in kJ/mol) und Bindungslängen (in pm) verschiedener kovalenter Atombindungen

Vorhersage der 3D-Struktur durch **VSEPR-Theorie**

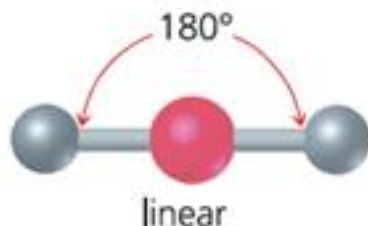
VSEPR: valence shell electron pair repulsion

Annahmen der VSEPR-Theorie:

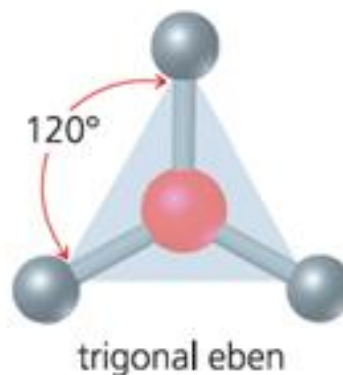
- Alle Elektronenpaare im Molekül stoßen sich ab
- Gesamtzahl der Elektronenpaare ergibt Strukturtyp:

Anzahl Elektronenpaare

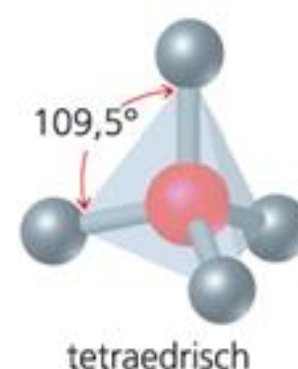
2



3



4



- Anordnung gebundener EPs ergibt Molekülstruktur
- Freie Elektronenpaare sind räumlich anspruchsvoller als Bindungselektronen – Abschätzung der Bindungswinkel



Molare Masse

- Summenformel: gibt an, wie viele Atome (Indexzahl) eines bestimmten Elements (Elementsymbol) in einer chemischen Verbindung in welchem Verhältnis zu den anderen Atomen vorhanden sind (Element höherer Elektronegativität wird in der Summenformel – wie auch im Namen des Stoffes – rechts von einem Element niedrigerer Elektronegativität geschrieben): H_2O , CO_2
- Molare Masse: Summe aus den molaren Massen der Elemente ($= A_r$) multipliziert mit ihren Indexzahlen.
 - Einheit: g/mol

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}$$



Zusammenfassung Regeln

Edelgasregel: Atome streben eine stabile Edelgas-Elektronenkonfiguration an.

Oktettregel: Nichtmetalle der 2. Periode streben ein Elektronenoktett in der äußersten Schale an. Sie können daher maximal 4 Valenzelektronenpaare (8 Valenzelektronen) um sich gruppieren.

Bindigkeit: Die Anzahl der Atombindungen, die eine Atom eingehen kann. Für Nichtmetalle der 2. Periode gilt $b = (8 - N)$; N = Anzahl der Valenzelektronen bzw. Hauptgruppennummer des Elements.

Anzahl der Bindungselektronen = $2 \times (\text{Anzahl der H-Atome}) + 8 \times (\text{Anzahl sonstiger Atome}) - (\text{Gesamtzahl der Valenzelektronen})$

Beispiele: H_2O_2 , C_2H_2



Einführung in die Chemie für Medizintechnik

Kapitel 3: Zustandsformen & Phasengleichgewichte

Vorlesung: Dr. Markus Kramer (Akad. ORat)
Praktikum: Dr. Jochen Neumaier



Inhalt

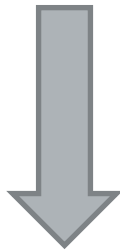
- 3.1. Aggregatzustände**
- 3.2. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen**
- 3.3. Phasenumwandlungen**
- 3.4. Gemische und Phasengleichgewichte**



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

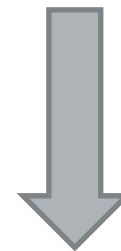
3.1. Aggregatzustände

Chemische Bindung
(kovalent, ionisch, metallisch)



VS.

Aggregatzustände
(fest (s), flüssig (l) oder gasförmig (g))

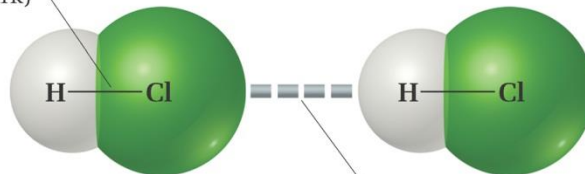


Intramolekulare Wechselwirkungen

Intermolekulare Wechselwirkungen

430 kJ/mol

kovalente Bindung
(stark)



intermolekulare Anziehung
(schwach)

16 kJ/mol

Siedepunkt HCl: -85 °C



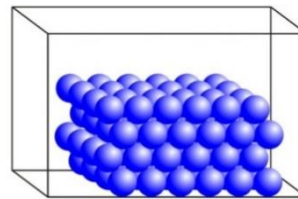
3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.1. Aggregatzustände

Das Verhältnis zwischen kinetischer Energie (ungerichtete thermische Bewegung) E_{kin} und zwischenmolekularen Kräften E_{inter} ist entscheidend für den Aggregatzustand eines Stoffes

$$E_{\text{kin}} \ll E_{\text{inter}}$$

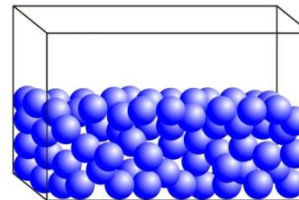
fest



Stoff behält Form und Volumen bei.

$$E_{\text{kin}} \approx E_{\text{inter}}$$

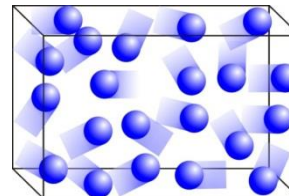
flüssig



Stoff behält Volumen bei. Form passt sich an.

$$E_{\text{kin}} \gg E_{\text{inter}}$$

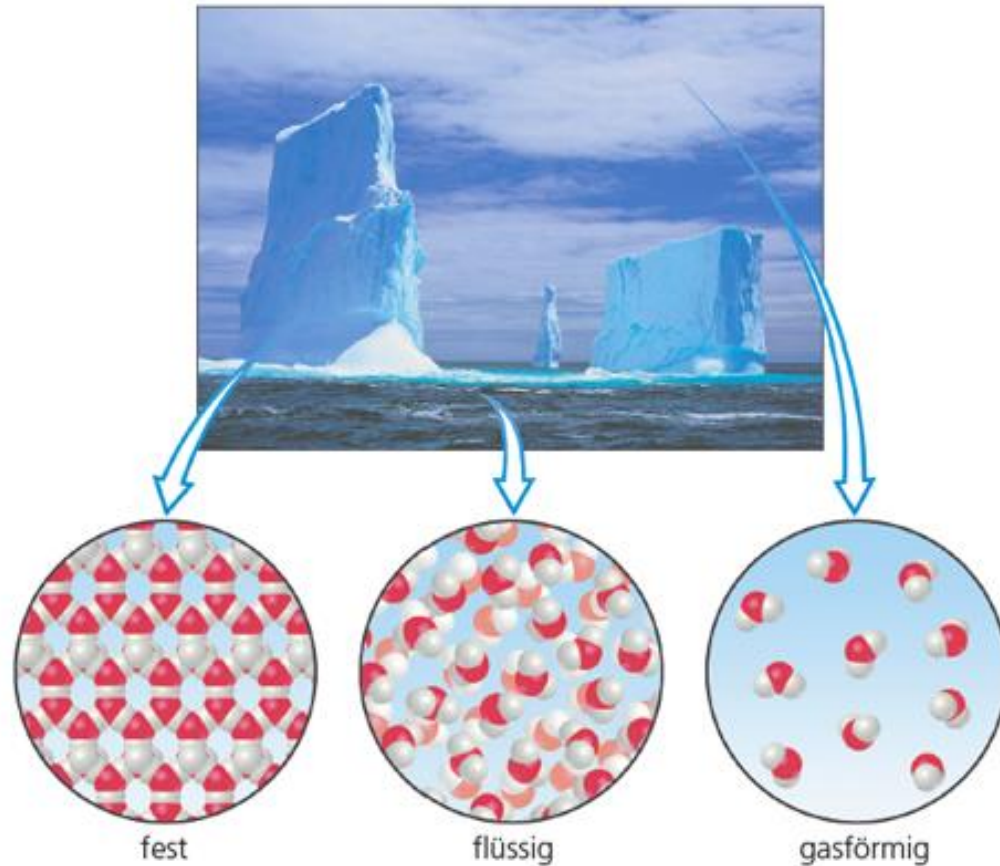
gasförmig



Weder Volumen noch Form wird beibehalten, Stoff füllt den Raum aus.



Aggregatzustände von H_2O





3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.1. Aggregatzustände

a) Gase

- Ideales Gas: Modell für die theoretische Betrachtung der Gase: Gasteilchen = Punkte ohne räumliche Ausdehnung, ohne Wechselwirkungen und ohne eigenes Volumen.

– Beschreibung:

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

p = Druck in [Pa]; V = Volumen in [m^3];
 n = Stoffmenge in [mol]; T = Temperatur in [K];
 R = ideale Gaskonstante = $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$p = 1013000 \text{ Pa}, V = 20 \text{ l} = 0,02 \text{ m}^3, T = 350 \text{ K}$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \rightarrow \quad n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}$$

$$n = \frac{1013000 \text{ Pa} \cdot 0,02 \text{ m}^3}{8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 350 \text{ K}} = 6,962 \text{ mol}$$



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.1. Aggregatzustände

a) Gase

- Ideales Gas: Modell für die theoretische Betrachtung der Gase: Gasteilchen = Punkte ohne räumliche Ausdehnung, ohne Wechselwirkungen und ohne eigenes Volumen.

– Beschreibung:

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

p = Druck in [Pa]; V = Volumen in [m^3];
 n = Stoffmenge in [mol]; T = Temperatur in [K];
 R = ideale Gaskonstante = $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$p = 101325 \text{ Pa}, n = 1 \text{ mol}, T = 273,15 \text{ K}$$

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} = \frac{1 \text{ mol} \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 273,15 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}}$$

$$= 0,022414 \text{ m}^3 = \boxed{22,414 \text{ L}} !$$



a) Gase

- Ideales Gas: Modell für die theoretische Betrachtung der Gase: Gasteilchen = Punkte ohne räumliche Ausdehnung, ohne Wechselwirkungen und ohne eigenes Volumen.

– Beschreibung:

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

p = Druck in [Pa]; V = Volumen in [m^3];
 n = Stoffmenge in [mol]; T = Temperatur in [K];
 R = ideale Gaskonstante = $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Ein Mol eines idealen Gases nimmt bei

Norm(al)bedingungen

($p = 101325 \text{ Pa}$, $T = 273,15 \text{ K}$ (0°C))

ein Volumen von genau **22,414 L** ein



- Reale Gase: Abweichungen durch Wechselwirkungen und Eigenvolumen, insbesondere bei tiefen Temperaturen und hohen Drucken

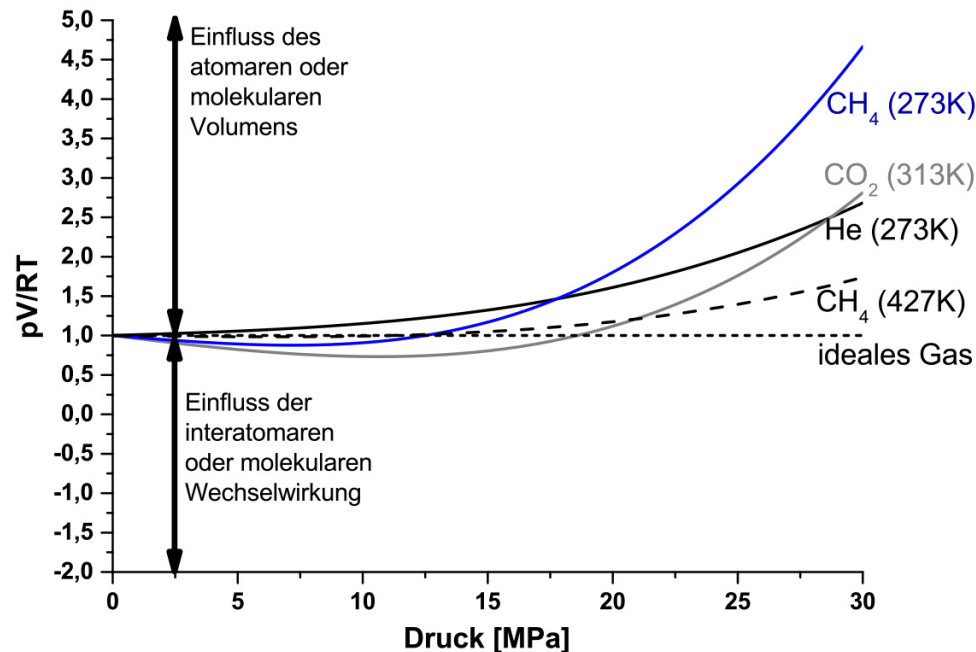


Abbildung 4.4: pV/RT verschiedener Gase bei unterschiedlichen Temperaturen

- Modifikation der Gasgesetze (Van-der-Waals-Gleichung)



b) Flüssigkeiten

- Wechselwirkungen zwischen Teilchen: sie werden im bestimmten Volumen zusammengehalten
- Beweglichkeit (mikro- und makroskopisch), aber weniger als bei Gasen
- Ein Teil der Teilchen kann die Anziehungskräfte überwinden und verdampft → Dampfphase, Dampfdruck (stoff- und temperaturabhängig)

c) Festkörper: kristallin oder amorph

- Kristallin: regelmäßige Anordnung der Teilchen auf festen Positionen (Salze, Molekulkristalle – Schnee, Atome – Diamant)
- Amorph: keine geordnete 3D Struktur, Aufbau wie Flüssigkeiten aber ohne Bewegungsenergie (Glas)



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.2. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

Elektrostatische Wechselwirkungen
(Dipol-Dipol oder Ion-Dipol)

Wasserstoffbrückenbindungen
(Spezielle Dipol-Dipol WW)

Van-der-Waals-Wechselwirkungen
(schwache Dipol-Dipol WW)

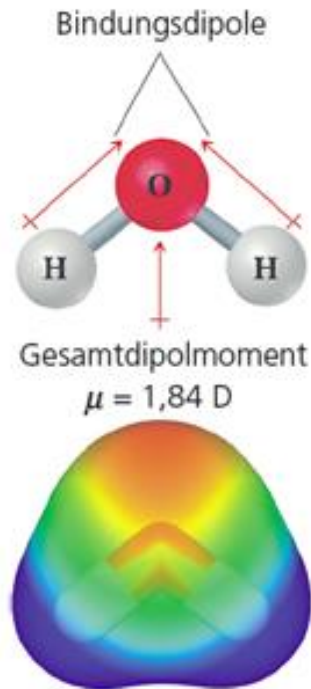
Hydrophobe Wechselwirkungen

3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.2. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

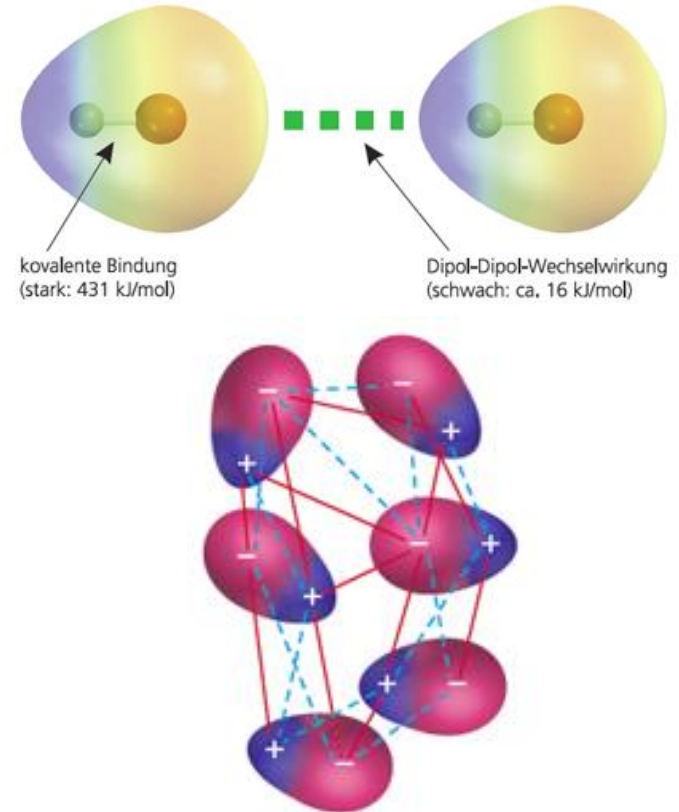
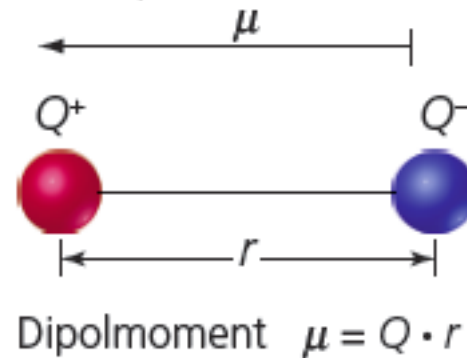
Elektrostatische Wechselwirkungen / Wasser: ein Dipol

→ Dipolmoment μ : Produkt aus Ladung Q und deren Abstand r



Einheit D: Debye

Vektorpfeil



intermolekulare Wechselwirkungen
von Dipolen



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.2. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

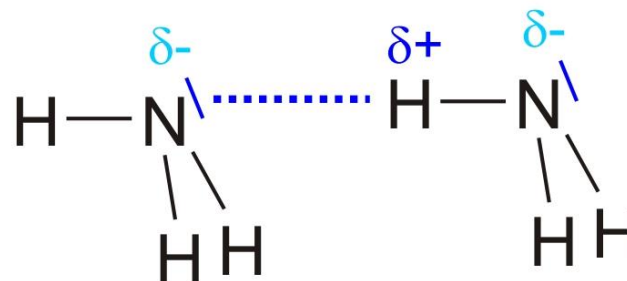
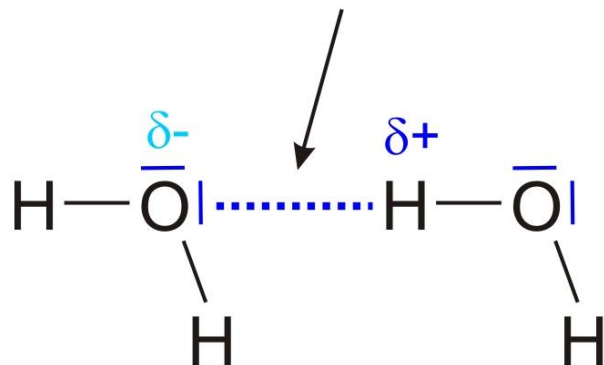
Wasserstoffbrücke (H-Brücke) = Spezielle Dipol-Dipol Wechselwirkung

→ H-Brücke häufig, wenn H an elektronegativen Elementen gebunden ist

z. B. N, O, F, S

→ Großer Einfluss auf physikalische Eigenschaften
(Schmelzpunkt, Siedepunkt etc.)

Wasserstoffbrücke



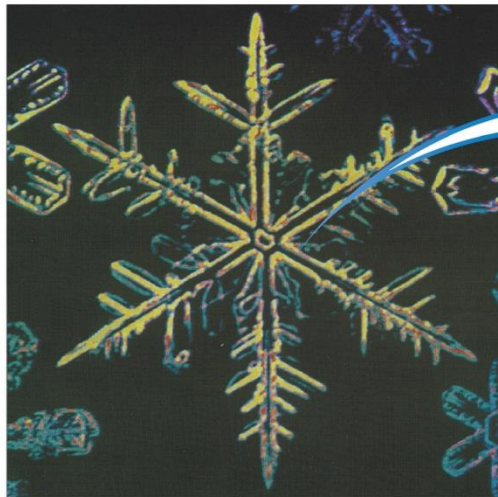
→ Vgl. H_2O ($\Delta\text{EN}_{\text{OH}}$ 1.4, Sdp. 100°C) vs. H_2S ($\Delta\text{EN}_{\text{SH}}$ 0.4, Sdp. -60°C)

3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.2. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

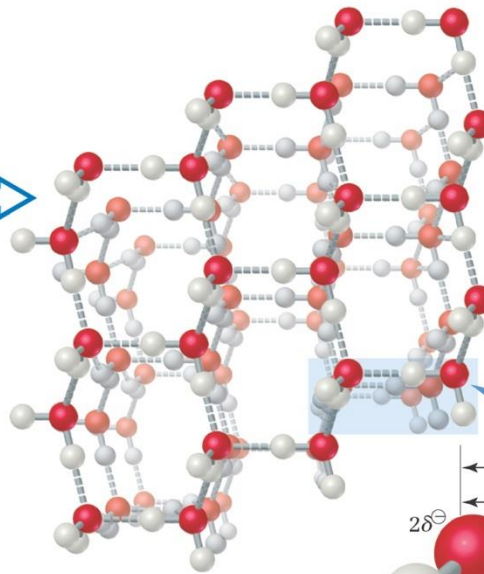
Wasserstoffbrücke (H-Brücke)

- Dichteanomalie des Wassers
- Dichtemaximum bei 4 °C
- Eis: Festes H-Brückennetzwerk

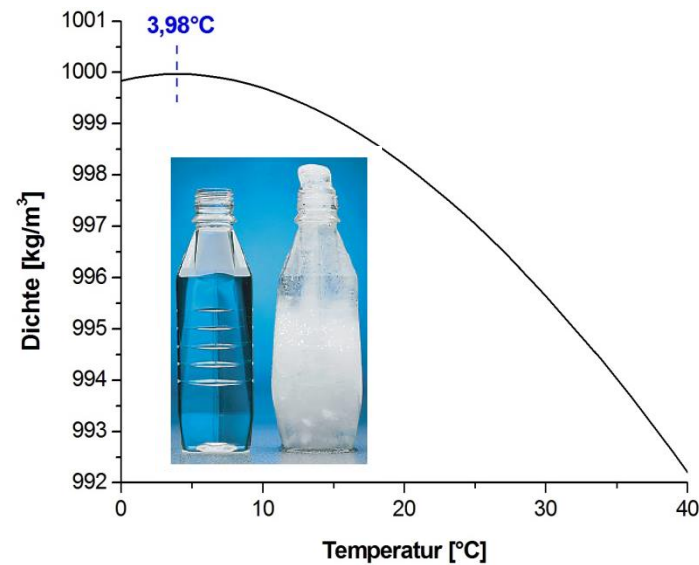
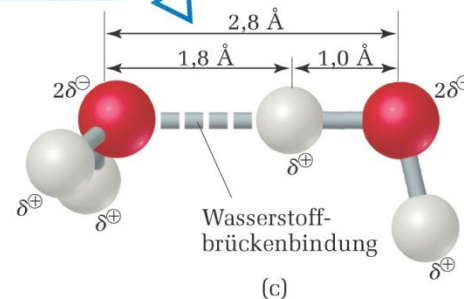


(a)

Struktur von Eis:
Wasserstoffbrückennetzwerk



(b)



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.2. Zwischenmolekulare Wechselwirkungen

Van-der-Waals-Wechselwirkung

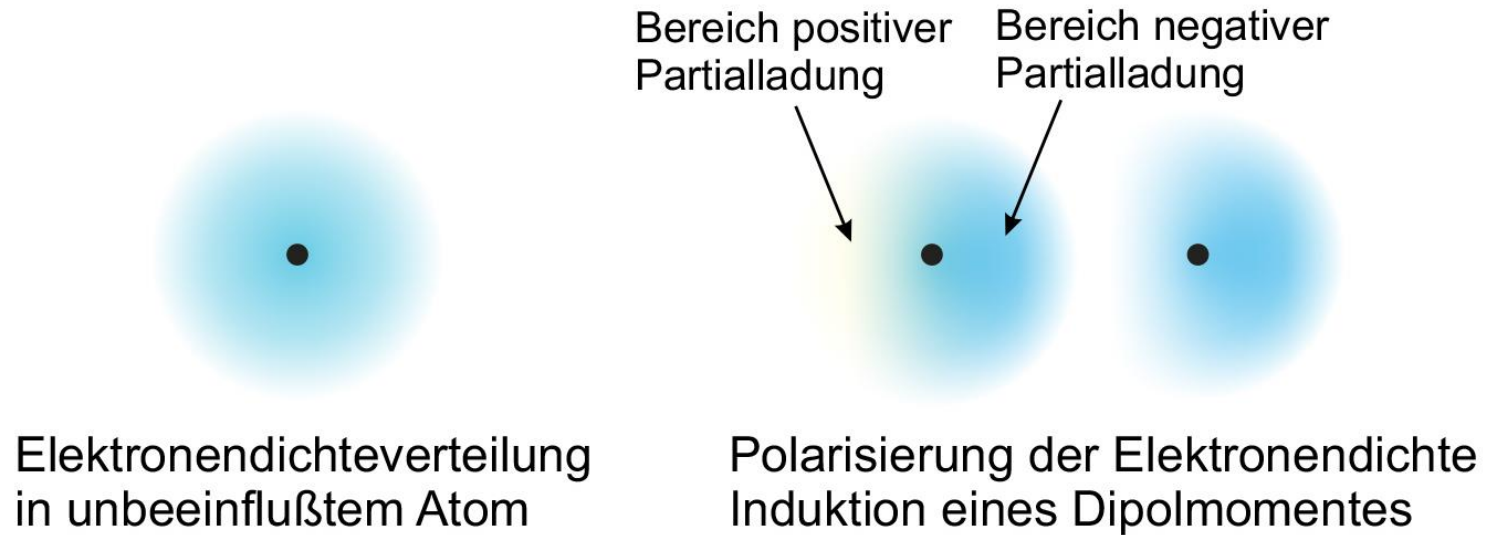


Abbildung 3.29: Wirkungsweise von Van-der-Waals-Wechselwirkungen

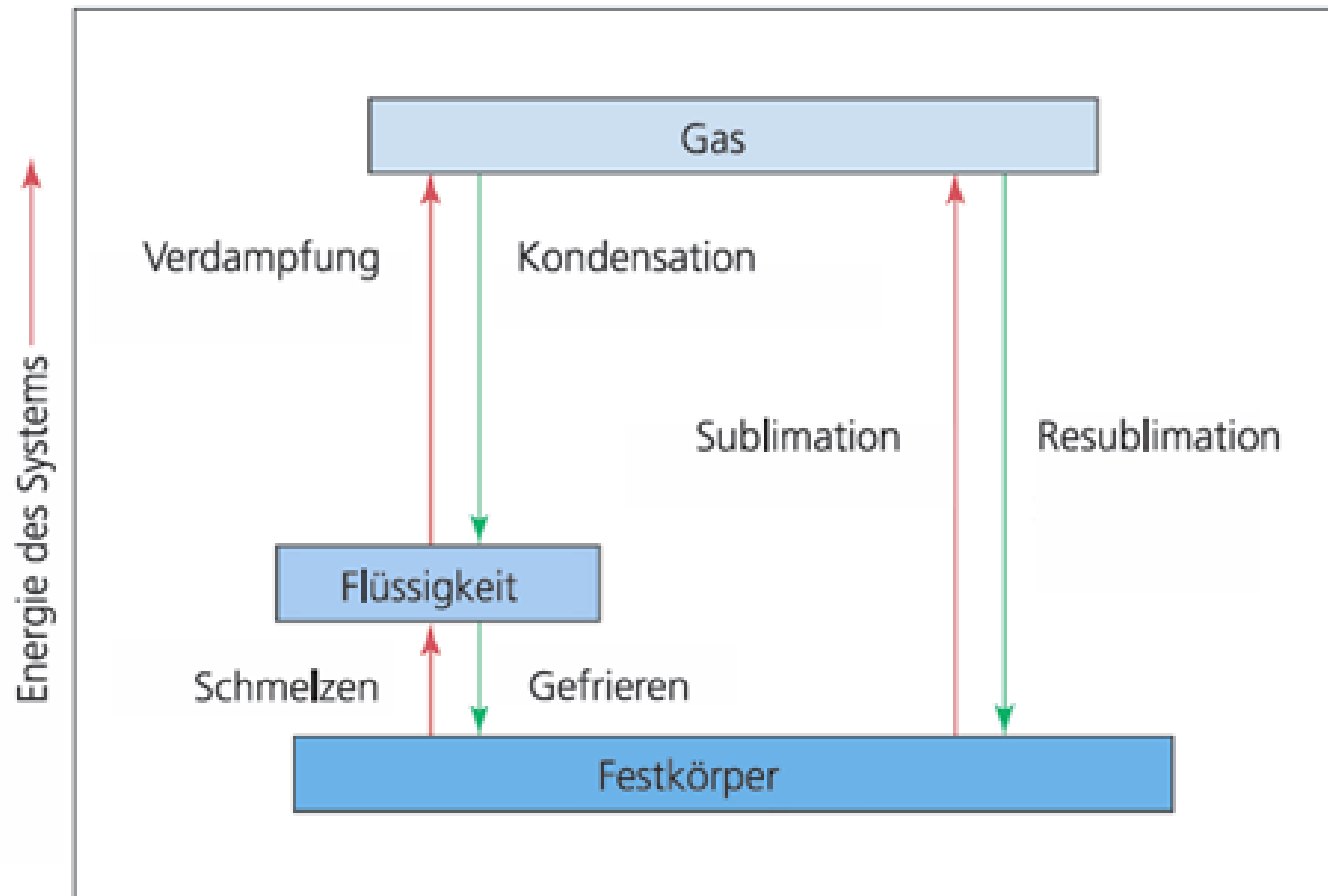
- van-der-Waals-Kräfte sind schwache intermolekulare Kräfte
- vdW-Wechselwirkungen treten immer auf
- Größter Einfluß bei unpolaren Molekülen
- Polarisierbarkeit der e⁻-Hülle wächst mit steigendem Atomradius (siehe Halogene)



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.3. Phasenumwandlungen

Phasenübergänge

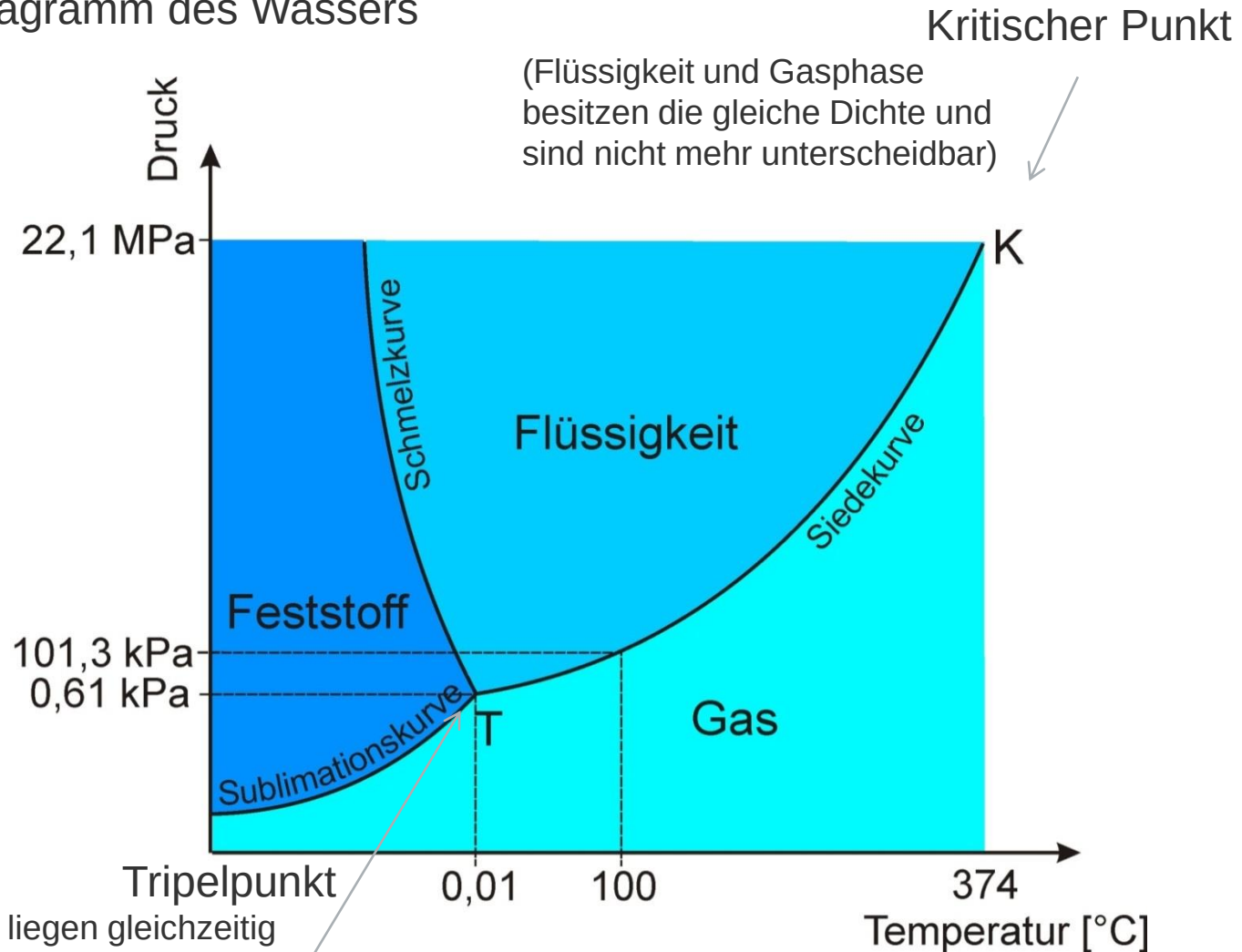




3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.3. Phasenumwandlungen

Phasendiagramm des Wassers



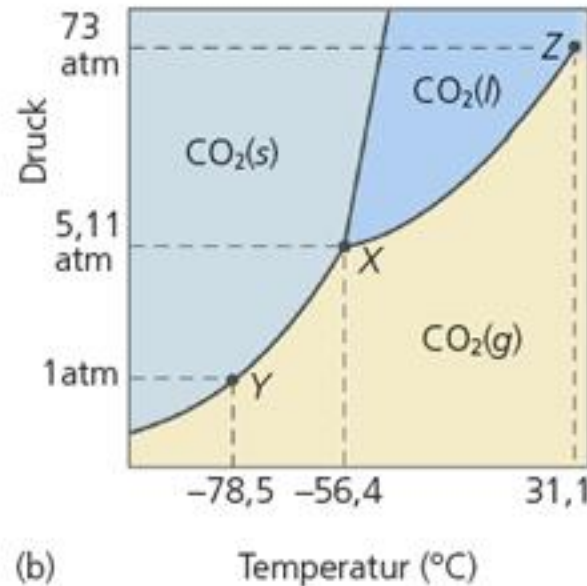
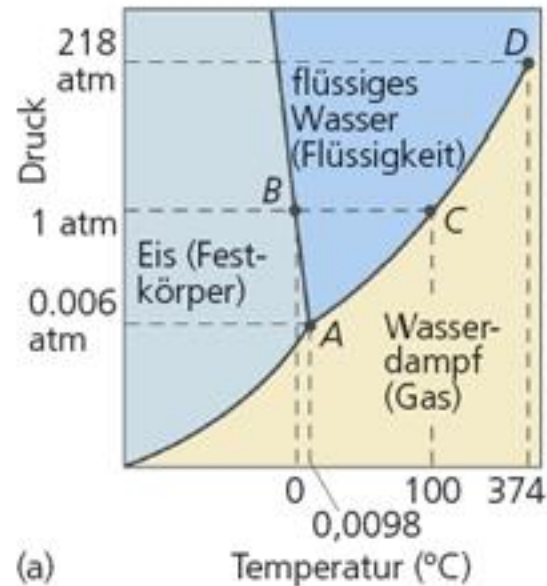
(Alle drei Phasen liegen gleichzeitig im Gleichgewicht vor)



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.3. Phasenumwandlungen

Phasendiagramm Wasser vs. Kohlenstoffdioxid



Trockeneis

Abbildung 3.9: Phasendiagramme von Wasser (H_2O) und Kohlendioxid (CO_2). Im Gegensatz zu Kohlendioxid (und den meisten anderen Stoffen) hat bei Wasser die Schmelzkurve eine negative Steigung. Kohlendioxid sublimiert bei Normaldruck, geht also direkt vom festen in den gasförmigen Aggregatzustand über.

Nach: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.3. Phasenumwandlungen

Gefriertrocknung

- Sublimation von Wasser (Eis)
- Lyophylisieren
- Verdampfungsenthalpie hält Wasser in der festen Phase
- Schwerflüchtige Substanzen bleiben als Pulver im Kolben zurück
- Schonende Methode zur Trocknung thermolabiler Verbindungen





3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.3. Phasenumwandlungen

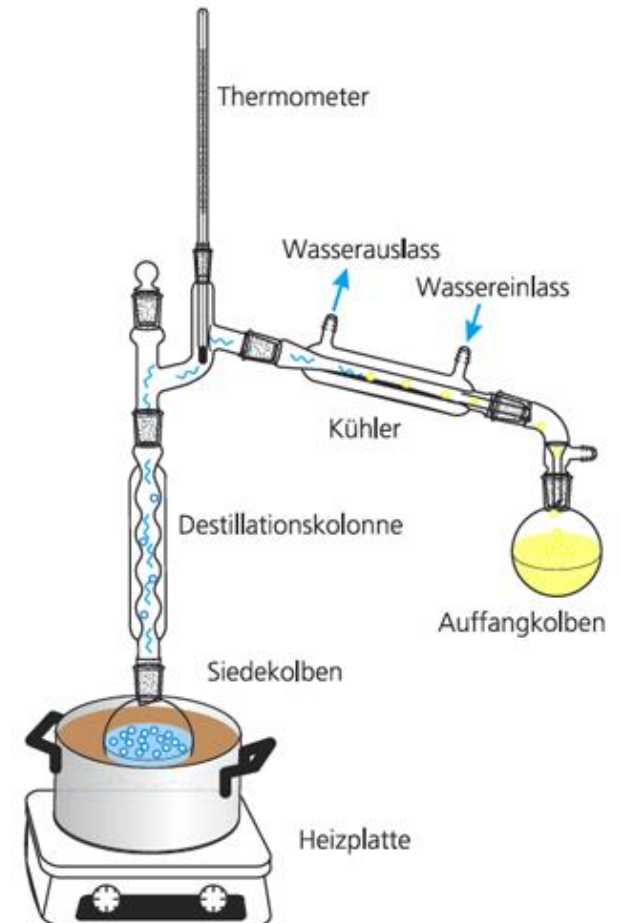
Verfahren zur Stofftrennung – Destillation

→ Voraussetzung: Stoffgemisch A und B mit unterschiedlichen Siedepunkten der Reinstoffe

→ Phasenübergang flüssig – gasförmig

→ Der leichter flüchtige Stoff reichert sich im Destillat an

→ **Vakuumdestillation:** Destillation unter vermindertem Druck

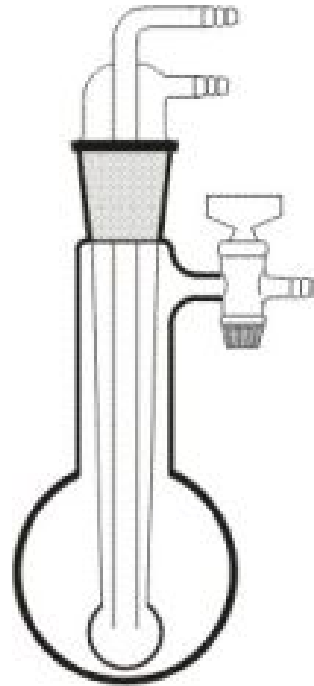




Verfahren zur Stofftrennung – Sublimation

→ Wie Destillation, aber mit Phasenübergang fest – gasförmig

→ Durchführung im Vakuum





3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

- Gemisch: Substanz aus wenigstens zwei Reinstoffen
- Homogene und heterogene Stoffgemische:
 - a) Homogene Gemische:
 - vermischt auf molekularer Ebene, eine einzige Phase
 - erscheinen optisch wie ein Reinstoff
 - Gas: Luft: 78% N₂, 21% O₂, 0,9% Ar, 0,04% CO₂
 - Feststoff: Legierung
 - Flüssigkeit: Lösung: besteht aus einem oder mehreren gelösten Stoffen, die molekular-dispers in einem Lösungsmittel (= Stoff in größerer Menge, flüssig) verteilt sind



www.thinglink.com



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

a) Homogene Gemische:

- Lösungen: wichtige Grösse = Konzentration
 - Stoffmengenkonzentration (Molarität)

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

c_i = Konzentration des Stoffes i in $[\text{mol}/\text{dm}^3 = \text{M}]$;

n_i = Stoffmenge des Stoffes i in $[\text{mol}]$;

V = Volumen der Lösung!!! in $[\text{dm}^3 = \text{L}]$;

$$c = 1 \text{ mol/L} \quad \text{NaOH-Lösung, } V = 50 \text{ mL} = 0,05 \text{ L}$$

$$n = c \cdot V = 1 \text{ mol/L} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,05 \text{ mol}$$

$$M = \frac{m}{n} \quad \rightarrow \quad m = n \cdot M = 0,05 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g/mol} = \boxed{2 \text{ g NaOH}}$$

$$M(\text{NaOH}) = M(\text{Na}) + M(\text{O}) + M(\text{H}) = 23 + 16 + 1 \text{ g/mol} = 40 \text{ g/mol}$$



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

b) Heterogene Stoffmischungen = Dispersionen: Stoffe bilden jeweils eine eigene Phase

Kontinuierliche Phase	Dispergierte Phase	Bezeichnung	Beispiel
Gas	Flüssigkeit	Aerosol	Wolken, Nebel, Haarspray
	Feststoff	Aerosol	Rauch
Flüssigkeit	Gas	Schaum	Schlagsahne, Bierschaum
	Flüssigkeit	Emulsion	Kosmetika, Mayonnaise
	Feststoff	Sol	Tinte, Dispersionsfarbe
Feststoff	Gas	poröse Materialien, Schaum	Styropor, Soufflé
	Flüssigkeit	feste Emulsion	Butter
	Feststoff	feste Suspension	Zement

Grenzfall: kolloidale Lösungen (dispergierte Teilchen 3-200 nm)

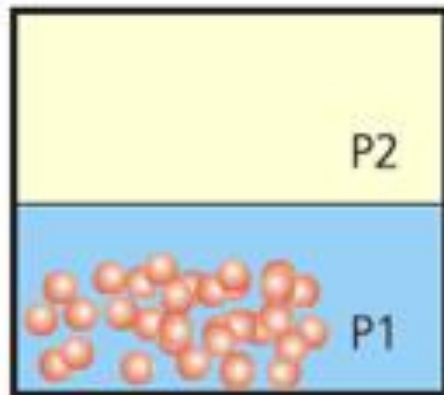
3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

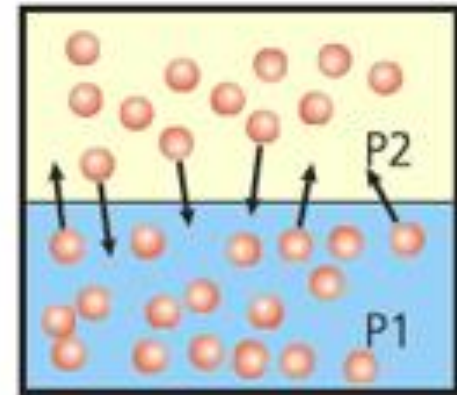
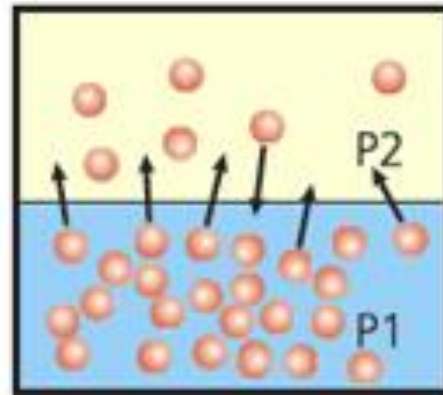
Verhalten von Stoffen in Mehrphasengemischen

→ **Verteilungsgleichgewicht**

→ Wichtig bei Reinigung und Trennung von Stoffgemischen



Anfangszustand



Gleichgewicht

Verteilungsgleichgewichte sind **dynamische Gleichgewichte**

→ Der makroskopische Zustand des Systems ändert sich nicht.
Alle mikroskopischen Prozesse kompensieren sich in der Summe

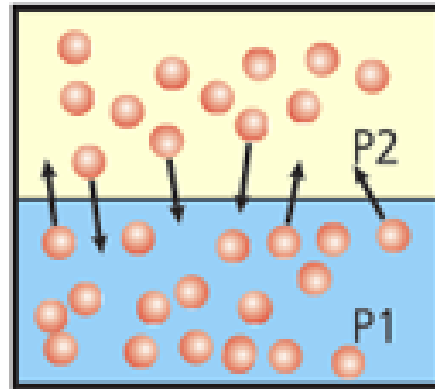


3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

Gleichgewichtskonstante K

$$K(T) = \frac{\text{Teilchenkonzentration in Phase P1}}{\text{Teilchenkonzentration in Phase P2}} = \text{Konstant}$$



Gleichgewicht



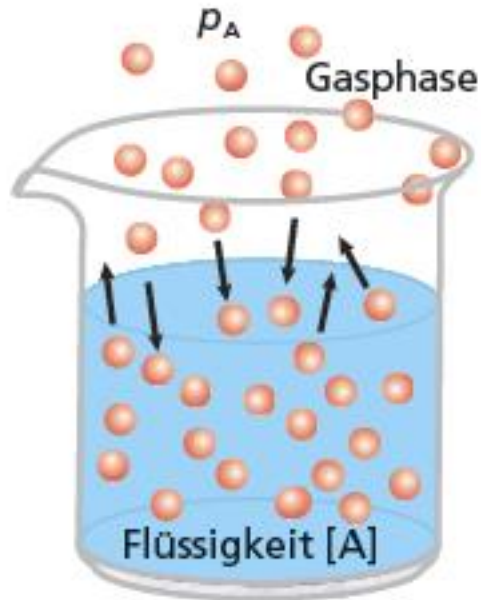
3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten

Henry-Dalton Gesetz (K = Henry-Konstante - Temperaturabhängig)

$$K = \frac{\text{Partialdruck des Gases } p_a}{\text{Konzentration } [A] \text{ in Flüssigkeit}} \quad \Rightarrow \quad p_a = K \cdot [A]$$



Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten

- Taucherkrankheit: erhöhte Löslichkeit von N_2 im Blut
- 10 m Tiefe ca. 1 bar Druckunterschied
- Bei zu schnellem auftauchen Bläschenbildung in Gefäßen
- Gefäßschäden und Embolien



Taucher

Aus: Brown, T.L., LeMay, H.E. & Bursten, E.B. (2007)



Dekompressionskammer

$$K = \frac{\text{Partialdruck des Gases } p_a}{\text{Konzentration } [A] \text{ in Flüssigkeit}} \quad \Rightarrow \quad p_a = K \cdot [A]$$

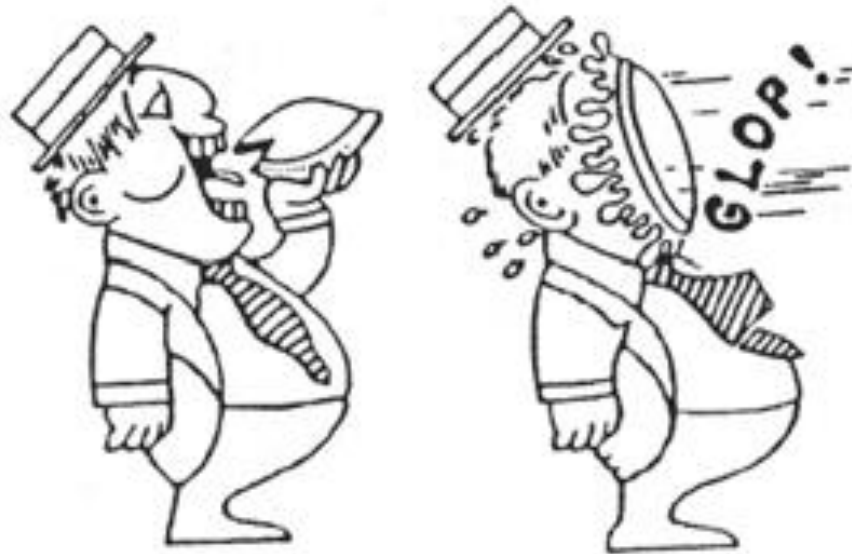


3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

Adsorption an Oberflächen

→ Gleichgewicht gas/fest oder flüssig/fest



Absorption: Im Phaseninneren
(z. B. Lösen eines Stoffes in flüssiger Phase)

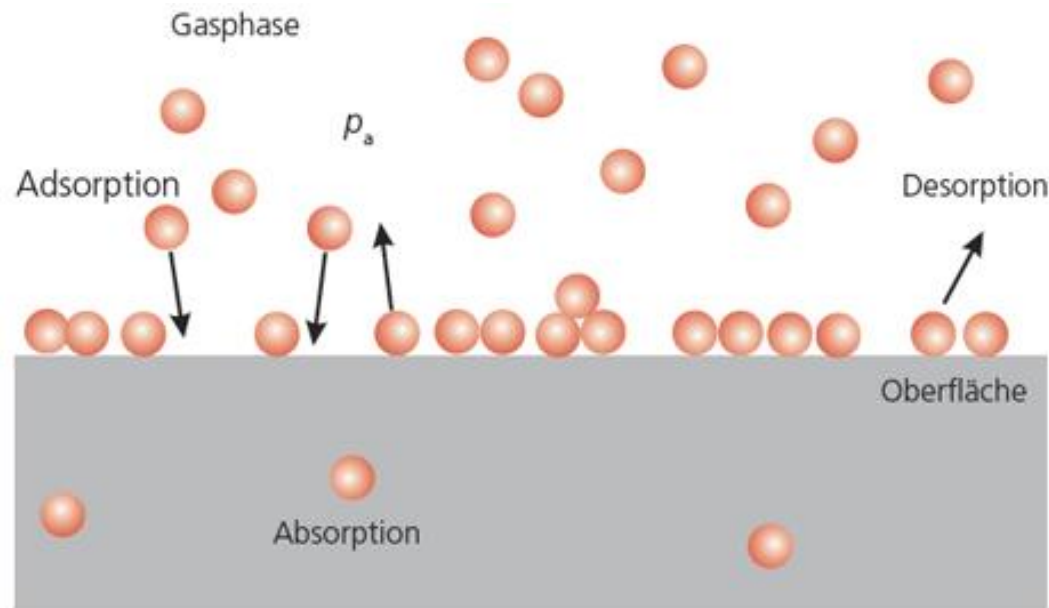
Adsorption: Auf der Oberfläche
(Wechselwirkung eines Stoffes mit **fester** Oberfläche)



Adsorption an Oberflächen

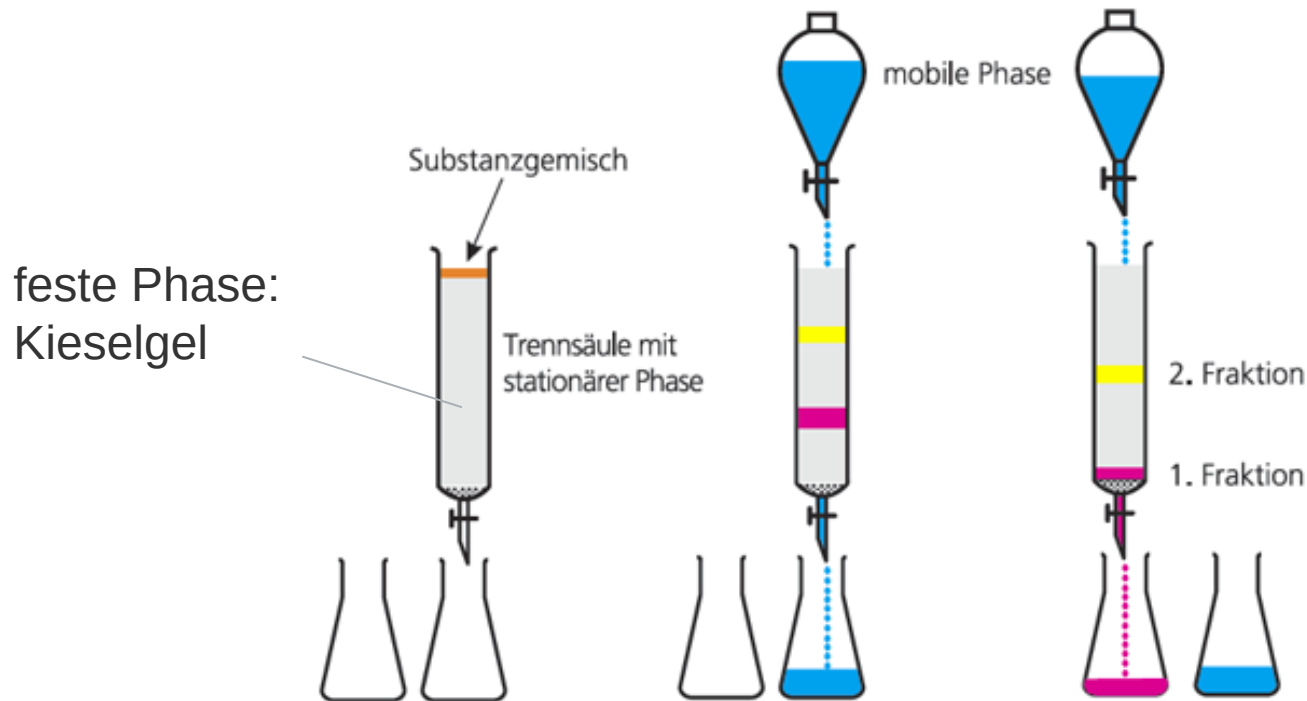
Abhängig von:

- Konzentration oder Partialdruck des Stoffes A
- Wechselwirkung von A mit Oberfläche
- Oberfläche des Adsorptionsmittels



Adsorption an Oberflächen

→ Anwendung in der Stofftrennung (Chromatographie) – Versuch?



→ Weitere Anwendung *Carbo Activatus* (Medizinische Aktivkohle)



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

Adsorption an Oberflächen

→ Anwendung in der Stofftrennung (Chromatographie) - siehe Versuch



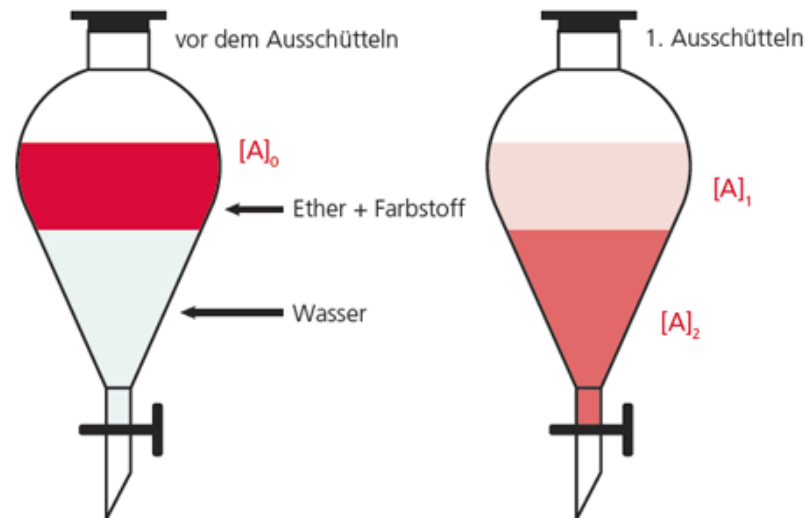
→ Feste Phase: Zellulose



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

Verteilungsgleichgewichte Flüssig/Flüssig



Nernstsches Verteilungsgesetz

$$K = \frac{[A]_{P1}}{[A]_{P2}}$$

P: Phasen

[A]: Konzentration von A in mol/L

K: Verteilungskoeffizient

→ Anwendungen: Stoffreinigung (Extraktion), Blut-Hirn-Schranke



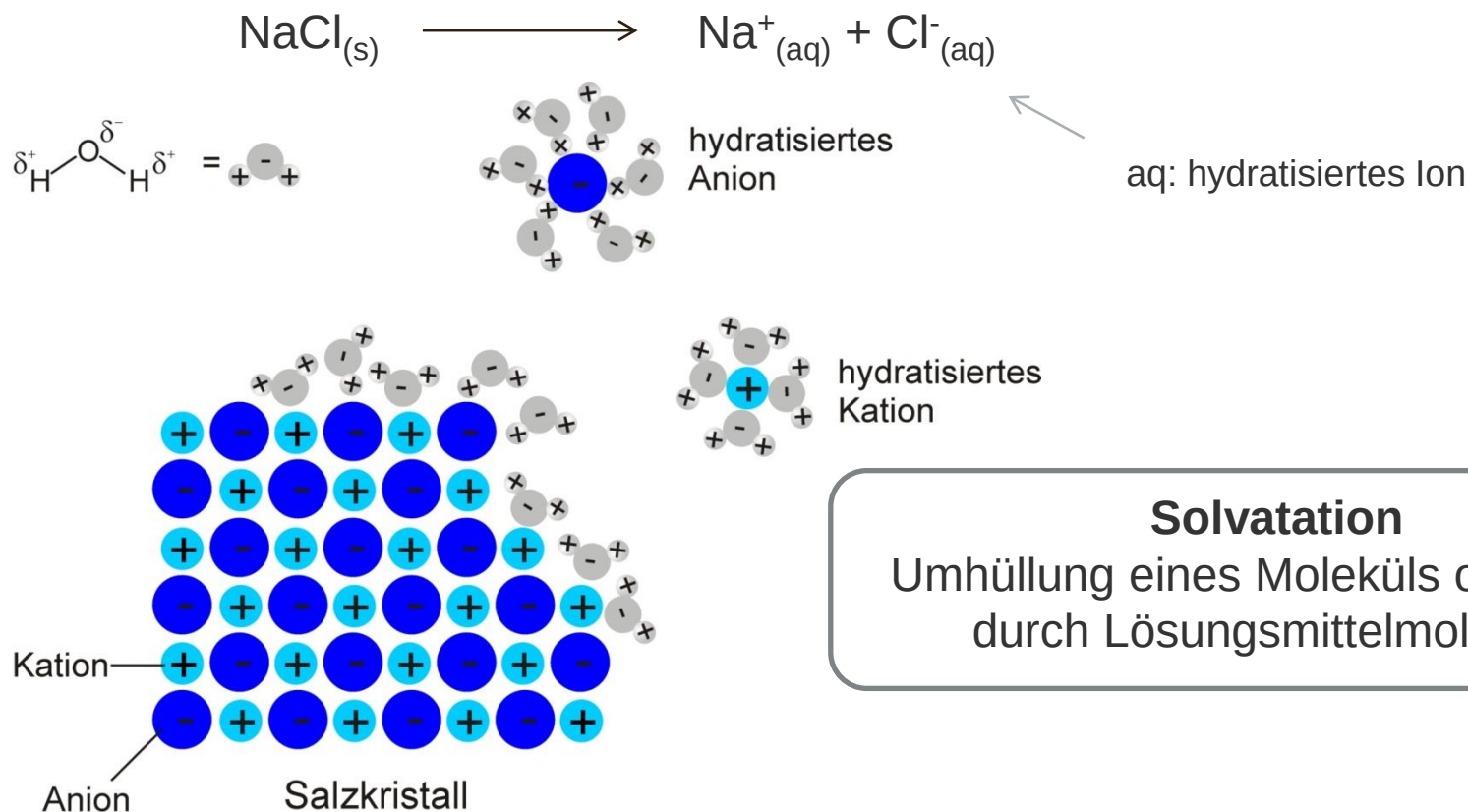
3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

Lösung von Salzen (Fest-Flüssig-Verteilungsgewicht)

→ Salze dissoziieren in Wasser zu hydratisierten Ionen

→ Grund für Löslichkeit: **Ion-Dipol-Wechselwirkung**



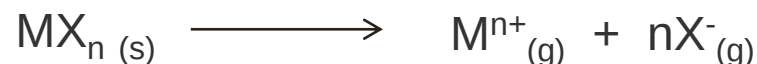
→ Hydratisierungsenergie vs. Gitterenergie des Kristalls



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

Gitterenergien ΔH_{gitter} ausgewählter Salze



Name	Summenformel	ΔH_{gitter}
Natriumchlorid	NaCl	+ 788 kJ/mol
Kaliumchlorid	KCl	+ 701 kJ/mol
Magnesium(II)chlorid	MgCl ₂	+ 2525 kJ/mol
Calcium(II)chlorid	CaCl ₂	+ 2146 kJ/mol

Die Gitterenergie ist abhängig von Größe und Ladung der Ionen. Je größer die Ladung und je kleiner der Radius der Ionen ist, umso höher ist die Gitterenergie



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

Hydratationsenthalpie ΔH_{Hyd} ausgewählter Ionen



Ion	Radius (10^{-9} m)	ΔH_{hyd} (kJ/mol)
Li^+	0,06	- 508
Na^+	0,095	- 398
K^+	0,133	- 308
Mg^{2+}	0,065	- 1908
Ca^{2+}	0,097	- 1577
Cl^-	0,181	- 376

Die Hydratationsenthalpie ist abhängig von Größe und Ladung der Ionen. Je größer die Ladung und je kleiner der Radius der Ionen ist, umso größer ist die Hydratationsenthalpie



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

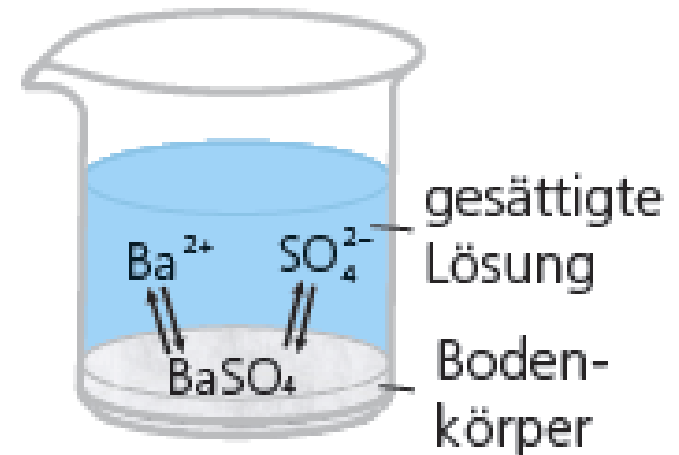
Löslichkeitsprodukt: beschreibt das Lösungsgleichgewicht



$$L_p = [K^+] \times [A^-]$$

$$L_p = [Ba^{2+}] \times [SO_4^{2-}] = 10^{-10} \text{ mol}^2 / \text{L}^2$$

dabei muss gelten: $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$



Lösungsgleichgewicht

→ aus diesen Informationen lässt sich die gelöste Stoffmengenkonzentration an Ba²⁺ - Kationen bestimmen



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[\text{Ba}^{2+}]^2 = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \sqrt{10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]^2 = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

Barium(II)-Ionen sind hochgiftig

- Ba(II)-Sulfat aber nicht!
- Löslichkeit Ba^{2+} aus BaSO_4 : 1.4 mg / L H_2O
- Löslichkeit Ba^{2+} aus BaCl_2 : 360 g / L H_2O



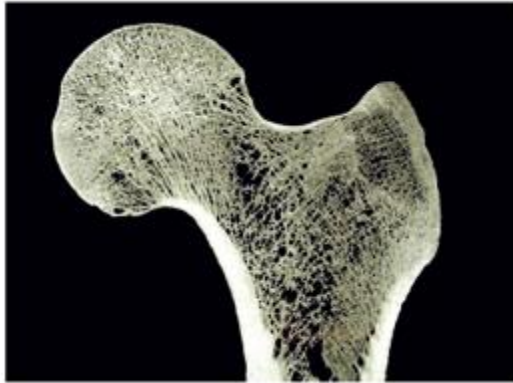
Röntgenkontrastaufnahme
des Dickdarms



3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

Rolle schwerlöslicher Salze in der Medizin



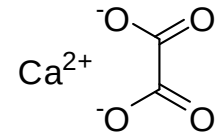
Knochen/Zähne:

Hydroxylapatit: $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$

Fluorapatit: $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$

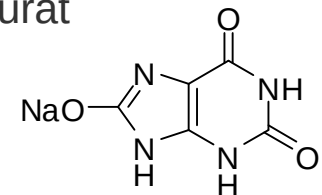


Nierensteine: Calciumoxalat



Akuter Gichtanfall im Großzehengelenk

Gichtanfall: Harnsäure als Natriumurat





3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

Diffusion entlang eines Konzentrationsgradienten

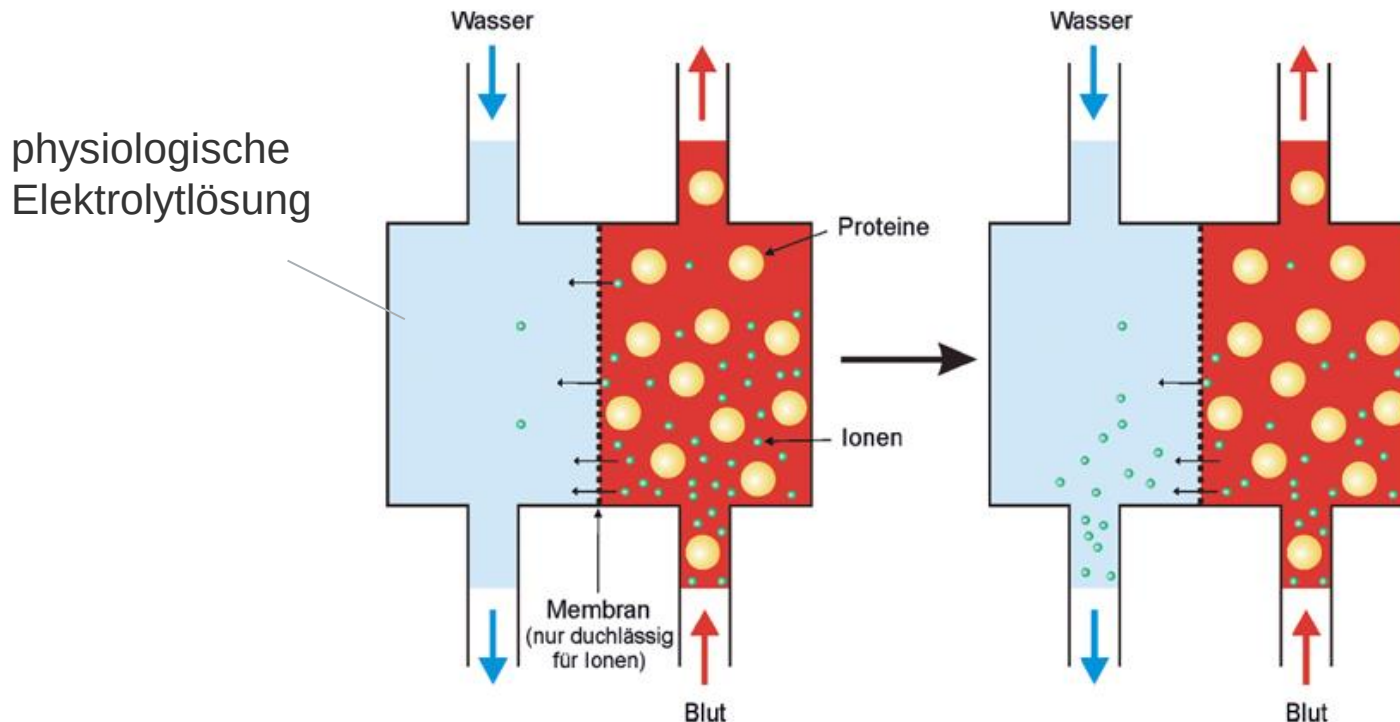
- Passive Diffusion
- Wanderung der Moleküle von hoher zu niedriger Konzentration
- Die Natur ist sozialistisch! Gleichverteilung ist erstrebenswert!
- Zur Ausbildung aktiver Konzentrationsgradienten sind immer Energie und semipermeable Membranen notwendig



Diffusion von Kalium-
permanganat in Wasser

Verteilungsgleichgewichte in Gegenwart von Membranen - **Dialyse**

- In homogenen Lösungen: passive Diffusion entlang eines Konzentrationsgradienten
- **Diffusion durch semipermeable Membran = Dialyse**
- Blutreinigung: Trennung von hochmolekularen Blutkomponenten (Proteine) und unerwünschten Stoffwechselprodukten (z. B. Harnstoff)

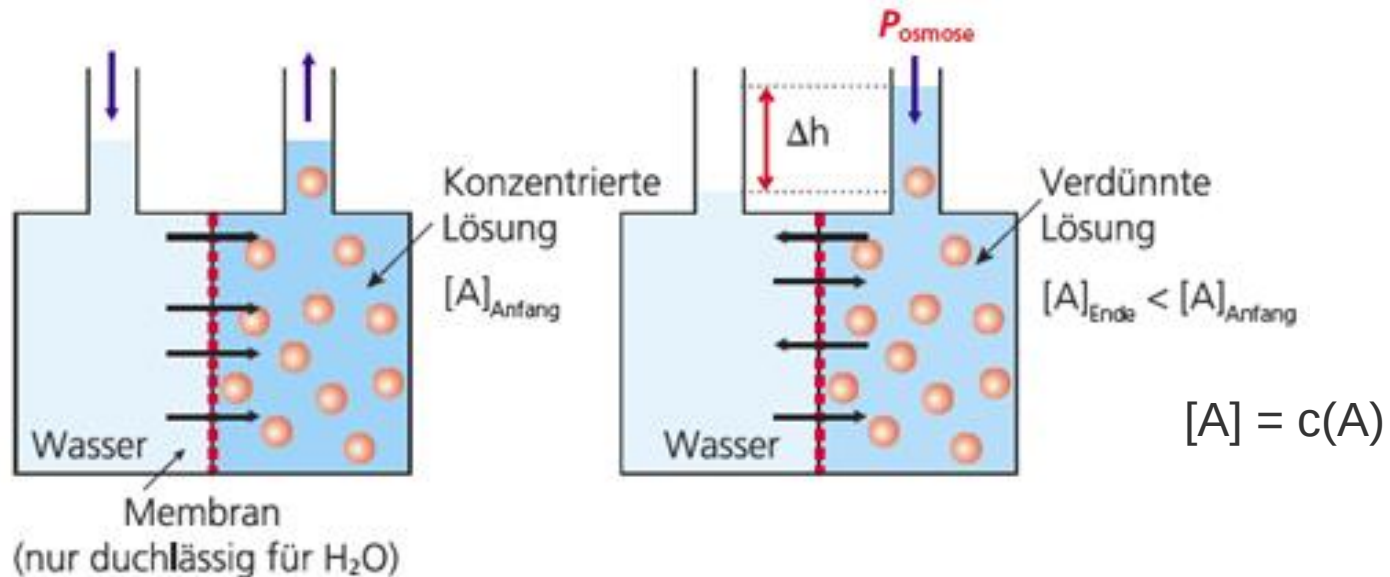


3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

Verteilungsgleichgewichte in Gegenwart von Membranen - **Osmose**

- Membran ist ausschließlich für das Lösemittel (z. B: Wasser) durchlässig
 - Wanderung der Lösemittelmoleküle **von reiner Phase zu konzentrierter Lösung**
- Lösung**



- **Konzentrationsgradient vs. Hydrostatischem Druck**
- Im GGW herrschender Druck: **osmotischer Druck p_{Os}**
- **van't Hoff'sches Gesetz: $p_{\text{Os}} = i \cdot c \cdot R \cdot T$**

Nur die Anzahl der Teilchen zählt,
nicht deren chemische Natur!



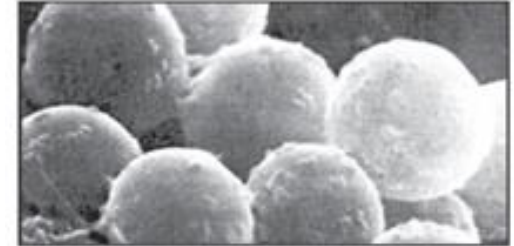
3. Zustandsformen, Phasengleichgewichte

3.4. Gemische, Phasengleichgewichte

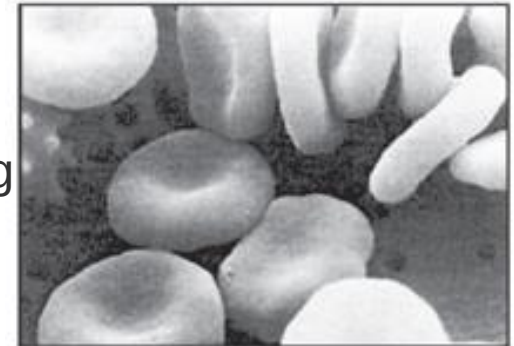
Verteilungsgleichgewichte in Gegenwart von Membranen - **Osmose** **Beispiel: Erythrocyten**

hypotone Umgebung

$p_{\text{osLösung}}$ niedrig

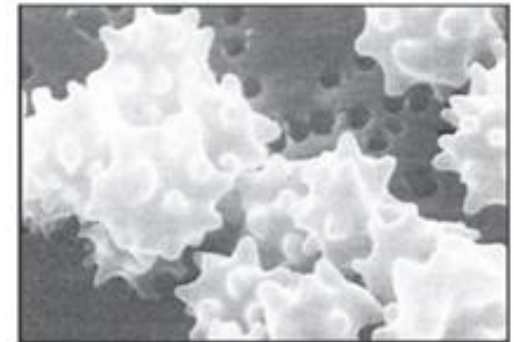


isotonische Umgebung



hypertone Umgebung

$p_{\text{osLösung}}$ hoch





Einführung in die Chemie für Medizintechnik

Kapitel 4: Chemische Reaktionen

Chemisches Gleichgewicht - Thermodynamik

Geschwindigkeit - Kinetik

Vorlesung: Dr. Markus Kramer (Akad. ORat)
Praktikum: Dr. Jochen Neumaier



Inhalt

- 4.1. Reaktionsgleichungen**
- 4.2. Thermodynamik**
- 4.3. Kinetik**
- 4.4. Chemisches Gleichgewicht**

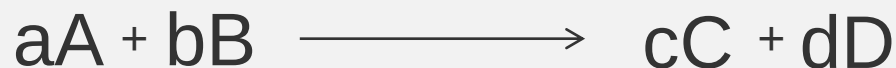


4. Chemische Reaktionen

4.1. Reaktionsgleichungen

Chemische Reaktionen = Stoffumwandlungen

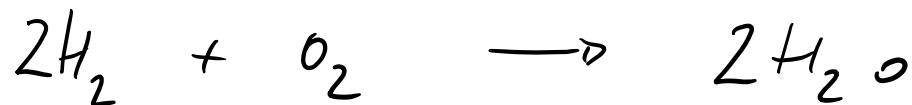
stöchiometrische
Faktoren
(ganze Zahlen)



Edukt(e)
(Reaktanden)

Produkt(e)

Knallgasreaktion





4. Chemische Reaktionen

4.1. Reaktionsgleichungen



Stöchiometrische Faktoren $n = a, b, c, d$:

- **Bestimmen Anzahl beteiligter Atome/Moleküle**
- **Stoffmenge n in mol**
- **Massen m in g ($m = n \cdot M$)**

Erhaltungsgrößen bei Chemischen Reaktionen:

- **Zahl der Atome**
- **Masse**
- **Ladung**



4. Chemische Reaktionen

4.1. Reaktionsgleichungen

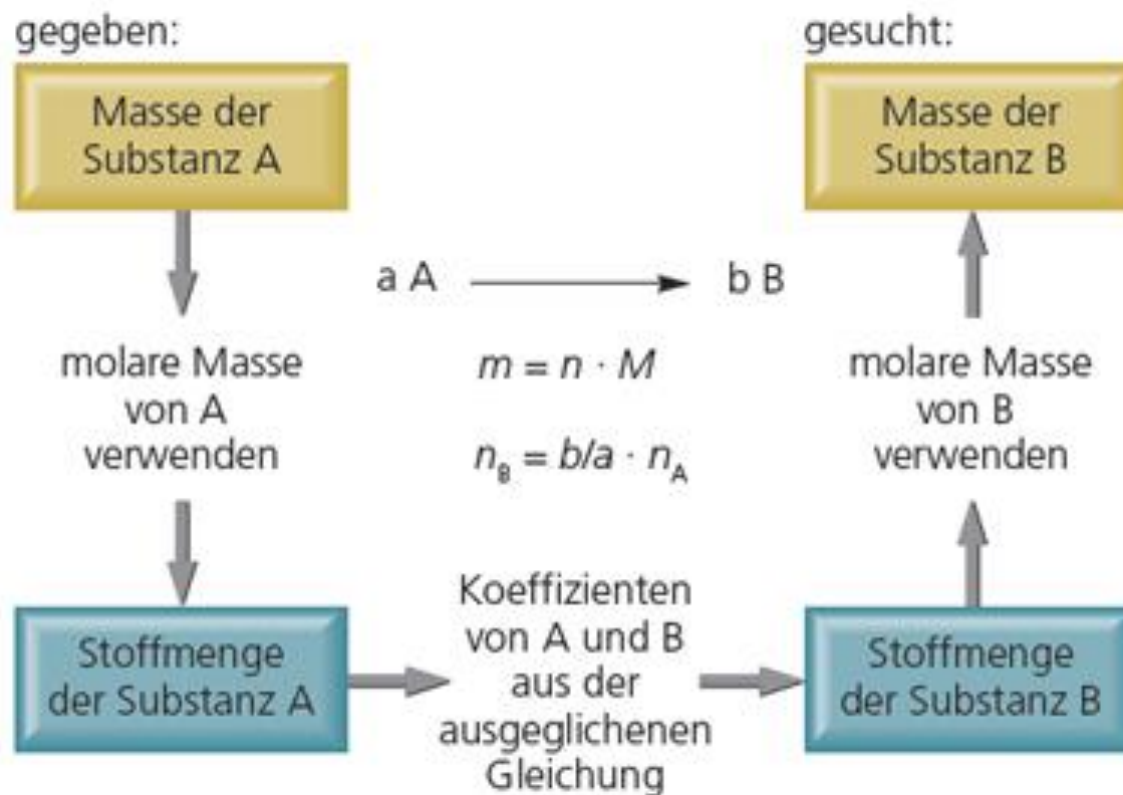


Abbildung 5.2: Stöchiometrisches Rechnen. Die Masse m eines in einer Reaktion gebildeten Produktes B kann mithilfe der Masse des verbrauchten Eduktes A berechnet werden. Benötigt werden dazu die molaren Massen M und die richtigen stöchiometrischen Koeffizienten.

Nach: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

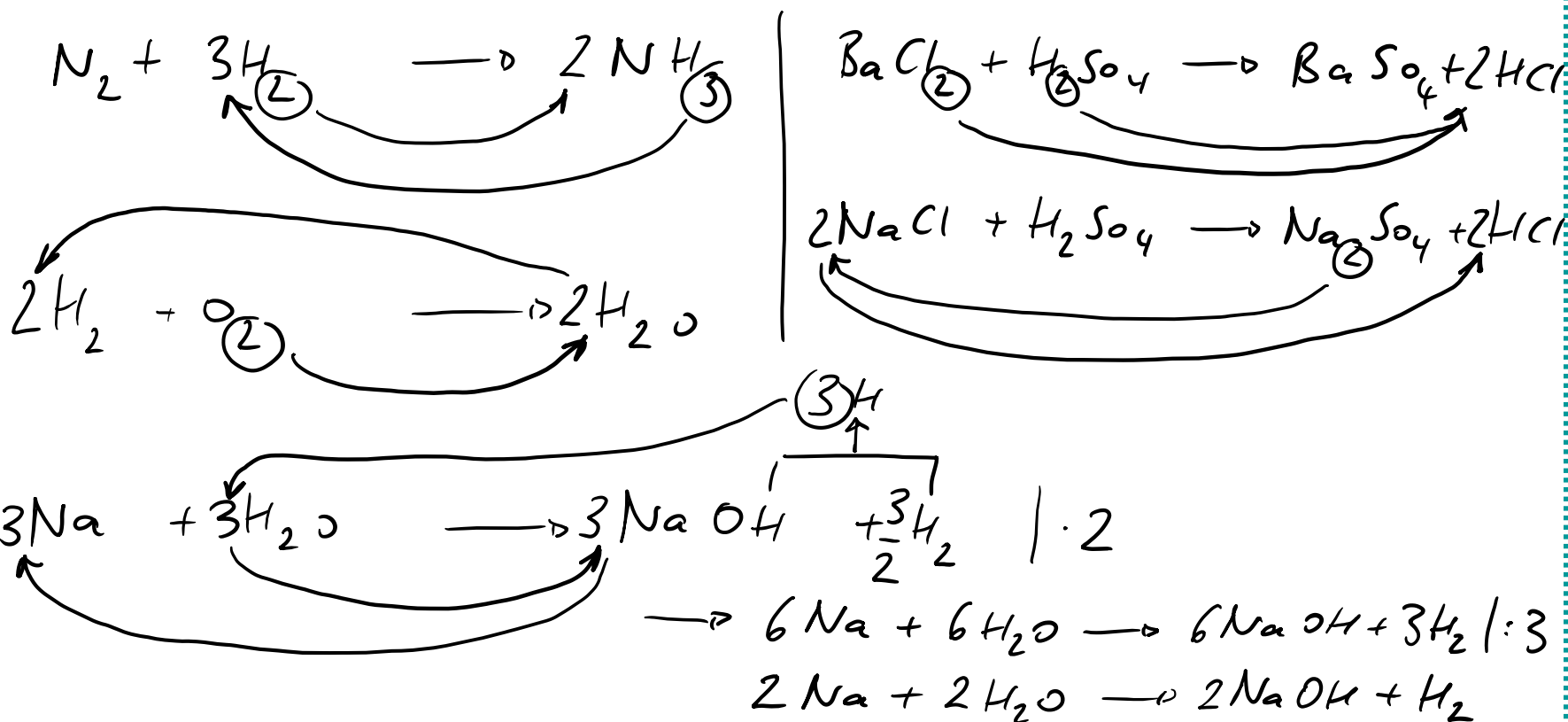


4. Chemische Reaktionen

4.1. Reaktionsgleichungen

Aufstellen von Reaktionsgleichungen

1. Alle Edukte und Produkte aufschreiben.
2. Massen- und Ladungsbilanz aufstellen und ausgleichen.
3. Formel auf ganzzahlige Werte erweitern



4. Chemische Reaktionen

4.2. Thermodynamik

Thermodynamik: Energetische Betrachtungen chemischer Reaktionen





1. Hauptsatz der Thermodynamik

Energie kann weder erschaffen, noch vernichtet werden

Erscheinungsformen der Energie

- Energie in chemischen Bindungen (chemische Energie)
- Thermische Energie (Wärme)
- Elektromagnetische Strahlung (z. B. Licht)
- Elektrische Energie (Redox-Reaktionen)
- Mechanische Energie (E_{kin} und E_{pot})

Einheiten der Energie: **Joule (J)**

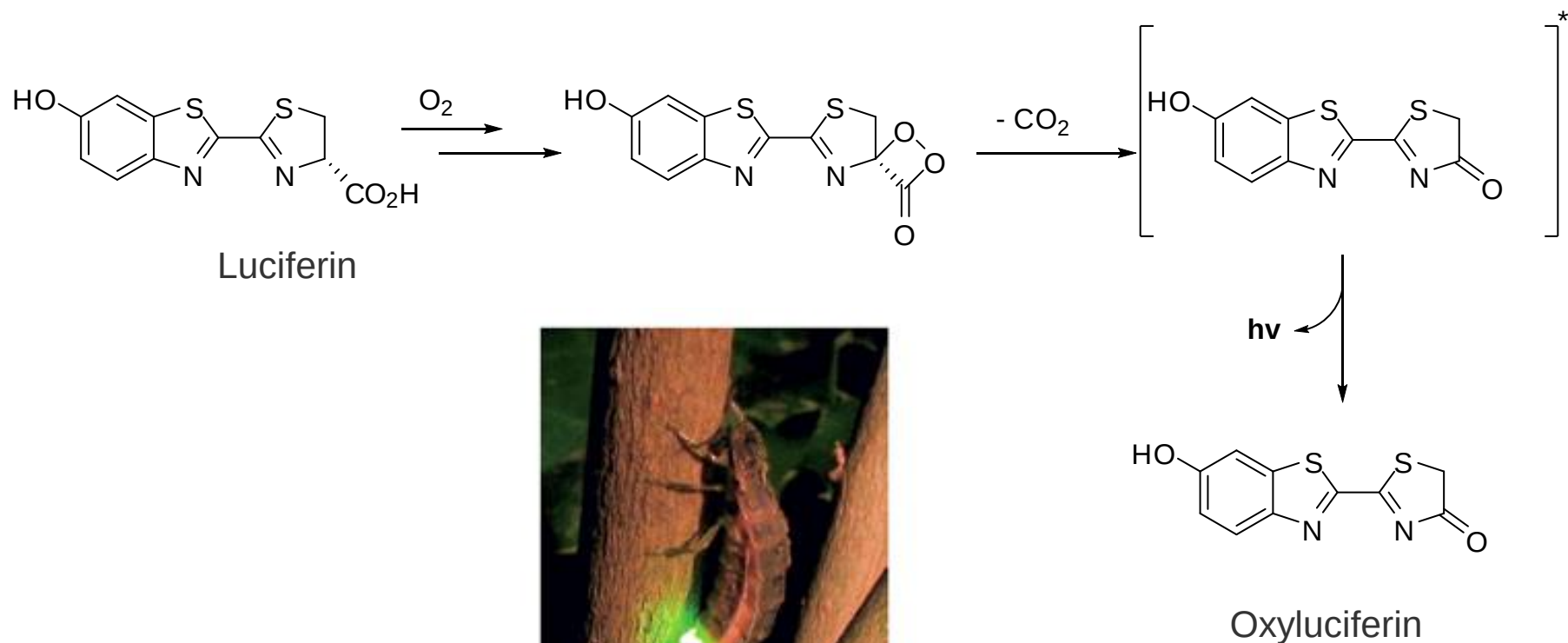
$$1 \text{ J} = 0,24 \text{ cal}$$

$$1 \text{ cal} = 4,19 \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Nm} = 1 \text{ Ws}$$

4. Chemische Reaktionen

4.2. Thermodynamik



Leuchtkafer (Glühwürmchen)

Umwandlung:
chemische Energie → Licht



4. Chemische Reaktionen

4.2. Thermodynamik

Offenes System

→ Energie und Stoffaustausch mit Umgebung

Geschlossenes System

→ Energieaustausch mit der Umgebung

Abgeschlossenes System

→ Kein Energieaustausch und kein Materieaustausch mit der Umgebung





4. Chemische Reaktionen

4.2. Thermodynamik

Innere Energie: Summe aller kinetischen und potentiellen Energiewerte sämtlicher Bestandteile des Systems

- Bei Verbindungen: die Energien der Bewegungen der Teilchen, die Rotationen und inneren Schwingungen in den Molekülen, die Energien der Kerne und Elektronen aller Atome
- Wert: U (absoluter Wert nicht bekannt) $\rightarrow \Delta U = U_{\text{Ende}} - U_{\text{Anfang}}$

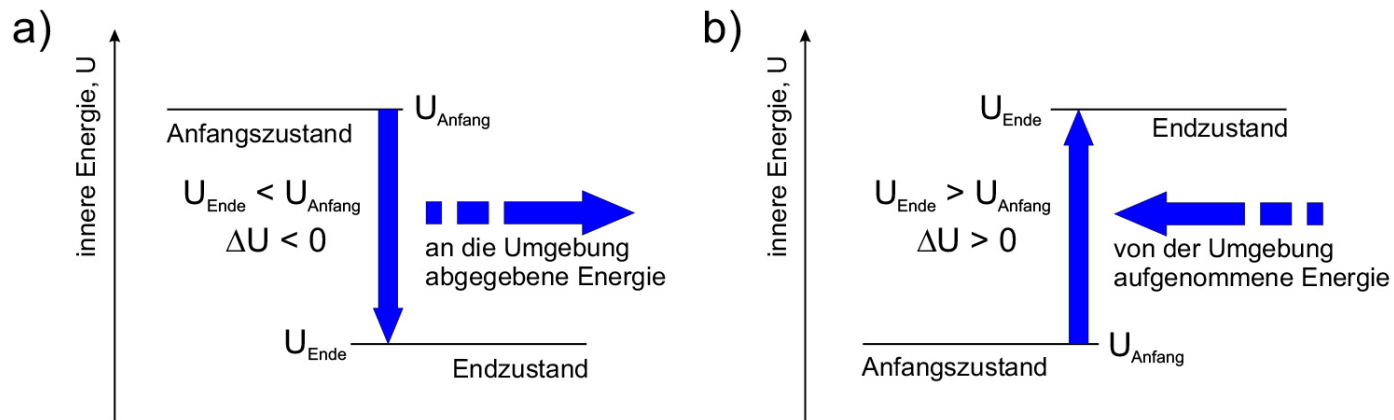


Abbildung 5.1: Änderung der inneren Energie eines Systems in Abhängigkeit von den Energien der Anfangs- und Endzustände: a) Energie wird an Umgebung abgegeben; b) Energie wird von Umgebung aufgenommen

$$\Delta U = Q + W \quad (Q: \text{Wärme}, W: \text{Arbeit})$$

Enthalpie: Wärme bei konstanten Druck: ΔH

- Bei Reaktionen: Reaktionsenthalpie $\Delta H = H_{\text{Produkte}} - H_{\text{Edukte}}$



$$\Delta H = - 466 \text{ kJ/mol}$$

$$\Sigma \text{ BDE}_{\text{H}_2 \text{ und O}_2} > \text{BDE}_{\text{Wasser}}$$

→ Die Chemischen Bindungen im Wasser enthalten weniger Energie als die Summe der chemischen Bindungen im H_2 und O_2

BDE: Bindungsdissoziationsenergien



4. Chemische Reaktionen

4.2. Thermodynamik

Bindungsdissoziationsenergie: Energie (ΔH) der Homolyse (je ein Elektron $\cdot$ an die 2 Bindungspartner) einer Bindung:



Bindung	ΔH (kJ/mol)	Bindung	ΔH (kJ/mol)
H-O-H	459	H-H	436
H ₃ C-H	435	O=O	498
H ₃ C-OH	383	H ₃ C-Br	293
H ₃ C-CH ₃	368	H ₃ C-I	234
H-Cl	431	Cl-Cl	243
H-Br	366	Br-Br	192
H-I	298	I-I	151
H ₃ C-Cl	349	HO-OH	213



4. Chemische Reaktionen

4.2. Thermodynamik



Bindung	ΔH (kJ/mol)
H-O-H	459
H-H	436
O=O	498

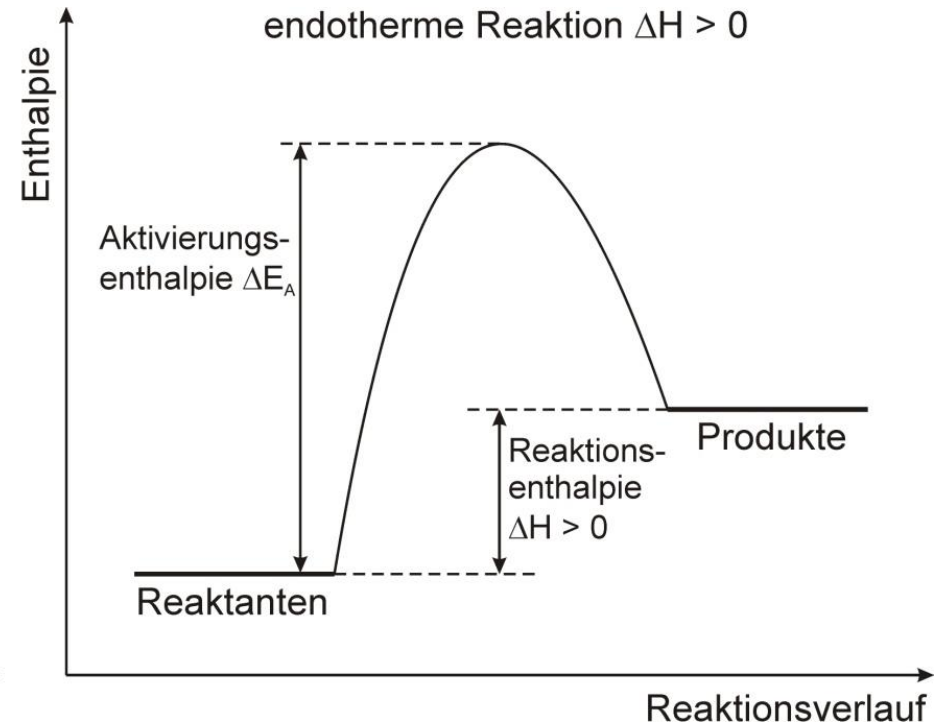
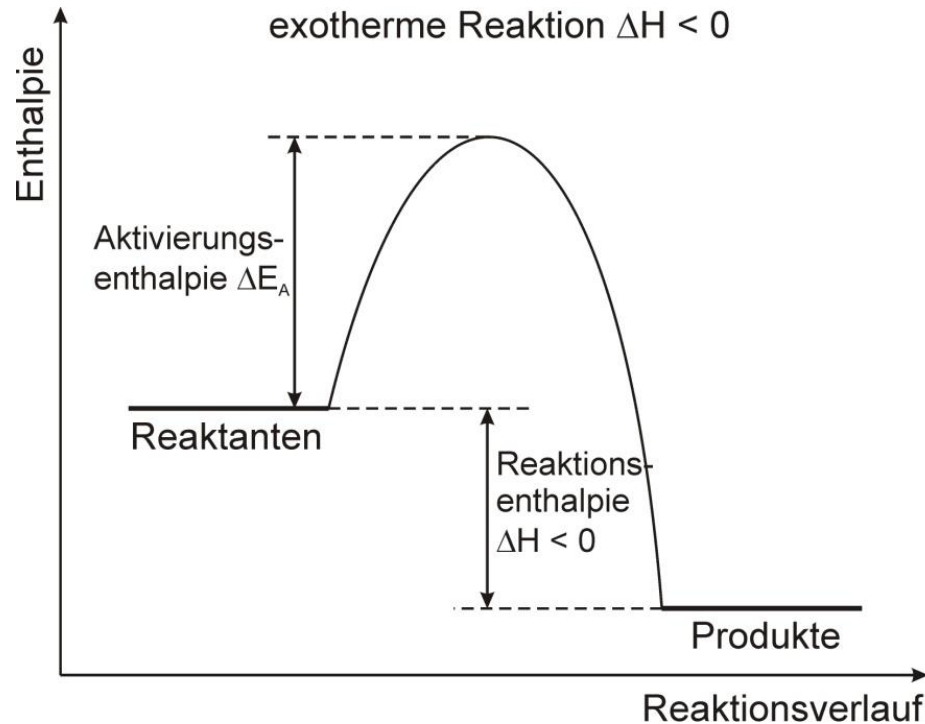
$$\Delta_r H = H(\text{Produkte}) - H(\text{Edukte})$$

$$\Delta_r H = 2 \cdot \Delta H(\text{H}_2\text{O}) - (2 \cdot \Delta H(\text{H}_2) + \Delta H(\text{O}_2))$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= (2 \cdot 459 - (2 \cdot 436 + 498)) \text{ kJ/mol} \\ &= (918 - 1370) \text{ kJ/mol} = -452 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

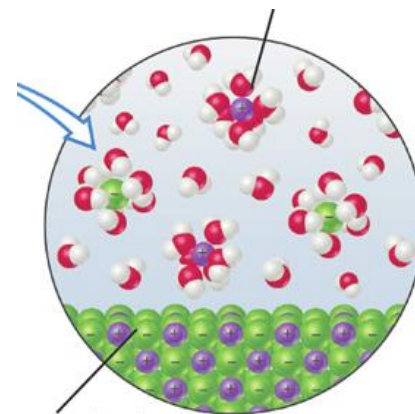


Exotherme vs. Endotherme Reaktionen



Warum laufen auch endotherme Prozesse ($\Delta H > 0$) freiwillig ab?

- Endothermes Lösen von Salzen (z. B. NH_4Cl , NaCl)
- Verdampfung von Wasser



Entropie S

- Maß für die Unordnung eines Zustands
- Zweite Triebkraft einer Reaktion (neben $\Delta H < 0$) ist die Zunahme der Unordnung des Systems

$\Delta S > 0$: Unordnung nimmt zu - günstig

$\Delta S < 0$: Unordnung nimmt ab - ungünstig



4. Chemische Reaktionen

4.2. Thermodynamik





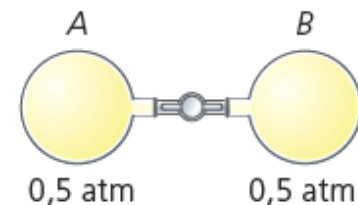
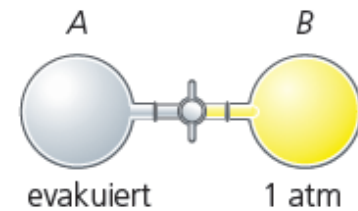
2. Hauptsatz der Thermodynamik

Bei einem Prozess in einem *abgeschlossenen System* muss sich die Reaktionsentropie erhöhen oder konstant bleiben $\Delta S \geq 0$

$\Delta S = 0$: reversibler Prozess

$\Delta S > 0$: irreversibler Prozess

! Für Chemische Reaktionen in einem offenen oder geschlossenen System gilt dieser Zusammenhang nicht – Reaktionen können daher auch bei Entropieabnahme ablaufen !



Expansion eines idealen Gases ins Vakuum

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)



4. Chemische Reaktionen

4.2. Thermodynamik

Triebkraft einer chemischen Reaktion: Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Gibbs Energie

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta H < 0$: *Exotherm*

$\Delta H > 0$: *Endotherm*

$\Delta G < 0$: *Exergon*

$\Delta G > 0$: *Endergon*

ΔH : Reaktionsenthalpie (Aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge)

ΔS : Reaktionsentropie (Maß für die Unordnung des Systems)

ΔH	ΔS	ΔG	Prozess ist
< 0	> 0	< 0	immer freiwillig
> 0	< 0	> 0	nie freiwillig
< 0	< 0	> 0 < 0	bei hoher Temperatur nicht freiwillig bei niedriger Temperatur freiwillig, wenn $T < \Delta H/\Delta S$
> 0	> 0	> 0 < 0	bei niedriger Temperatur nicht freiwillig bei hoher Temperatur freiwillig, wenn $T > \Delta H/\Delta S$



Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^0$

Die Standardbildungsenthalpie entspricht der Reaktionsenthalpie, die bei der Bildung von 1 Mol einer chemischen Verbindung aus den Elementen in Ihrer stabilsten Modifikation unter Standardbedingungen frei wird

Die Standardbildungsenthalpie von Elementen in Ihrer stabilsten Modifikation ist definitionsgemäß gleich Null

Rechenbeispiel

**Beispiel ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0
der NH_4Cl -Zersetzung**



4. Chemische Reaktionen

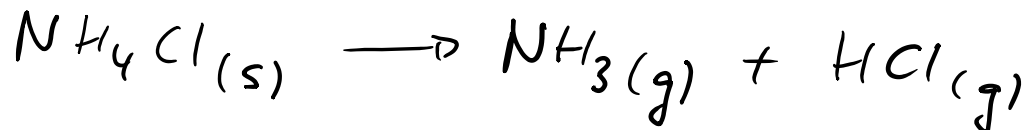
4.2. Thermodynamik

Substanz	$\Delta_f H^0$ [kJ/mol]	$\Delta_f G^0$ [kJ/mol]	S^0 [J/mol K]
Ca(OH) ₂	-985,2	-897,5	83,4
CaCO ₃	-1207,8	-1129,1	91,7
CaO	-634,9	-603,3	38,1
Cl (atomar)	121,3	105,3	165,2
Cl ₂	0,0		223,1
KCl	-436,5	-408,5	82,6
NaCl	-411,2	-384,1	72,1
NaHCO ₃ (s)	-950,8	-851,0	101,7
Na ₂ CO ₃ (s)	-1130,7	-1044,4	135,0
H ₂ O	-285,8	-237,1	70,0
HCl	-92,3	-95,3	186,9
H ₂ SO ₄	-814,0	-690,0	156,9
NH ₃	-45,9	-16,4	192,8
NH ₄ Cl	-314,4	-202,9	94,6
NO	91,3	87,6	210,8
NO ₂	33,2	51,3	240,1



4. Chemische Reaktionen

4.2. Thermodynamik



Substanz	$\Delta_f H^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta_f G^\circ$ [kJ/mol]	S° [J/mol K]
HCl	-92,3	-95,3	186,9
NH ₃	-45,9	-16,4	192,8
NH ₄ Cl	-314,4	-202,9	94,6

Reaktion freiwillig bei 25°C? **Nein!**

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \rightarrow \Delta S^\circ = S^\circ(\text{Produkte}) - S^\circ(\text{Edukte})$$

$$= (192,8 + 186,9 - 94,6) \text{ J/(mol K)} = 285,1 \text{ J/(mol K)}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(\text{Produkte}) - \Delta H^\circ(\text{Edukte})$$

$$= (-45,9 + (-92,3)) - (-314,4) \text{ kJ/mol} = 176,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = 176,2 \text{ kJ/mol} - 298,15 \text{ K} \cdot 0,285 \text{ kJ/(mol K)} = 91,23 \text{ kJ/mol}$$

Reaktion freiwillig bei 500°C? **Ja!**

$$\Delta G^\circ = 176,2 \text{ kJ/mol} - 773,15 \text{ K} \cdot 0,285 \text{ kJ/(mol K)} = -44,15 \text{ kJ/mol}$$



Die **Thermodynamik** einer Reaktion beschreibt
die Änderung der Energiezustände
der Moleküle während der Reaktion

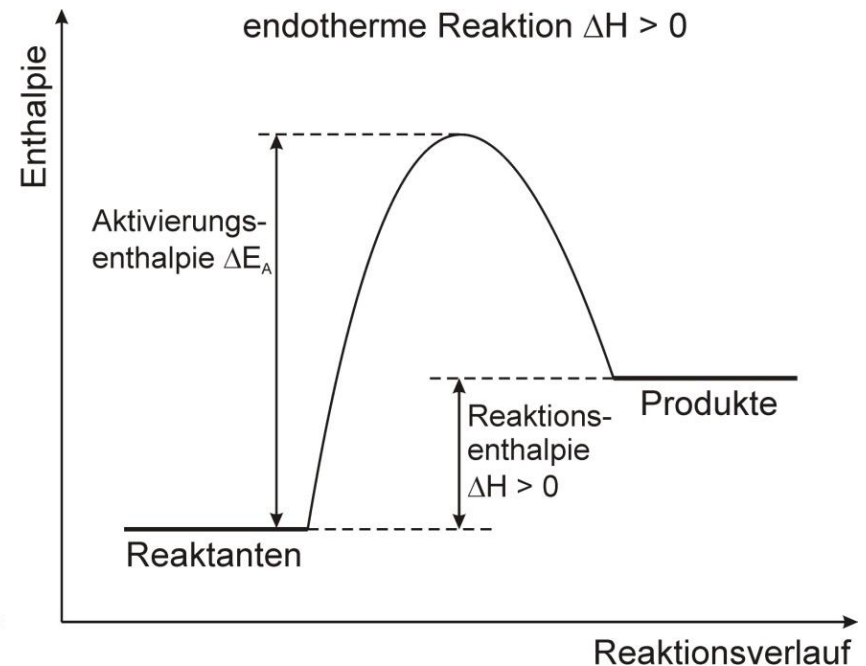
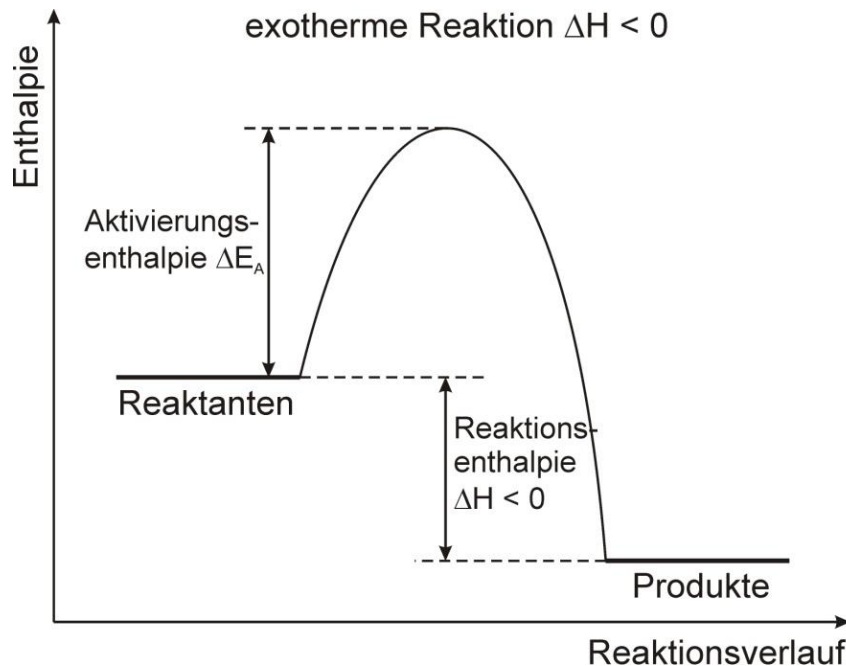
Die **Kinetik** einer Reaktion beschreibt
die Geschwindigkeit mit der sich die Konzentration
der Edukte und Produkte ändern, also mit welchem
Tempo das Gleichgewicht erreicht wird



4. Chemische Reaktionen

4.3. Kinetik

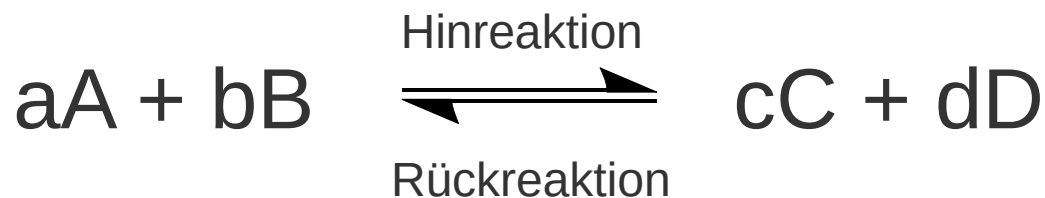
- Reaktionsgeschwindigkeit: wie ändert sich die Konzentration der Substanzen pro Zeiteinheit im Verlauf der chemischen Reaktion
- Beeinflusst durch: Aggregatzustand, Konzentration, Temperatur, Katalysator
- Aktivierungsenergie: Energiewert der aufgebracht werden muss, damit eine Reaktion abläuft: ΔE_a





4. Chemische Reaktionen

4.4. Chemisches Gleichgewicht



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$K > 1$ Reaktion läuft in Richtung Produkte – GGW liegt rechts

$K = 1$ Gleichgewicht liegt in der Mitte

$K < 1$ GGW liegt auf Seiten der Edukte



4. Chemische Reaktionen

4.4. Chemisches Gleichgewicht

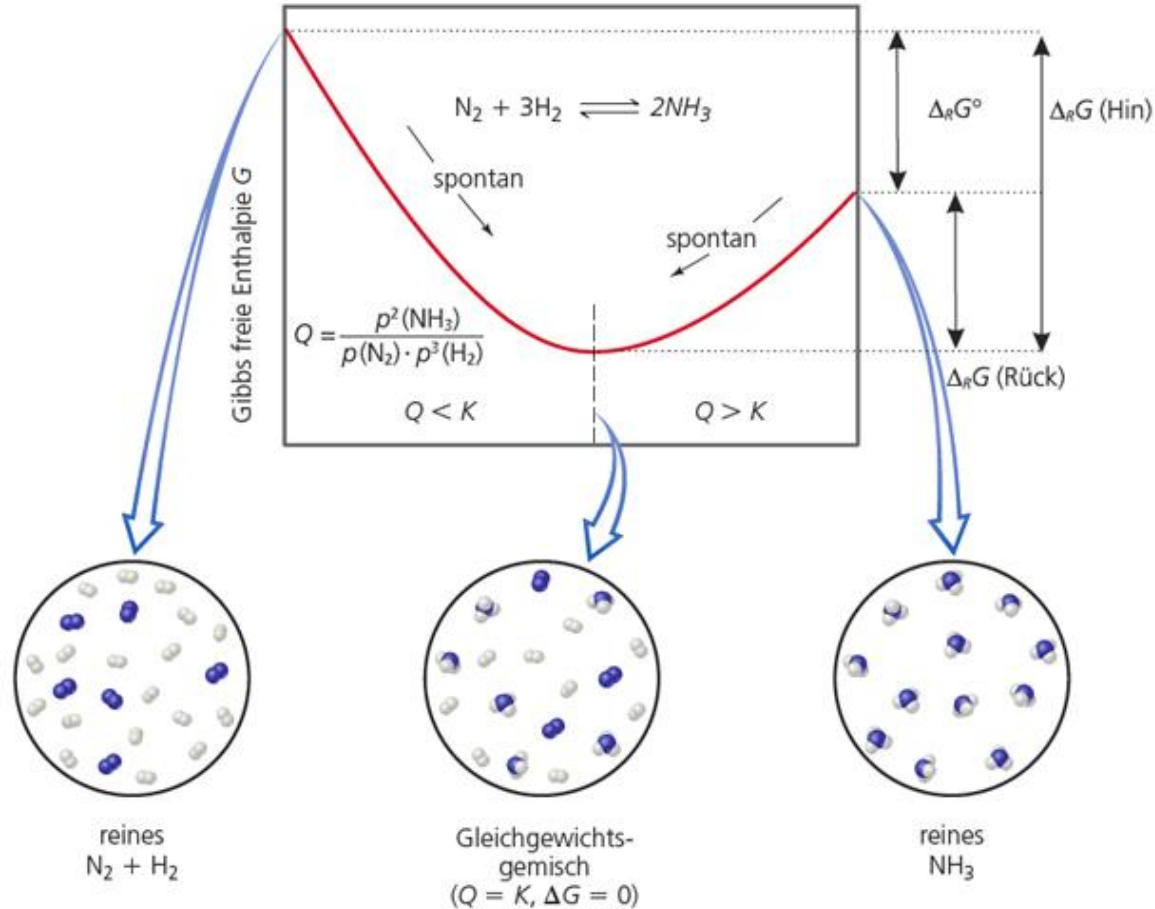


Abbildung 5.10: Gibbs Energie G und Gleichgewicht. Wenn beim Haber-Bosch-Verfahren die Reaktionsmischung zu viel N_2 und H_2 enthält ($Q < K$), findet spontan die Hinreaktion statt ($\Delta_R G(\text{Hin}) < 0$). Ist hingegen zu viel Ammoniak vorhanden und ist damit $Q > K$, dann findet spontan die Rückreaktion statt ($\Delta_R G(\text{Rück}) < 0$). Im Gleichgewicht ist dann $Q = K$ und $\Delta_R G(\text{Hin}) = \Delta_R G(\text{Rück})$ und damit $\Delta_R G = 0$.

Nach: Brown, T.L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)



Prinzip des kleinsten Zwangs

Prinzip von Le Chatelier

Bei Störung eines chemischen Gleichgewichts durch Änderung von Temperatur, Druck oder Konzentration, verschiebt sich das Gleichgewicht entgegen dieser Störung

- **Endotherme Reaktionen und Temperaturerhöhung: GGW verschiebt sich zu Produkten**
- **Exotherme Reaktionen und Temperaturerhöhung: GGW verschiebt sich zu Edukten**



4. Chemische Reaktionen

4.4. Chemisches Gleichgewicht

Prinzip des kleinsten Zwangs - Konzentrationseffekte

$A + B \rightleftharpoons C + D$	Veränderung der Gleichgewichtslage
Zugabe von A oder B	Verschiebung nach rechts
Entfernung von A oder B	Verschiebung nach links
Zugabe von C oder D	Verschiebung nach links
Entfernung von C oder D	Verschiebung nach rechts

→ Änderung von Druck (p) und Volumen (V) ist nur bei Änderung der Anzahl an Gasteilchen relevant

4. Chemische Reaktionen

4.4. Chemisches Gleichgewicht

In Zellen:
kein thermodynamisches GGW sondern **Fließgleichgewicht**

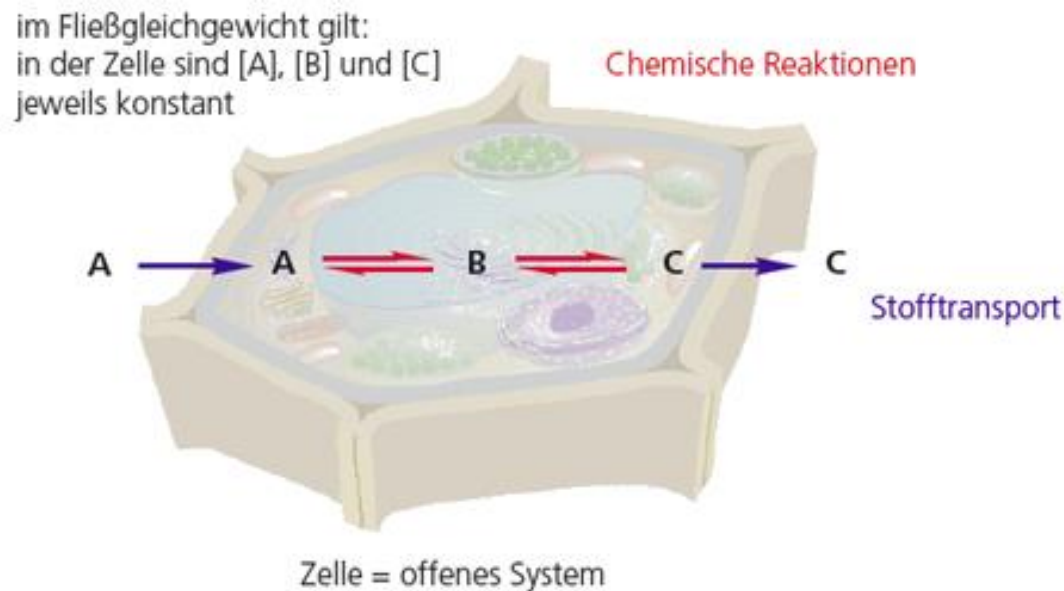


Abbildung 5.13: Fließgleichgewicht. Das Fließgleichgewicht hat sich dann eingestellt, wenn A genauso schnell zugeführt wird, wie C aus der Zelle abgeführt wird. Die Stationärkonzentration des Stoffes B hängt daher von den Geschwindigkeiten der Stofftransporte von A und C ab.



Einführung in die Chemie für Medizintechnik

Kapitel 5: Säuren und Basen

Vorlesung: Dr. Markus Kramer (Akad. ORat)
Praktikum: Dr. Jochen Neumaier



Inhalt

- 5.1. Säure/Base Definition**
- 5.2. pH/pOH-Wert**
- 5.3. Stärke von Säuren und Basen**
- 5.4. Titration**



5. Säuren und Basen

5.1. Säure/Base Definition

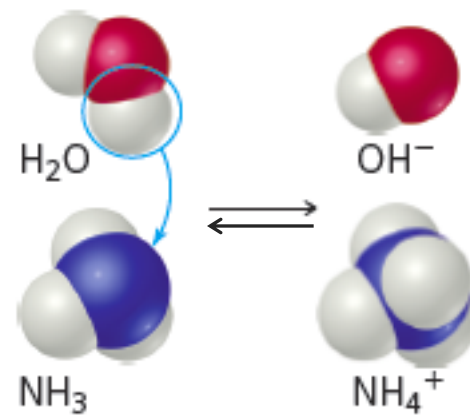
Brønsted-Säure-Base-Konzept

Säuren

↗ Brønsted-Säure → Protonendonor

Basen

↗ Brønsted-Base → Protonenakzeptor



Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E.
& Bursten, E. B. (2007)



5. Säuren und Basen

5.1. Säure/Base Definition

Lewis-Säure-Base-Konzept

Säuren

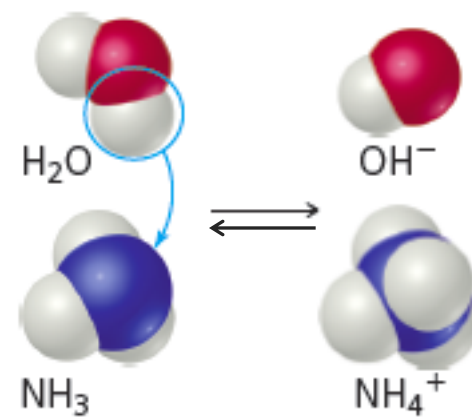
↗ Brønsted-Säure → Protonendonor

↘ Lewis-Säure → Elektronenakzeptor,
„hat eine Elektronenlücke“

Basen

↗ Brønsted-Base → Protonenakzeptor

↘ Lewis-Base → Elektronendonor,
„kann mit seinen Elektronen Teilchen
akzeptieren“



Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E.
& Bursten, E. B. (2007)

→ Im Allgemeinen ist mit dem Begriff Säure/Base die Brønsted-Definition gemeint

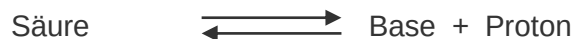
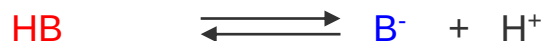
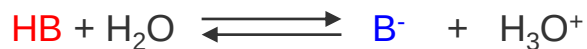


5. Säuren und Basen

5.1. Säure/Base Definition

Konjugierte Säure/Base-Paare:

Allgemein:



B^- : konjugierte Base zu HB

HB : konjugierte Säure zu B^-

Wasser:



Schwefelsäure:



Phosphorsäure:



Säure		Base
HClO_4	100% in H_2O	ClO_4^-
HCl	100% in H_2O	Cl^-
HNO_3	100% in H_2O	NO_3^-
H_3O^+		H_2O
H_3PO_4		H_2PO_4^-
CH_3COOH		CH_3COO^-
H_2CO_3		HCO_3^-
H_2S		HS^-
NH_4^+		NH_3
HCN		CN^-
HCO_3^-		CO_3^{2-}
HS^-		S^{2-}
H_2O		OH^-
NH_3	100% in H_2O	NH_2^-

Säurestärke nimmt zu ↑
 Basenstärke nimmt zu ↓

Amphoter/Ampholyt:

Teilchen, dass sowohl als **Säure**, als auch als **Base** reagieren kann



pH/pOH-Wert:



$$K = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}]} \longrightarrow K_W = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]$$

Ionenprodukt des Wassers

Bei 25 °C gilt: $K_W = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2}$

$$[\text{H}^+]^2 = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \longrightarrow [\text{H}^+] = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg(10^{-7}) = 7 = \text{pH}(\text{Wasser})$$

$$[\text{OH}^-]^2 = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{L}^2} \longrightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$-\lg[\text{OH}^-] = -\lg(10^{-7}) = 7 = \text{pOH}(\text{Wasser})$$

$\text{pH} + \text{pOH} = 14$

pH-Wert: negativer dekadischer Logarithmus der Konzentration an H^+ -Ionen

pOH-Wert: negativer dekadischer Logarithmus der Konzentration an OH^- -Ionen



pH/pOH-Wert:

		[H ⁺]	pH	pOH	[OH ⁻]
		1	0	14	1·10 ⁻¹⁴
↑ stärker sauer	Magensäure	1·10 ⁻¹	1	13	1·10 ⁻¹³
	Zitronensaft	1·10 ⁻²	2	12	1·10 ⁻¹²
	Cola, Essig	1·10 ⁻³	3	11	1·10 ⁻¹¹
	Bier	1·10 ⁻⁴	4	10	1·10 ⁻¹⁰
	schwarzer Kaffee	1·10 ⁻⁵	5	9	1·10 ⁻⁹
		1·10 ⁻⁶	6	8	1·10 ⁻⁸
neutral	Milch	1·10 ⁻⁷	7	7	1·10 ⁻⁷
	menschliches Blut	1·10 ⁻⁷	7	7	1·10 ⁻⁷
↓ stärker basisch		1·10 ⁻⁸	8	6	1·10 ⁻⁶
		1·10 ⁻⁹	9	5	1·10 ⁻⁵
	Kalkwasser	1·10 ⁻¹⁰	10	4	1·10 ⁻⁴
		1·10 ⁻¹¹	11	3	1·10 ⁻³
	Salmiakgeist	1·10 ⁻¹²	12	2	1·10 ⁻²
	Haushaltsbleiche	1·10 ⁻¹³	13	1	1·10 ⁻¹
		1·10 ⁻¹⁴	14	0	1

Abbildung 5.9: H⁺- und OH⁻-Konzentrationen einiger gebräuchlicher Substanzen bei 25 °C mit den entsprechenden pH- und pOH-Werten



Starke Säuren	Starke Basen
Chlorwasserstoffsäure HCl	Hydroxide der Alkalimetallkationen: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH
Bromwasserstoffsäure HBr	Hydroxide der Erdalkalimetallkationen Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2
Iodwasserstoffsäure HI	
Perchlorsäure HClO_4	
Salpetersäure HNO_3	
Schwefelsäure H_2SO_4	
Mittelschwache und schwache Säuren	Schwache Basen
Essigsäure H_3CCOOH	Ammoniak NH_3
Phosphorsäure H_3PO_4	
Fluorwasserstoff HF	

Tabelle 5.2: Häufig verwendete starke und schwache Säuren und Basen



pH-Wert von starken Säuren und Basen:

Starke Säuren und Basen liegen in Wasser
fast **vollständig dissoziiert** vor.

Daher gilt hier:

$$\text{pH} = -\lg(c(\text{Säure}))$$

bzw.

$$\text{pOH} = -\lg(c(\text{Base}))$$



Säure- und Basenkonstante:



$$K_S = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \longrightarrow \text{p}K_S = -\lg K_S$$



$$K_B = \frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \longrightarrow \text{p}K_B = -\lg K_B$$



Säure- und Basenkonstante:

Säuredissoziation:



$$K_S = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \longrightarrow \text{p}K_S = -\lg K_S$$

Reaktion der dazu konjugierten Base:



$$K_B = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \longrightarrow \text{p}K_B = -\lg K_B$$

$$K_S \cdot K_B = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_W = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$\longrightarrow \boxed{\text{p}K_S + \text{p}K_B = 14}$$



pH-Wert von schwachen Säuren und Basen:



$$K_S = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{x^2}{c_0 - x} \longrightarrow x^2 + K_S x - K_S c_0 = 0$$

$$\longrightarrow x = c(\text{H}^+) = -\frac{1}{2}K_S + \sqrt{\frac{1}{4}K_S^2 + K_S c_0} \longrightarrow x = c(\text{H}^+) \approx \sqrt{K_S c_0}$$

für schwache Säuren sehr klein

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = \frac{1}{2}(\text{p}K_S - \lg c(\text{Säure}))$$

für schwache Basen lässt sich das äquivalent formulieren, daher gilt auch hier:

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = \frac{1}{2}(\text{p}K_B - \lg c(\text{Base}))$$



Säure/konjugierte Base Chemische Formel pK_s/pK_b	Bedeutung
Chlorwasserstoff/Chlorid HCl/Cl^- -6/20	Starke Mineralsäure, eine Lösung von HCl-Gas in Wasser heißt Salzsäure, Magensaft (pH 1-2) enthält Salzsäure.
Salpetersäure/Nitrat $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$ -1,3/15,3	Starke Mineralsäure, wird zum Trennen von Gold und Silber verwendet (Scheidewasser), Nitrate sind Bestandteil von Düngemitteln.
Ameisensäure/Formiat $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$ 3,8/10,2	Konservierungsstoff, Nesselgift bei Pflanzen und Tieren (zum Beispiel Brennnessel, Ameise)
Essigsäure/Acetat $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2\text{H}/\text{H}_3\text{C}-\text{CO}_2^-$ 4,8/9,2	Haushaltessig enthält ca. 5 Prozent Essigsäure, Essigsäure wird als Säuerungsmittel in der Lebensmittelindustrie verwendet.
Hypochlorige Säure/Hypochlorit HOCl/OCl^- 7,5/6,5	Desinfektionsmittel mit bleichender und oxidierender Wirkung (► Kapitel 7.3), Eau de Javelle ist eine wässrige Lösung von Kaliumhypochlorit.
Ammoniumion/Ammoniak $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 9,3/4,7	Eine Lösung von NH_3 -Gas in Wasser heißt Salmiak-Geist, NH_3 ist ein starkes Zellgift, bei Niereninsuffizienz oder genetischen Defekten im Harnstoffzyklus (► Kapitel 12.3.1) wird vermehrt Ammoniak gebildet.
Blausäure/Cyanid HCN/CN^- 9,4/4,6	Hochtoxisch durch Blockade der Atmungskette, Tod durch inneres Ersticken (► Kapitel 8.6), Bittermandelgeruch

Tabelle 6.1: Wichtige einprotonige Säuren und Basen [wird fortgesetzt]



5. Säuren und Basen

5.3. Stärke von Säuren und Basen

Säure/konjugierte Base Chemische Formel pK_s/pK_b	Bedeutung
Schwefelsäure/Hydrogensulfat H_2SO_4/HSO_4^- -3/17	Starke Mineralsäure; eine der wichtigsten Chemikalien für die chemische Industrie
Hydrogensulfat/Sulfat HSO_4^-/SO_4^{2-} 1,9/12,1	Gips ($CaSO_4$), Bittersalz ($MgSO_4$) und Glaubersalz ($Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$) werden als Laxantien (Abführmittel) eingesetzt (► Kapitel 4.9).
Kohlensäure/Hydrogencarbonat $(CO_2 + H_2O)/HCO_3^-$ 6,3/7,7	Wichtiges Puffersystem im Menschen (► Kapitel 6.9), Natron (Backpulver) = $NaHCO_3$
Hydrogencarbonat/Carbonat HCO_3^-/CO_3^{2-} 10,3/3,7	Carbonate bilden wichtige Gesteine (► Kapitel 1.9), Na_2CO_3 = Soda
Oxalsäure/Hydrogenoxalat $HO_2C-CO_2H/HO_2C-CO_2^-$ 1,5/12,5	Rhabarber enthält viel Oxalsäure (in Form von Salzen)
Hydrogenoxalat/Oxalat $HO_2C-CO_2^-/-O_2C-CO_2^-$ 4,2/9,8	Nierensteine bestehen häufig aus Calciumoxalat (► Kapitel 4.9).
Phosphorsäure/ Dihydrogenphosphat $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ 2,1/11,9	Als Ester (► Kapitel 11.9) zum Beispiel Bestandteil von ATP (Energieüberträger), RNA und DNA, Phospholipiden; Lebensmittelzusatzstoff (zum Beispiel in Cola)

Tabelle 6.2: Wichtige mehrprotonige Säuren und Basen [wird fortgesetzt]



Dihydrogenphosphat/ Hydrogenphosphat $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 7,2/6,8	Wichtige Puffersubstanzen in der Biochemie (► Kapitel 6.9)
Hydrogenphosphat/Phosphat $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 12,3/1,7	Als Hydroxylapatit Bestandteil der Knochen, als Fluorapatit Bestandteil des Zahnschmelzes (► Kapitel 4.9); Phosphate sind Bestandteil von Dünger.
Schwefelwasserstoff/ Hydrosulfid $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ 7,0/7,0	Übel riechendes, sehr giftiges Gas, Geruch nach faulen Eiern, entsteht bei der Zersetzung von Proteinen (Eiweiß), Atemgift (Giftigkeit vergleichbar mit Blausäure!)
Hydrosulfid/Sulfid $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ 13,0/1,0	Mineralien und Erze enthalten häufig Metallsulfide, wichtige Quellen für die Darstellung von Metallen.
Weinsäure/Hydrogentartrat $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{HO}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array} \quad / \quad \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{HO}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2^- \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$ 3,0/11,0	Lebensmittelzusatzstoff, Säure und Salze kommen in vielen Früchten vor, Weinsäure bestimmt den Säuregehalt von Wein, Kaliumhydrogentartrat (Weinstein) entsteht bei der Weinbereitung.
Hydrogentartrat/Tartrat $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{HO}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2^- \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array} \quad / \quad \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ ^-\text{O}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}_2^- \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$ 4,3/9,7	An Ammoniumnatriumtartrat gelang Pasteur 1847 die erste Racematspaltung (► Kapitel 9.10.3).

Tabelle 6.2: Wichtige mehrprotonige Säuren und Basen [Fortsetzung]

Säure/Base - Titration

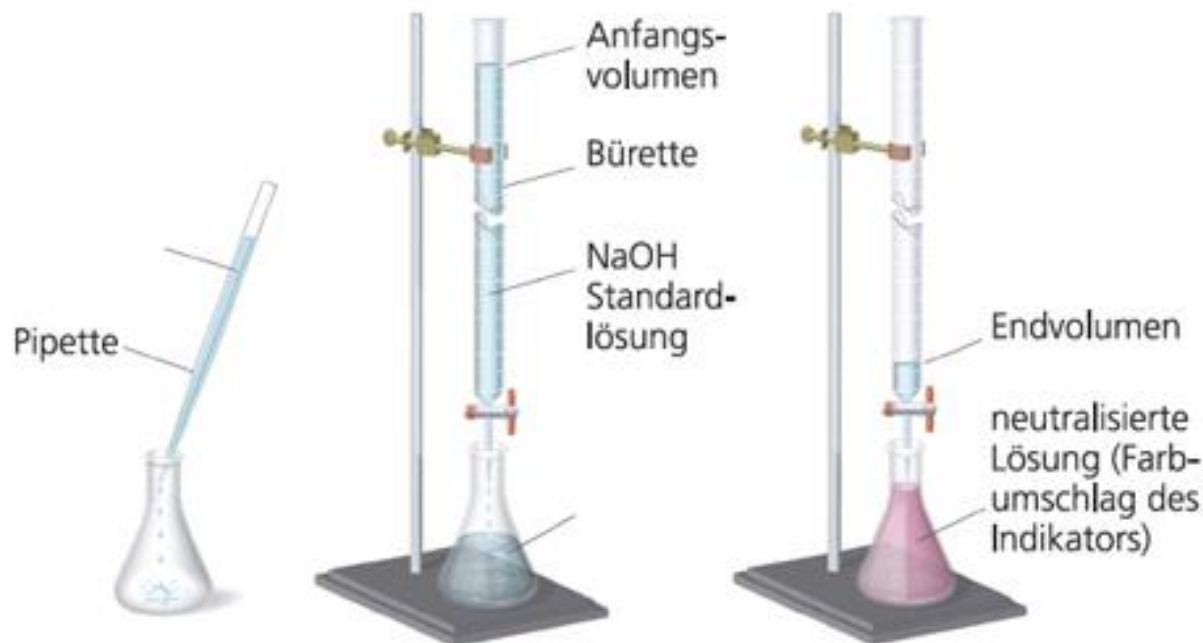
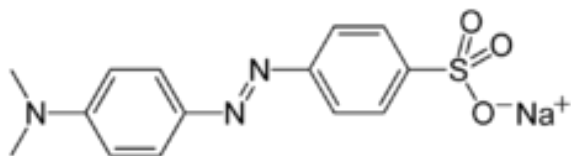


Abbildung 6.6: Titration. Der Gehalt einer Säurelösung unbekannter Konzentration kann durch die Zugabe einer NaOH-Standardlösung bekannter Konzentration bestimmt werden. Säure und Lauge neutralisieren sich. Am Äquivalenzpunkt tritt ein *pH*-Sprung auf, der sich mit Farbindikatoren anzeigen lässt. Aus dem verbrauchten Volumen Maßlösung kann dann der Gehalt der Säurelösung berechnet werden.

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)

Indikator

Methylorange



Farbumschlag des Indikators

Methylorange

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E.
& Bursten, E. B. (2007)

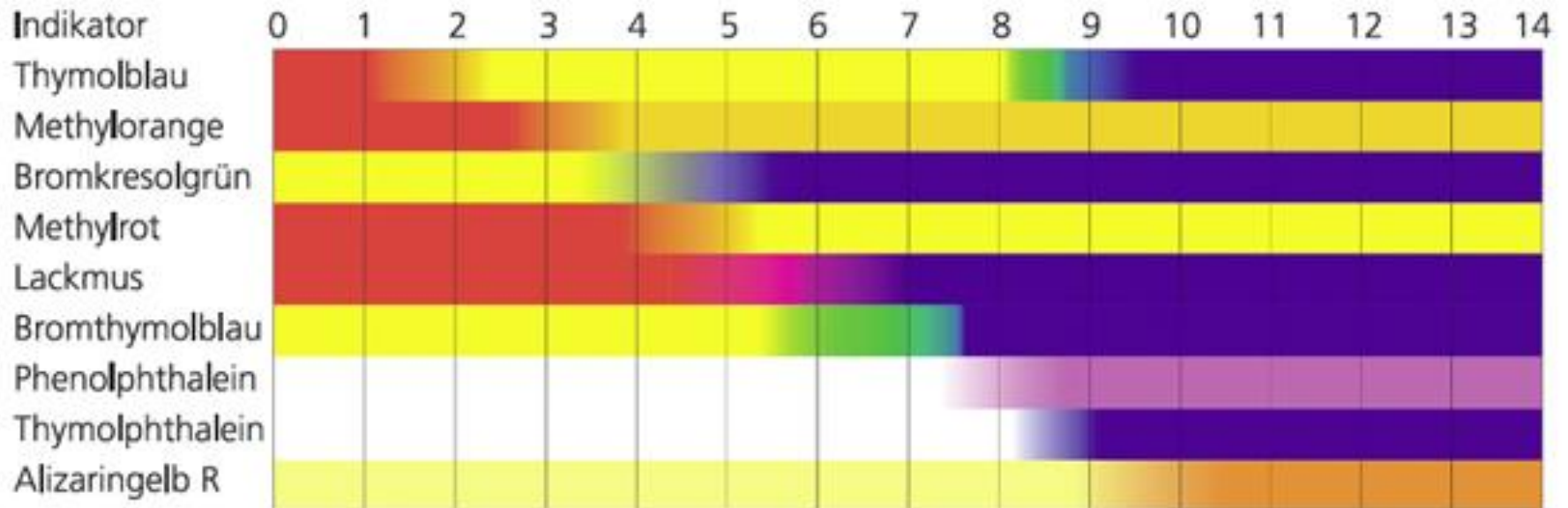


Abbildung 6.4: Farbindikatoren. Je nach Säure- und Basestärke der Indikatoren sind diese in verschiedenen pH -Bereichen einsetzbar. Der Umschlagpunkt umfasst in etwa 2 pH -Einheiten. Manche Indikatoren, wie zum Beispiel Thymolblau, ändern ihre Farbe zweimal.

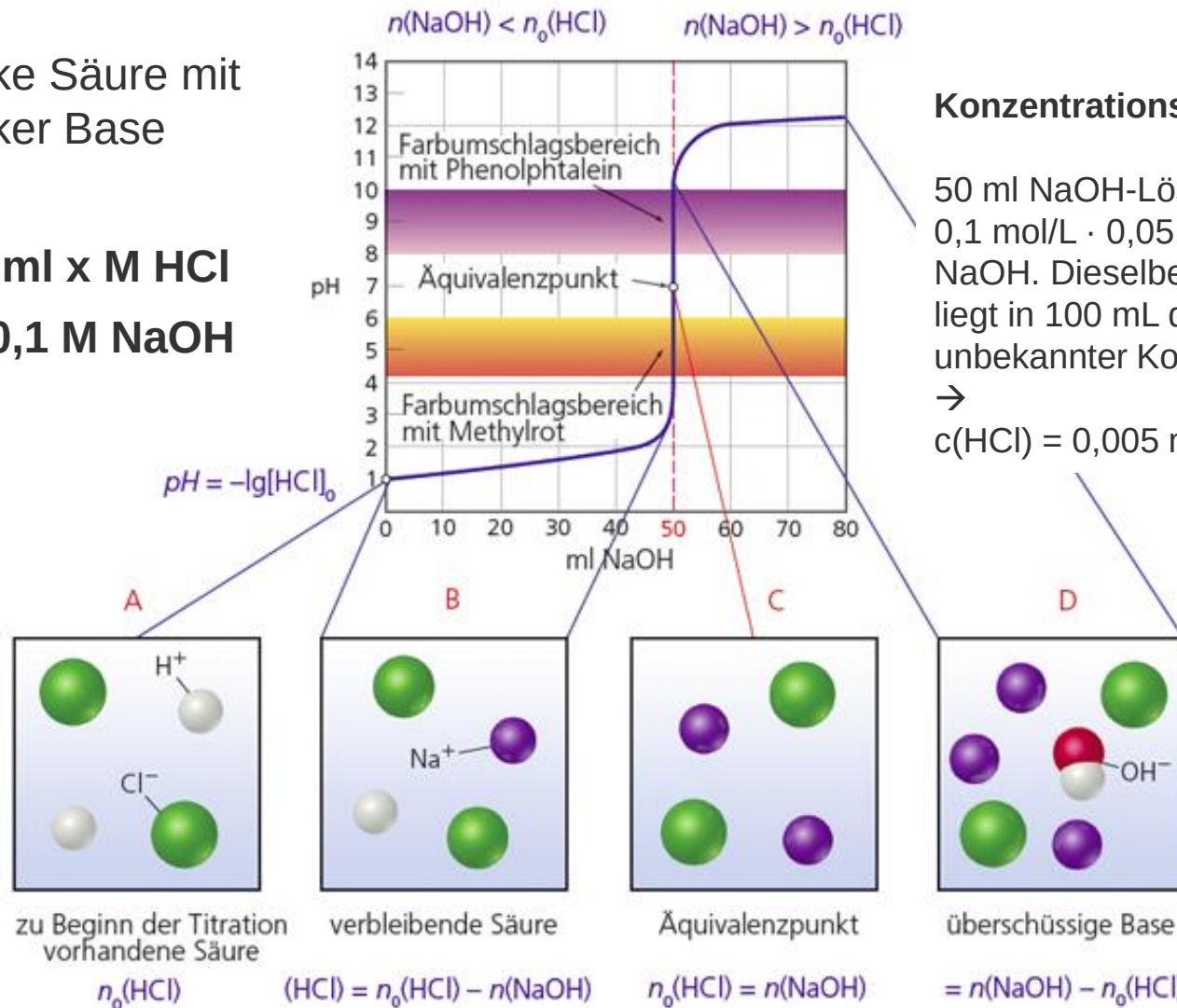


5. Säuren und Basen

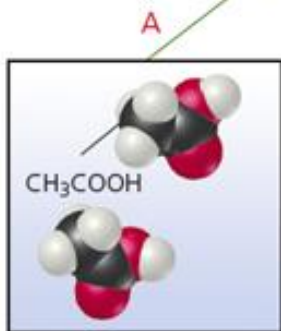
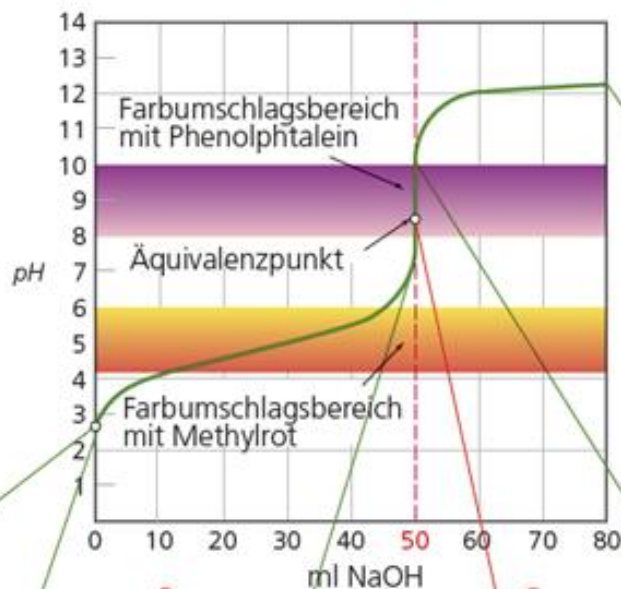
5.4. Titration

starke Säure mit
starker Base

100 ml x M HCl
mit **0,1 M NaOH**

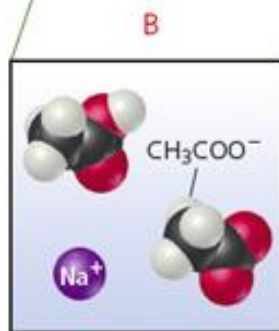


schwache Säure mit
starker Base



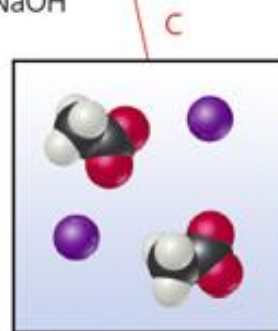
zu Beginn der Titration
vorhandene Säure

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_s - \lg[HA]_0)$$



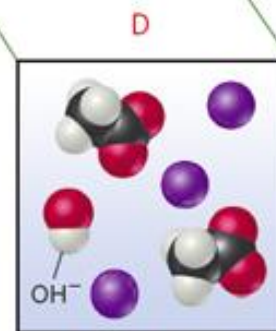
Puffergemisch

$$pH = pK_s + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$$



Äquivalenzpunkt

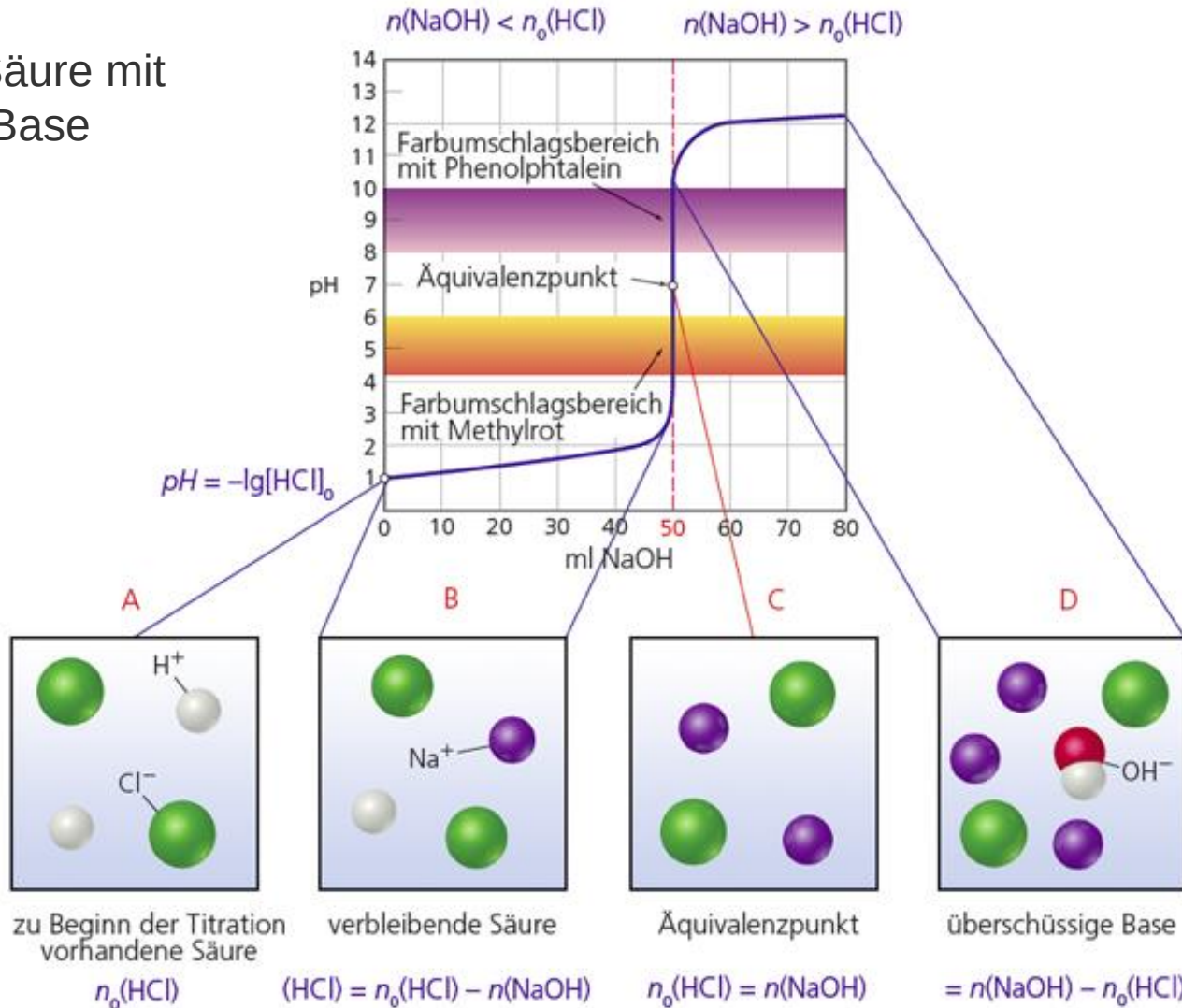
$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot \left(pK_b - \lg \frac{n_0(HA)}{V_{\text{Lösung}}} \right)$$

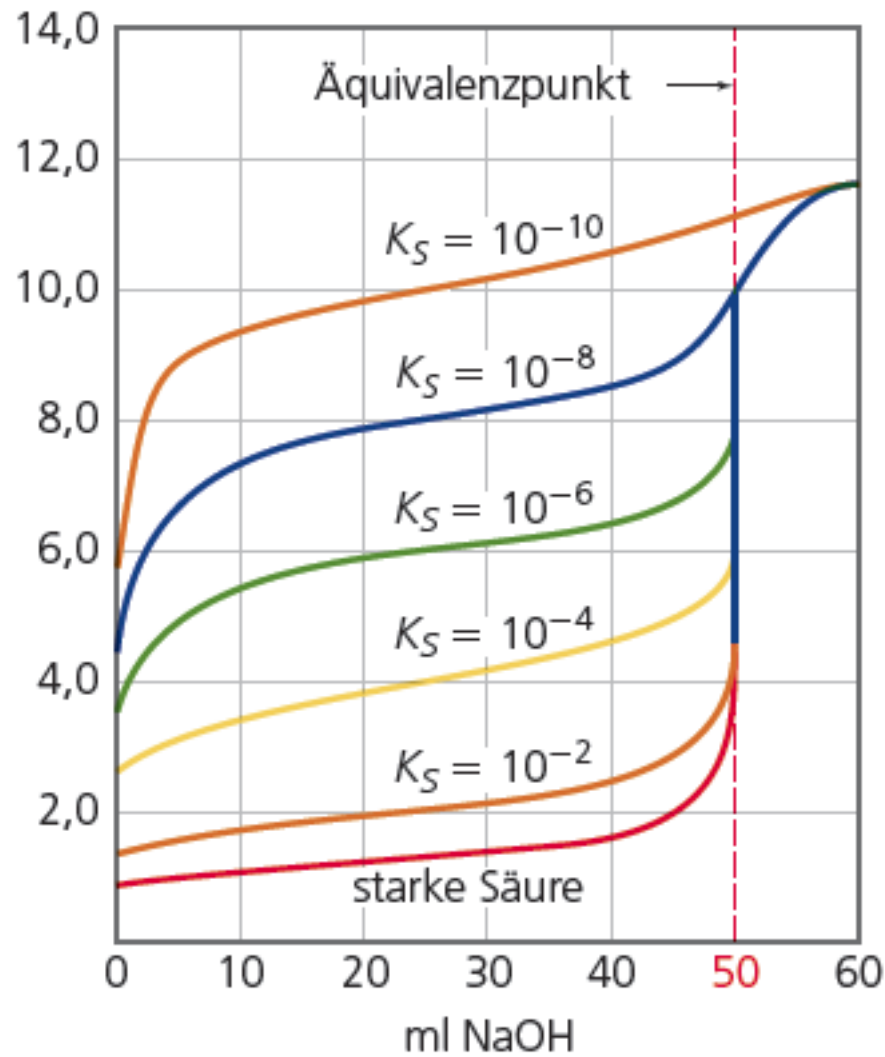


überschüssige Base



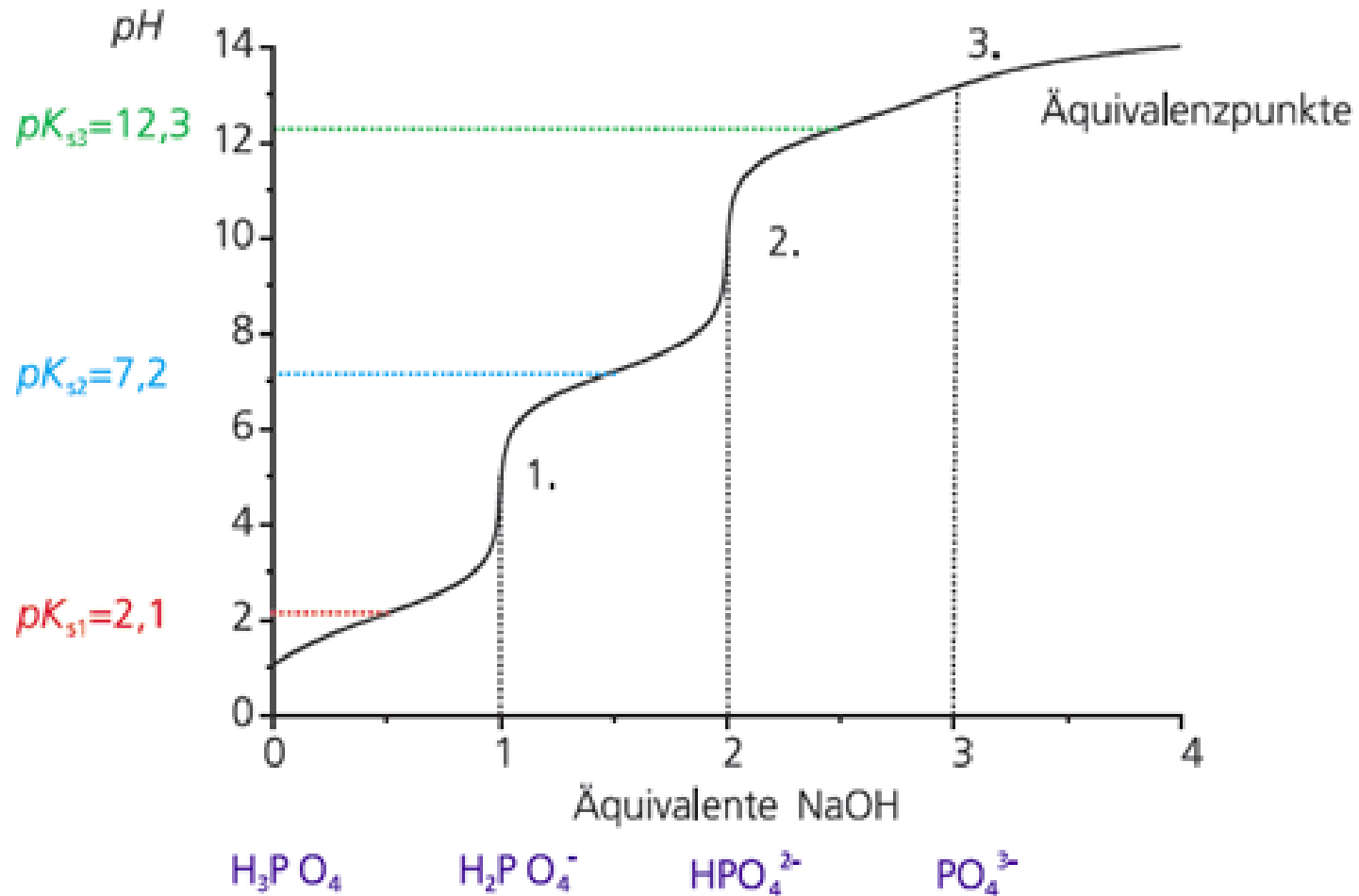
starke Säure mit
starker Base







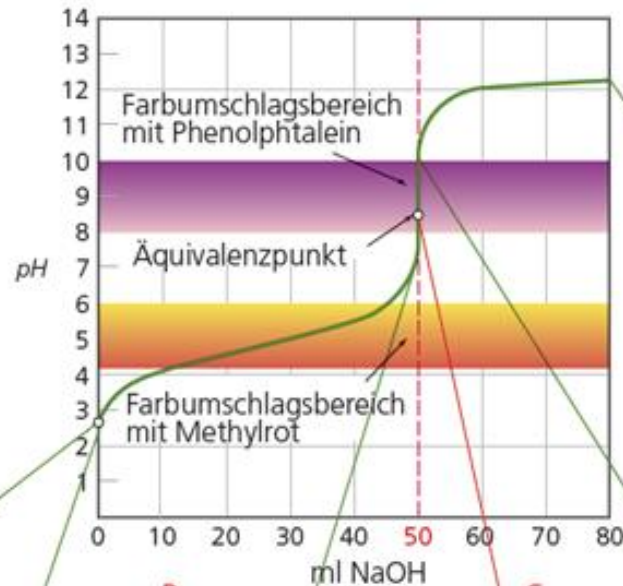
Phosphorsäure – Dreiprotonige Säure





Puffer = Kombination aus (a) schwacher Säure und ihrem Salz oder
(b) schwacher Base und ihrem Salz

schwache Säure mit
starker Base



A

zu Beginn der Titration
vorhandene Säure

$$pH = \frac{1}{2} \cdot (pK_s - \lg[HA]_0)$$

B

Puffergemisch

$$pH = pK_s + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$$

C

Äquivalenzpunkt

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot \left(pK_b - \lg \frac{n_0(HA)}{V_{\text{Lösung}}} \right)$$

D

überschüssige Base



Puffer = Kombination aus (a) schwacher Säure und ihrem Salz oder
(b) schwacher Base und ihrem Salz

Henderson-Hasselbalch-Gleichung beschreibt pH-Wert von Puffern

Puffer allgemein:



$$K_s = \frac{[\text{B}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HB}]} \longrightarrow [\text{H}^+] = K_s \cdot \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]} \longrightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_s - \lg \frac{[\text{HB}]}{[\text{B}^-]}}$$

Henderson-Hasselbalch-Gleichung

Essigsäure/Acetat-Puffer:



$$K_s = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \longrightarrow \text{pH} = \text{p}K_s - \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

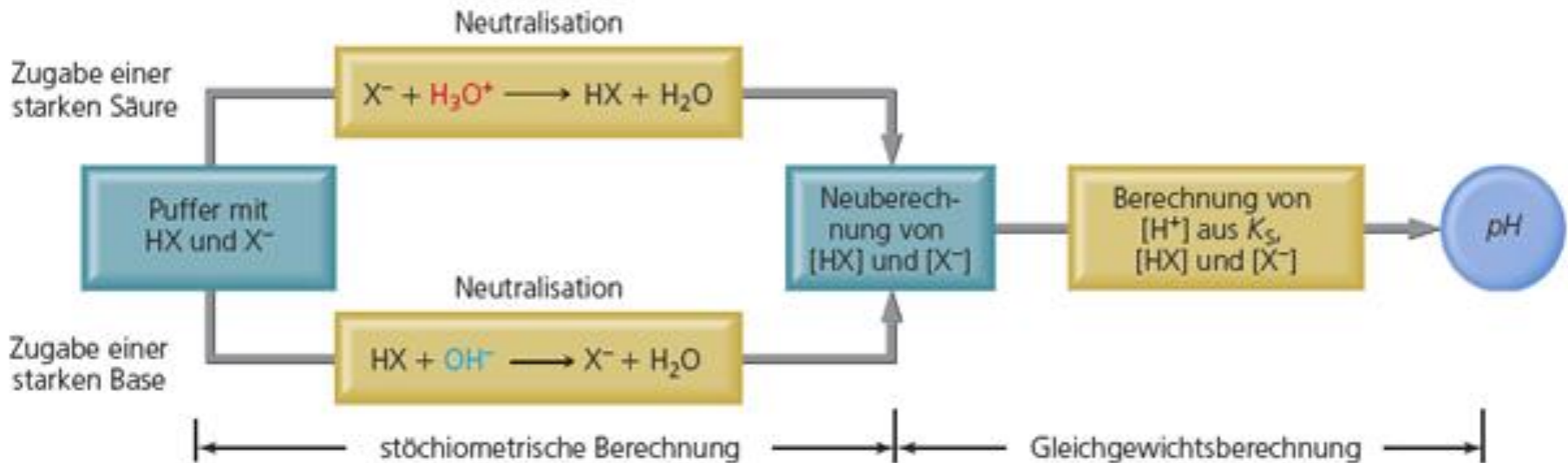


Abbildung 6.10: pH-Wert-Änderung in einer Pufferlösung bei Zugabe von Säure oder Base. Eine zugesetzte Säure oder Base wird quantitativ durch die Base oder Säure des Puffers abgefangen (neutralisiert). Dadurch ändert sich das Verhältnis von X^- zu HX des Puffers. Die Neuberechnung des pH-Wertes erfolgt wiederum mit der Henderson-Hasselbalch-Gleichung.

Aus: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)



Beispielrechnung Essigsäure/Acetat-Puffer:



pH-Wert ohne Säure/Basezusatz $\text{pH} = \text{p}K_s = 4,742$.

pH-Wert nach Zusatz von		$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ in mol/L	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ in mol/L
a) 0,01 M HCl	Pufferlösung	1,00	1,00
b) 0,1 M HCl	Zusatz von x M H^+	$1,00 + x = 1,01$ (a) $= 1,10$ (b)	$1,00 - x = 0,99$ (a) $= 0,90$ (b)
c) 0,01 M NaOH	Zusatz von y M OH^-	$1,00 - y = 0,99$	$1,00 + y = 1,01$

$$\text{pH} = \text{p}K_s - \lg \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 4,742 - \begin{cases} \lg \frac{1,01}{0,99} = 0,009 \longrightarrow \text{pH} = 4,733 \text{ für a)} \\ \lg \frac{1,10}{0,90} = 0,087 \longrightarrow \text{pH} = 4,655 \text{ für b)} \\ \lg \frac{0,99}{1,01} = -0,009 \longrightarrow \text{pH} = 4,751 \text{ für c)} \end{cases}$$



Einführung in die Chemie für Medizintechnik

Kapitel 6: Redoxreaktionen

Vorlesung: Dr. Markus Kramer (Akad. ORat)
Praktikum: Dr. Jochen Neumaier



Inhalt

- 6.1. Definition, Konzept**
- 6.2. Oxidationszahlen, Redoxgleichungen**
- 6.3. Elektrochemische Zelle**
- 6.4. Elektromotorische Kraft, Spannungsreihe**
- 6.5. Nernst'sche Gleichung**
- 6.6. Elektrolyse**



6. Redoxreaktionen

6.1. Definition, Konzept

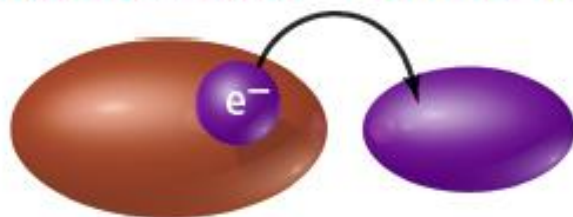
Allgemeine Definition:

Oxidation:
Abgabe von Elektronen

Reduktion:
Aufnahme von Elektronen

Reduktionsmittel

Oxidationsmittel



Substanz wird
oxidiert
(gibt Elek-
tronen ab)

Substanz wird
reduziert
(nimmt Elek-
tronen auf)



6. Redoxreaktionen

6.1. Definition, Konzept

Begriff	Bedeutung
Oxidation	Abgabe von Elektronen Erhöhung der Oxidationszahl
Reduktion	Aufnahme von Elektronen Erniedrigung der Oxidationszahl
Oxidationszahl OZ	Formale Hilfsgröße bei Redoxvorgängen, Zerlegung eines Moleküls durch Heterolyse aller Bindungen in einatomige Ionen; OZ = Ladung dieser hypothetischen einatomigen Ionen
Oxidierter Form (Ox)	Oxidationsmittel, Elektronenakzeptor
Reduzierter Form (Red)	Reduktionsmittel, Elektronendonator
Korrespondierendes Redoxpaar	$\text{Ox} + z \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$
Redoxreaktion	Elektronenübertragung von einem Redoxpaar zum anderen

Tabelle 7.1: Wichtige Begriffe für Redoxreaktionen



6. Redoxreaktionen

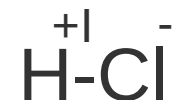
6.1. Definition, Konzept

	Säure/Base	Redox
Übertragenes Teilchen	Proton	Elektron
Donor	Säure	Reduktionsmittel
Akzeptor	Base	Oxidationsmittel
Angabe der Stärke	Relativ zu den Säure-Base-Eigenschaften des Wassers	Relativ zu den Redoxeigenschaften von Wasserstoff
Donor-/Akzeptorstärke eines Stoffes (unter Standardbedingungen)	pK_s/pK_b	E°
Donor-/Akzeptorstärke einer tatsächlichen Lösung	pH	E
Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit der Donor-/Akzeptorstärke eines Stoffes	Henderson-Hasselbalch-Gleichung $pH = pK_s + \lg \frac{[\text{Base}]}{[\text{Säure}]}$	Nernstsche Gleichung $E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$

Tabelle 7.3: Analogie zwischen Säure-Base-Reaktionen und Redoxreaktionen



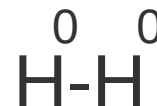
Oxidationszahlen (OZ) – Formaler „Elektronenstatus eines Elements“



- Fiktive oder tatsächliche Ladung
- Annahme, dass Bindungselektronen einem Atom gehören
- Ändern sich bei einer Redoxreaktion

Regeln:

→ Ein Atom in elementarer Form hat die OZ 0



→ Bei einatomigen Ionen: OZ = Ladung



→ dem elektronegativeren Partner in einer Bindung werden die Elektronen zugeteilt. Sind an einer Bindung gleiche Bindungspartner beteiligt, erhalten beide die Hälfte der Bindungselektronen

→ Fluor hat in Verbindungen immer die OZ -1 (elektronegativ)

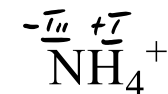
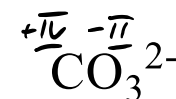
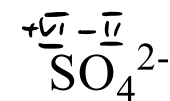
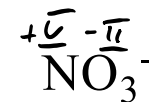
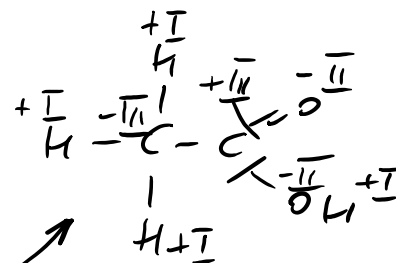
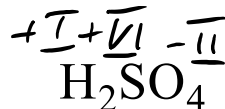
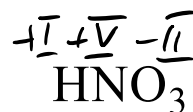
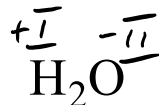
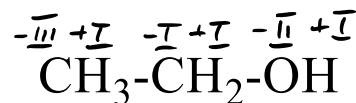
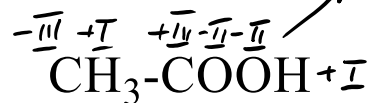
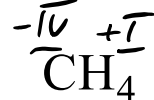
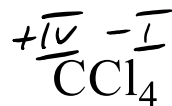
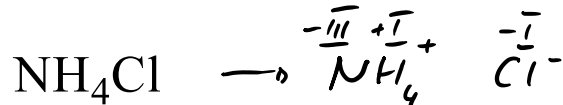
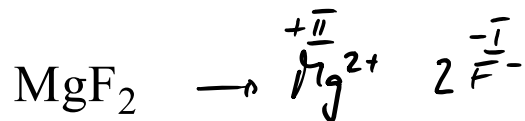
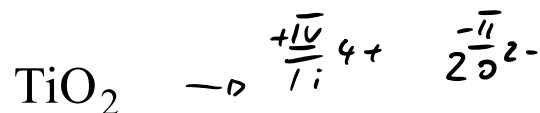
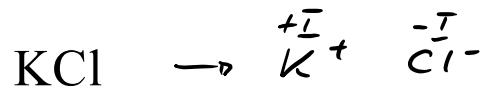
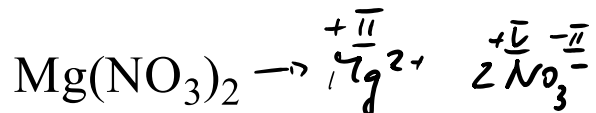
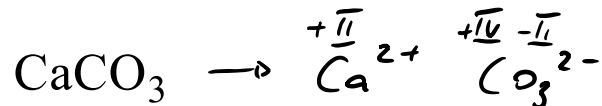
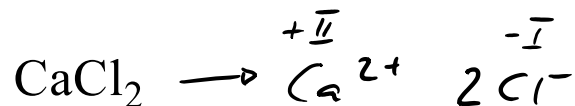


Oxidationszahlen (OZ)

- Sauerstoff hat in Verbindungen immer die OZ -II, außer in Peroxiden (-I) und elementar (0)
- Wasserstoff hat immer die OZ +I, außer als Metallhydrid MH (-I) oder elementar
- Halogene haben meist OZ -I außer sie sind an elektronegativeres Element (meist O) gebunden.
- Alkali- und Erdalkalimetalle haben die OZ +I bzw. +II
- Die Maximale OZ = Anzahl der Valenzelektronen
- Die Summe der Oxidationszahlen aller Atome in einer neutralen Verbindung ist 0. Die Summe der Oxidationszahlen eines mehratomigen Ions ist gleich der Ladung dieses Ions.
- Oxidationszahl wird üblicherweise in römischen Ziffern angegeben



Bestimmen von Oxidationszahlen (OZ):





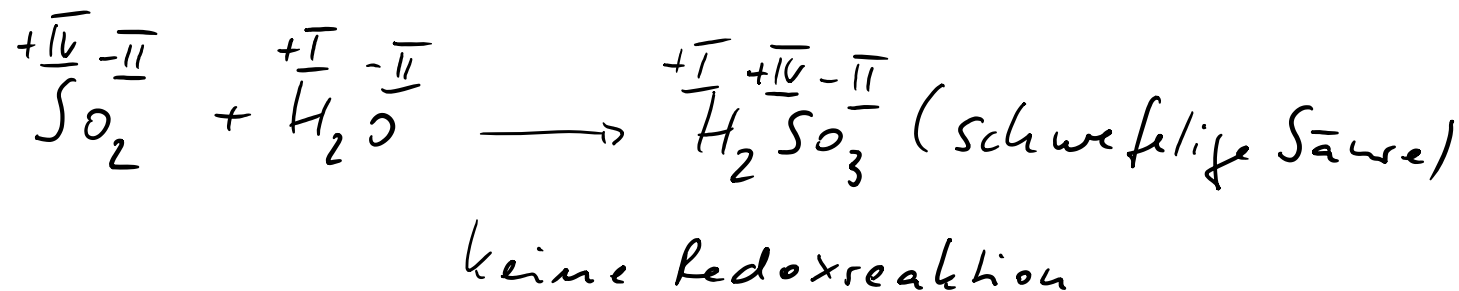
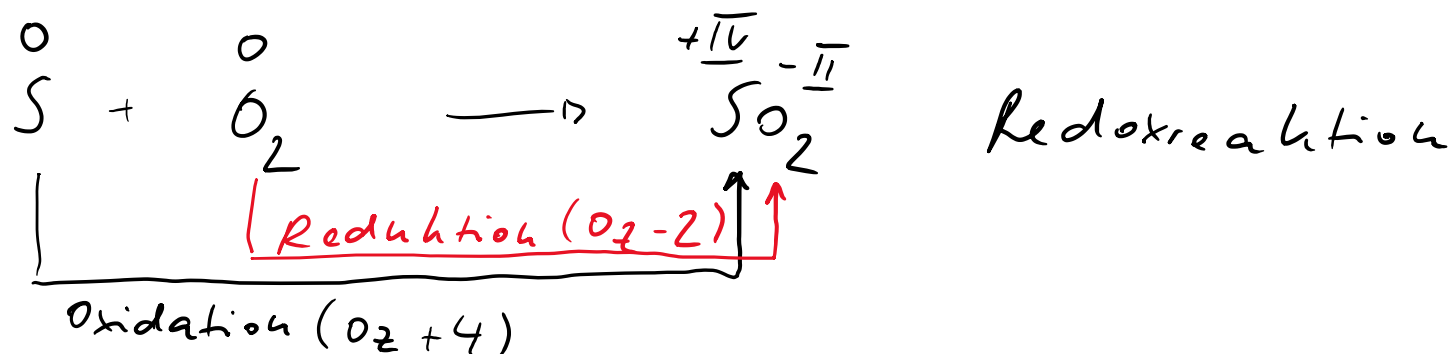
Aufstellen von Redoxgleichungen

Regeln:

- Bestimmung der Oxidationszahlen der Edukte und Produkte
- Teilgleichung aufstellen, für diejenigen Teilchen, die ihre OZ ändern
- Ladungs- und Massenbilanz ausgleichen durch Hinzufügen von H_3O^+ bzw. H^+ oder OH^- Ionen und Wasser
- Teilgleichungen so multiplizieren, dass die Zahl der übertragenen Elektronen ausgeglichen ist
- Teilgleichungen werden addiert und alle auf beiden Seiten der Gleichung gleichzeitig auftauchenden Moleküle/Teilchen werden gestrichen
- Evtl. Ergänzung fehlender Gegenionen
- Finale Überprüfung der Ladungs- und Massenbilanz

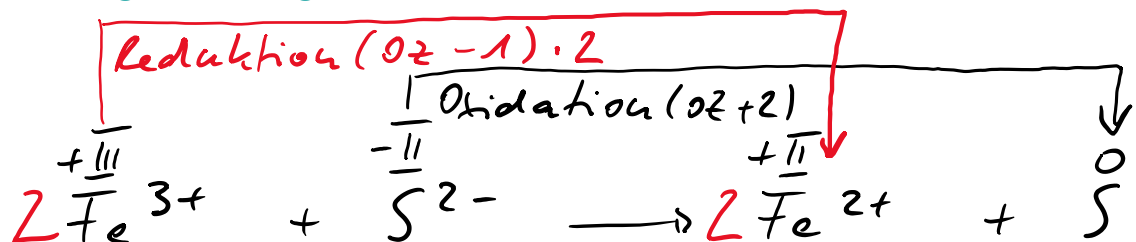


Redoxgleichungen aufstellen:

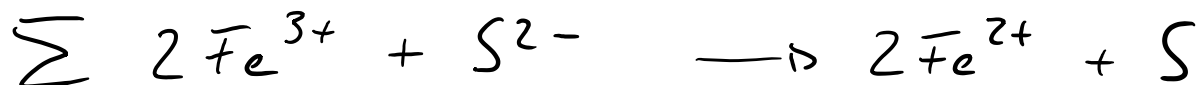
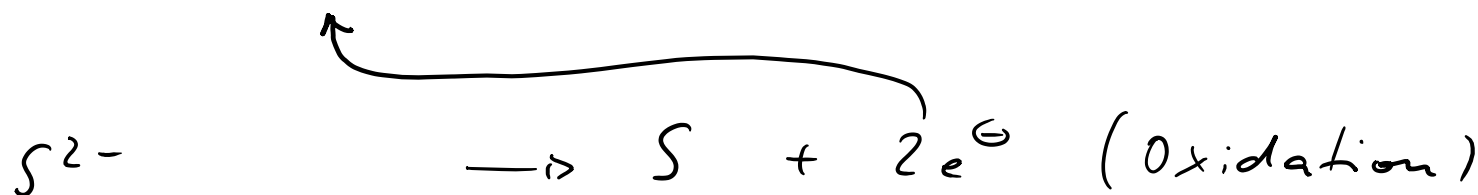




Redoxgleichungen aufstellen:



$$\sum(\text{Ladung}) = +1 \neq \sum(\text{Ladung}) = +2$$

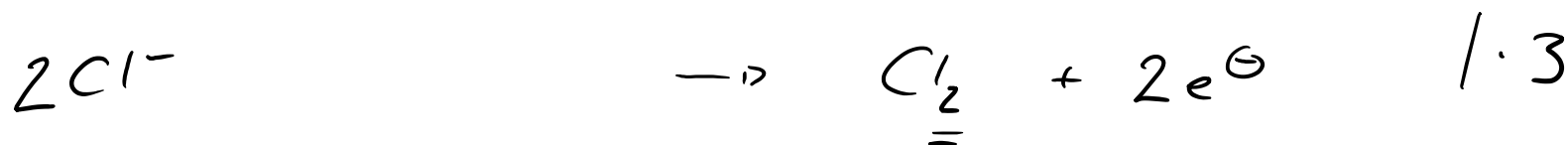
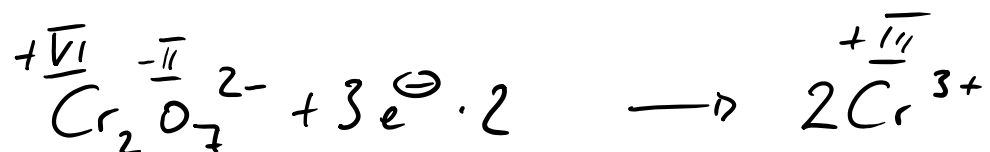




Redoxgleichungen aufstellen:



Ladungs- und Massenbilanz nicht korrekt!

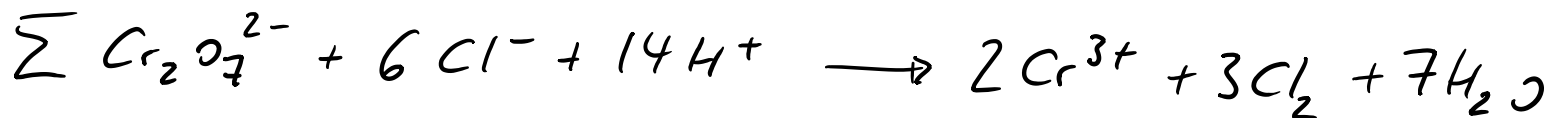
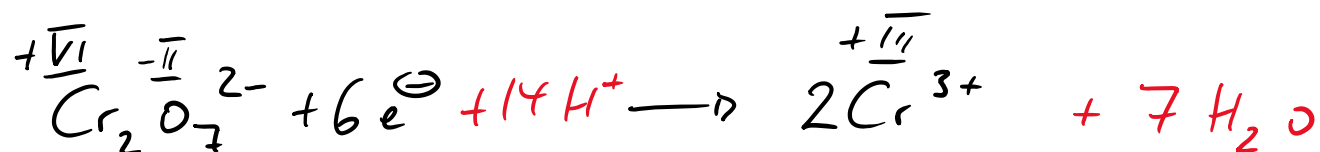




Redoxgleichungen aufstellen:

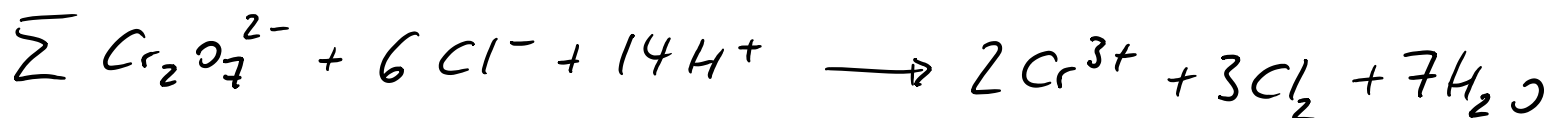
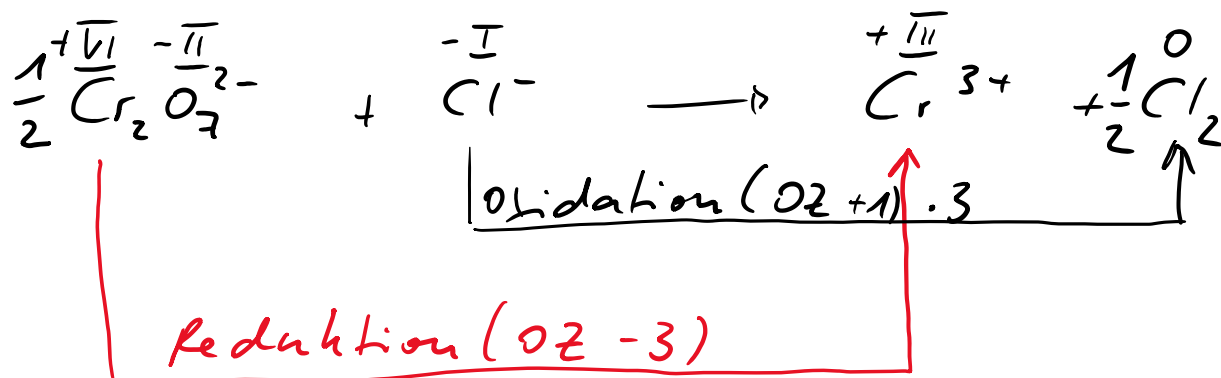


Ladungs- und Massenbilanz nicht korrekt!



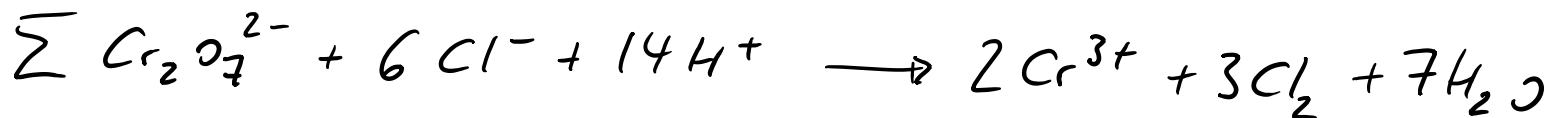
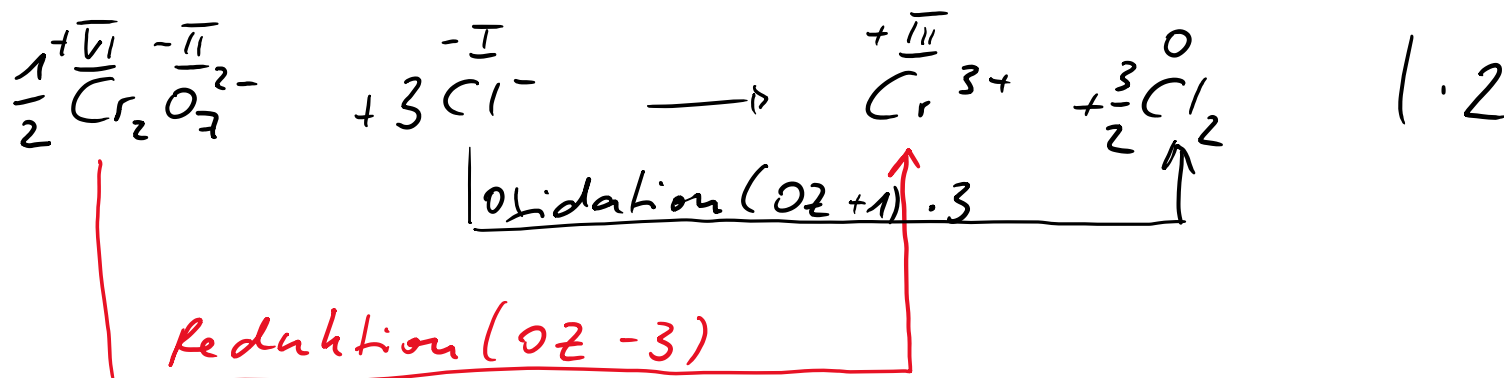


Redoxgleichungen aufstellen:





Redoxgleichungen aufstellen:





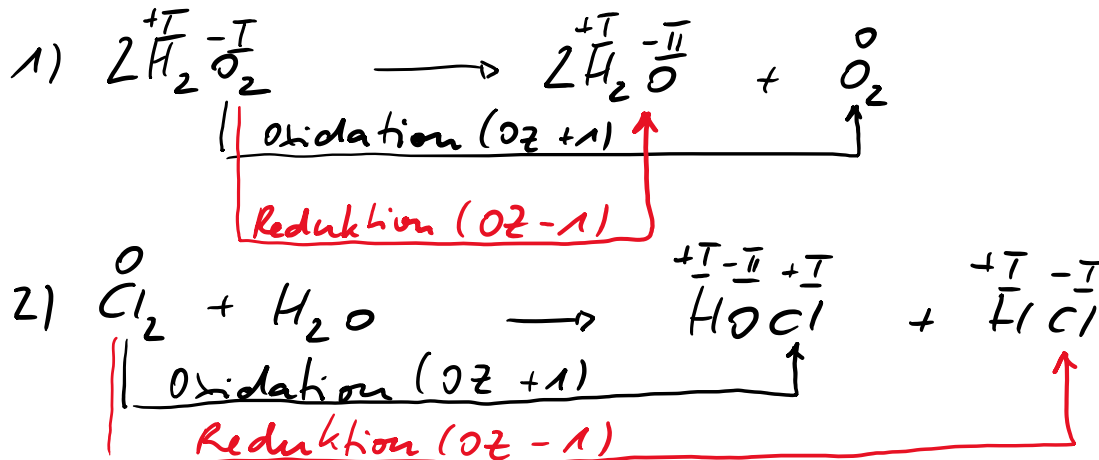
Vokabeln – Fachsprache Chemie

Disproportionierung

Bei einer Redoxreaktion geht ein Element mittlerer Oxidationsstufe gleichzeitig in eine höhere und niedrigere Oxidationsstufe über

→ Beispiel 1: Zersetzung von H_2O_2 in Sauerstoff und Wasser

→ Beispiel 2: Zersetzung von Cl_2 im Wässrigen in HOCl und HCl





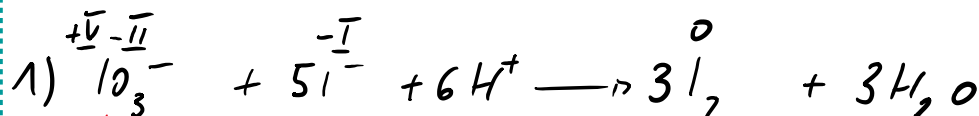
Vokabeln – Fachsprache Chemie

Syn-/Komproportionierung

Bei einer Redoxreaktion geht ein Element, welches in einer niedrigen und hohen Oxidationsstufe vorliegt, in eine Verbindung mit einer mittleren Oxidationsstufe über

→ Beispiel 1: IO_3^- und I^- synproportionieren zu Iod (I_2)

→ Beispiel 2: MnO_4^- und Mn^{2+} synproportionieren zu Braunstein (MnO_2)



Oxidation (OZ +1) · 5

Reduktion (OZ -5)



Oxidation (OZ +2) · 3

Reduktion (OZ -3) · 2



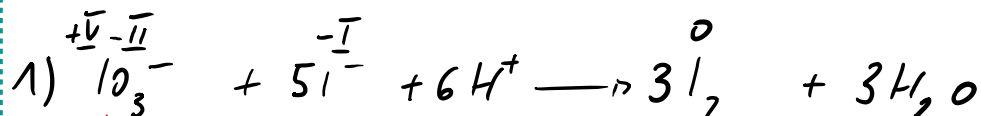
Vokabeln – Fachsprache Chemie

Syn-/Komproportionierung

Bei einer Redoxreaktion geht ein Element, welches in einer niedrigen und hohen Oxidationsstufe vorliegt, in eine Verbindung mit einer mittleren Oxidationsstufe über

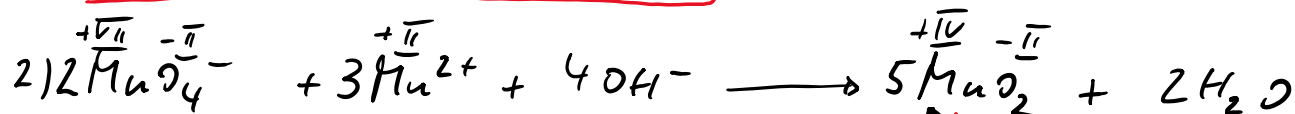
→ Beispiel 1: IO_3^- und I^- synproportionieren zu Iod (I_2)

→ Beispiel 2: MnO_4^- und Mn^{2+} synproportionieren zu Braunstein (MnO_2)



Oxidation (OZ +1) · 5

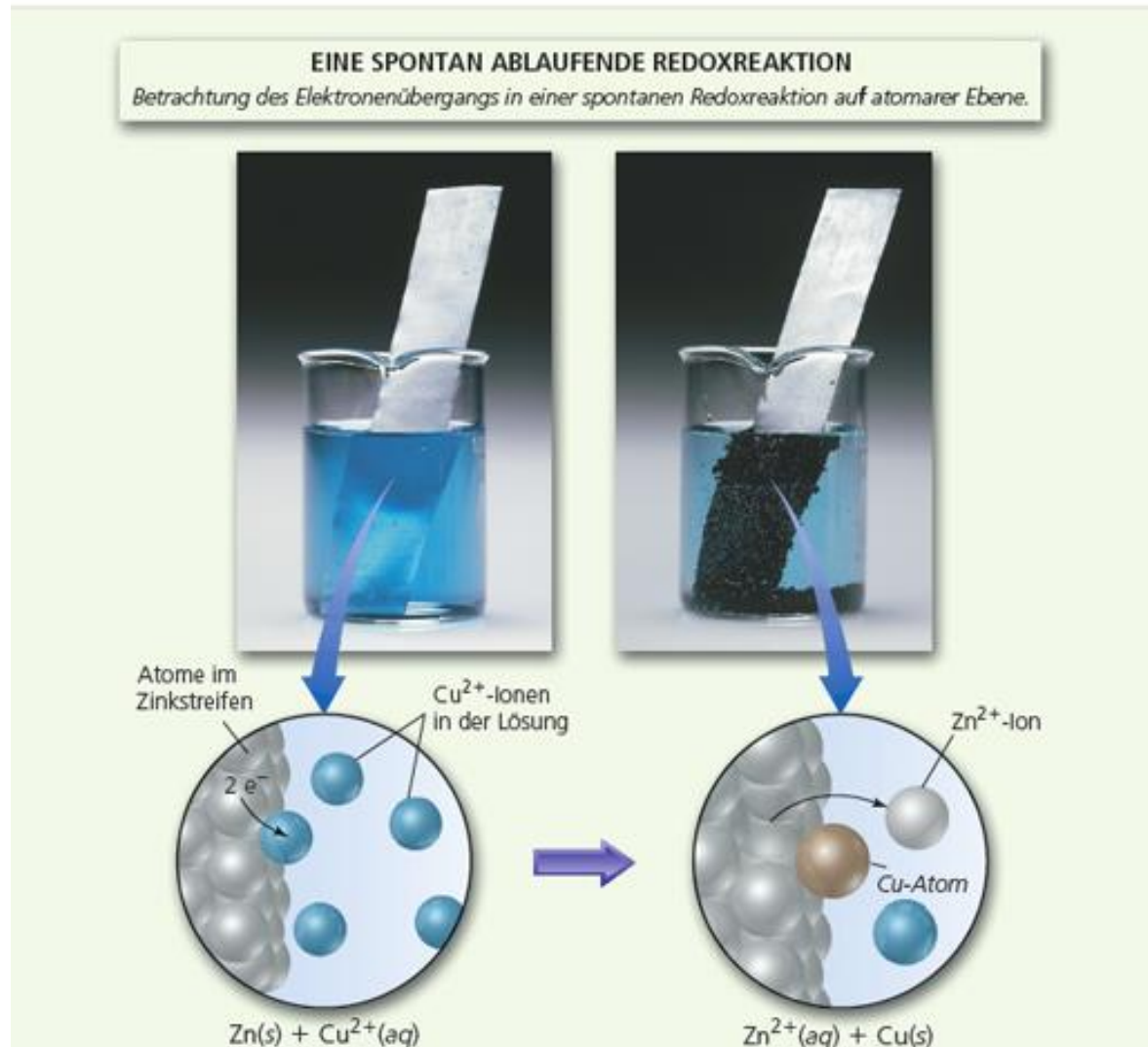
Reduktion (OZ -5)



Oxidation (OZ +2) · 3

Reduktion (OZ -3) · 2

Zinkblech in Kupfersulfat-Lösung



6. Redoxreaktionen

6.3. Elektrochemische Zelle

Galvanische Zelle (hier: Daniell-Element)

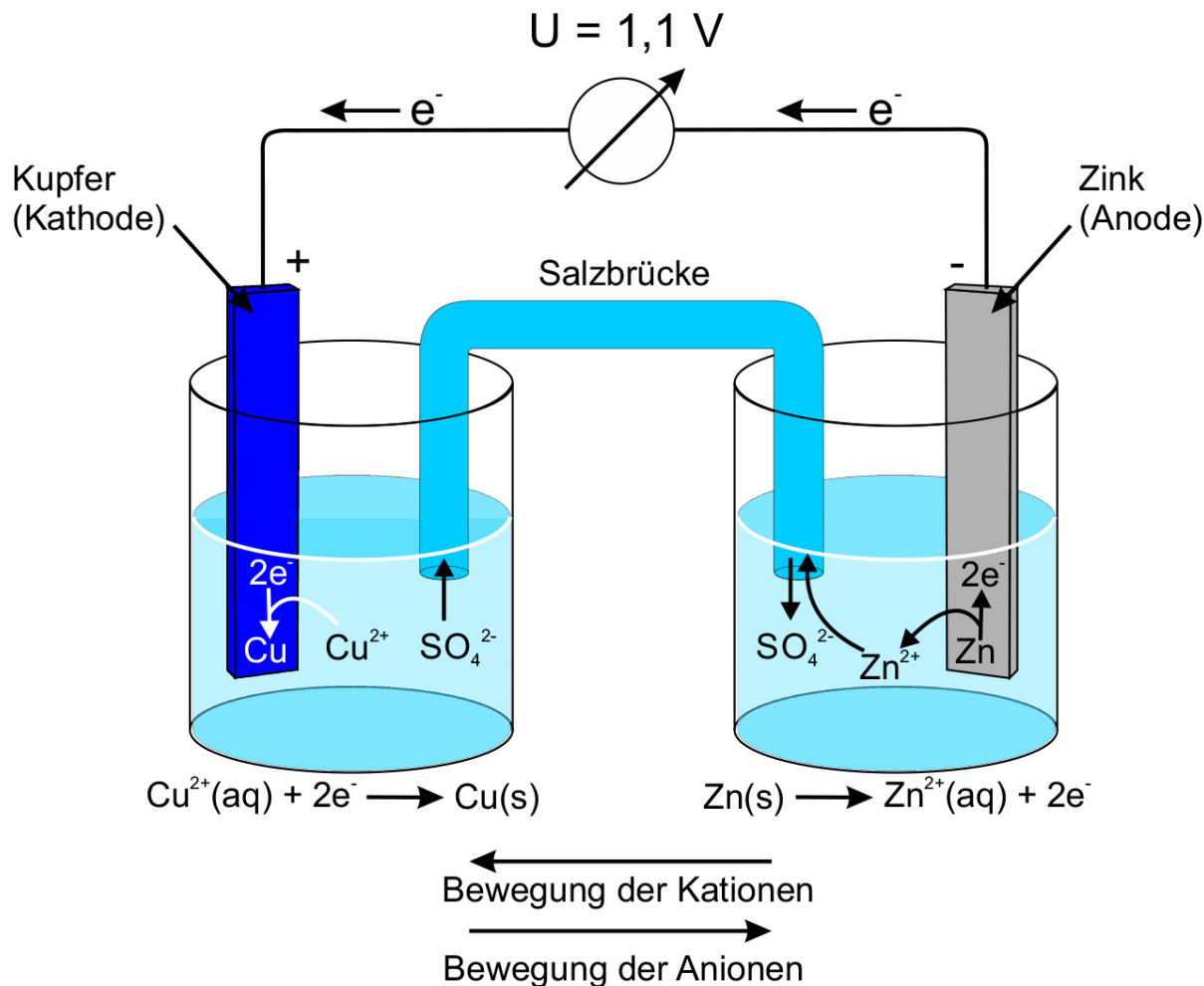


Abbildung 7.1: Aufbau einer galvanischen Zelle



Anwendung: Stromerzeugung

- a) Primärelemente: nicht wiederaufladbar
- b) Sekundärelemente: aufladbar = Akkumulatoren
- c) Brennstoffzellen

a) *Primärelemente*: liefern so lange Strom, bis die enthaltenen Stoffe aufgebraucht sind

Beispiele:

Bezeichnung	U [V]	Energie- dichte [Wh/kg]	Besondere Merkmale	Anwendungen
Zink-Braunstein-Zelle (Leclanché-Element)	1,5	40–70	weniger anspruchsvolle Anwendungen	Taschenlampen, Spielzeuge, Fernbedienungen
Alkali-Mangan-Zelle (Alkaline)	1,5	90–100	hohe Stromanforderung, relativ lange Leistung	tragbare Audiogeräte, Foto- apparate, Spiele
Silberoxid	1,55	120–190	hohe bis mittlere Belast- barkeit	Herzschrittmacher, Uhren, Hörgeräte
Lithium-Zelle	3,0	250–300	hohe Belastbarkeit, nied- rige Selbstentladung	Fotoapparate mit hohem Strombedarf, elektronische Datenspeicher

Lithium-Zelle:

Tabelle 7.2: Einige typische Kenndaten von Primärelementen



6. Redoxreaktionen

6.3. Elektrochemische Zelle

Anwendung: Stromerzeugung

- a) Primärelemente: nicht wiederaufladbar
- b) Sekundärelemente: aufladbar = Akkumulatoren
- c) Brennstoffzellen

a) *Primärelemente*: liefern so lange Strom, bis die enthaltenen Stoffe aufgebraucht sind

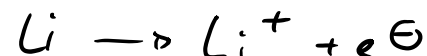
Beispiele:

Bezeichnung	U [V]	Energie- dichte [Wh/kg]	Besondere Merkmale	Anwendungen
Zink-Braunstein-Zelle (Leclanché-Element)	1,5	40–70	weniger anspruchsvolle Anwendungen	Taschenlampen, Spielzeuge, Fernbedienungen
Alkali-Mangan-Zelle (Alkaline)	1,5	90–100	hohe Stromanforderung, relativ lange Leistung	tragbare Audiogeräte, Foto- apparate, Spiele
Silberoxid	1,55	120–190	hohe bis mittlere Belast- barkeit	Herzschrittmacher, Uhren, Hörgeräte
Lithium-Zelle	3,0	250–300	hohe Belastbarkeit, nied- rige Selbstentladung	Fotoapparate mit hohem Strombedarf, elektronische Datenspeicher

Tabelle 7.2: Einige typische Kenndaten von Primärelementen

Lithium-Zelle:

Anode:



Kathode:



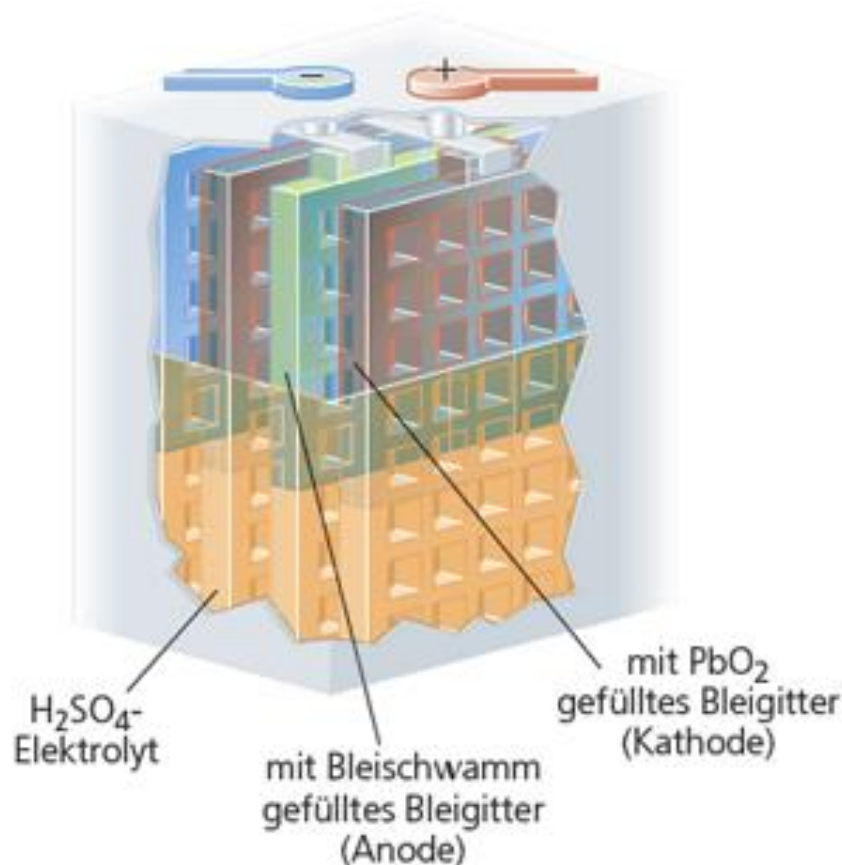


6. Redoxreaktionen

6.3. Elektrochemische Zelle

b) Sekundärelemente:

Beispiel: Autobatterie – Blei-Schwefelsäure-Zelle

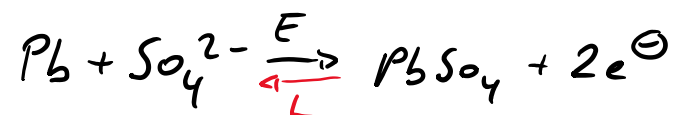


Schematischer Aufbau des Bleiakkus

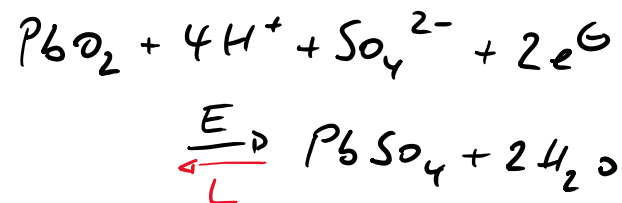
Aus: Brown, T.L., LeMay, H.E. & Bursten, E.B. (2007)

Elektrodenreaktionen:

Anode:



Kathode:



E... Entladevorgang

L... Ladevorgang

6. Redoxreaktionen

6.3. Elektrochemische Zelle

b) Sekundärelemente:

Beispiel: Lithium-Ionen Akkumulator: tragbare Geräte mit hohem Energiebedarf

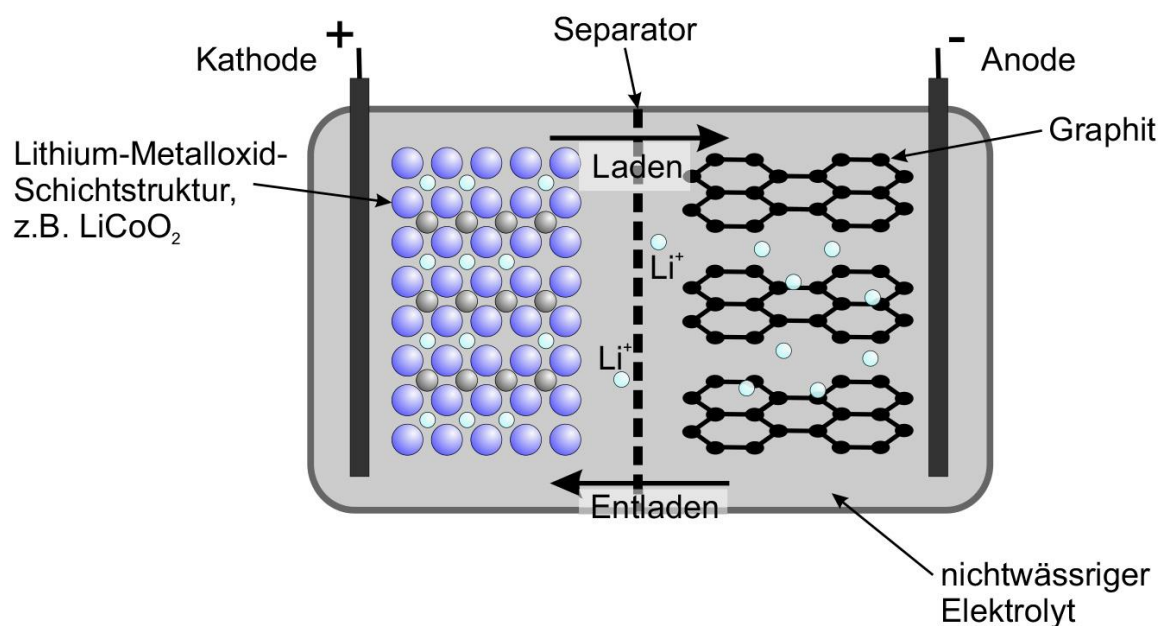
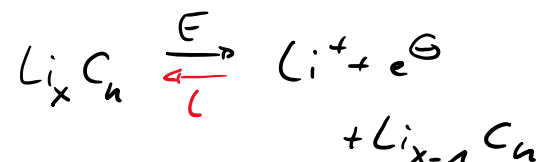


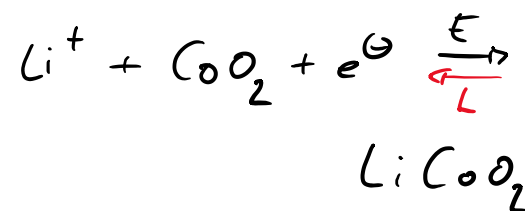
Abbildung 7.8: Aufbau eines Lithium-Ionen-Akkumulators

Elektrodenreaktionen:

Anode:



Kathode:



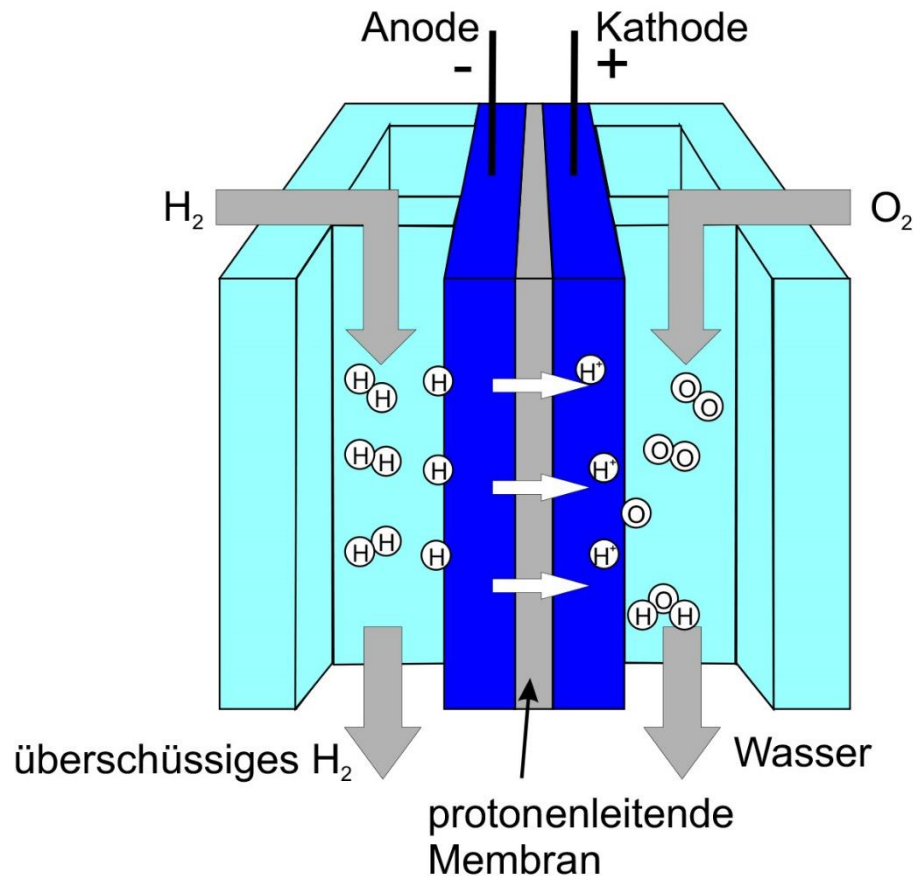
E... Entladung

L... Ladung

6. Redoxreaktionen

6.3. Elektrochemische Zelle

- c) *Brennstoffzellen*: die chemische Reaktionsenergie wird kontinuierlich über einen Brennstoff zugeführt. Dieser wird in der Zelle durch elektrochemische Reaktionen in elektrische Energie umgewandelt.



Elektrodenreaktionen:

Anode:



Kathode:

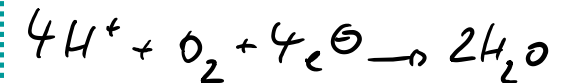


Abbildung 7.9: Aufbau einer Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle mit einer Protonenaustauschmembran



**Wann, oder in welche Richtung,
läuft eine Redoxreaktion ab?**



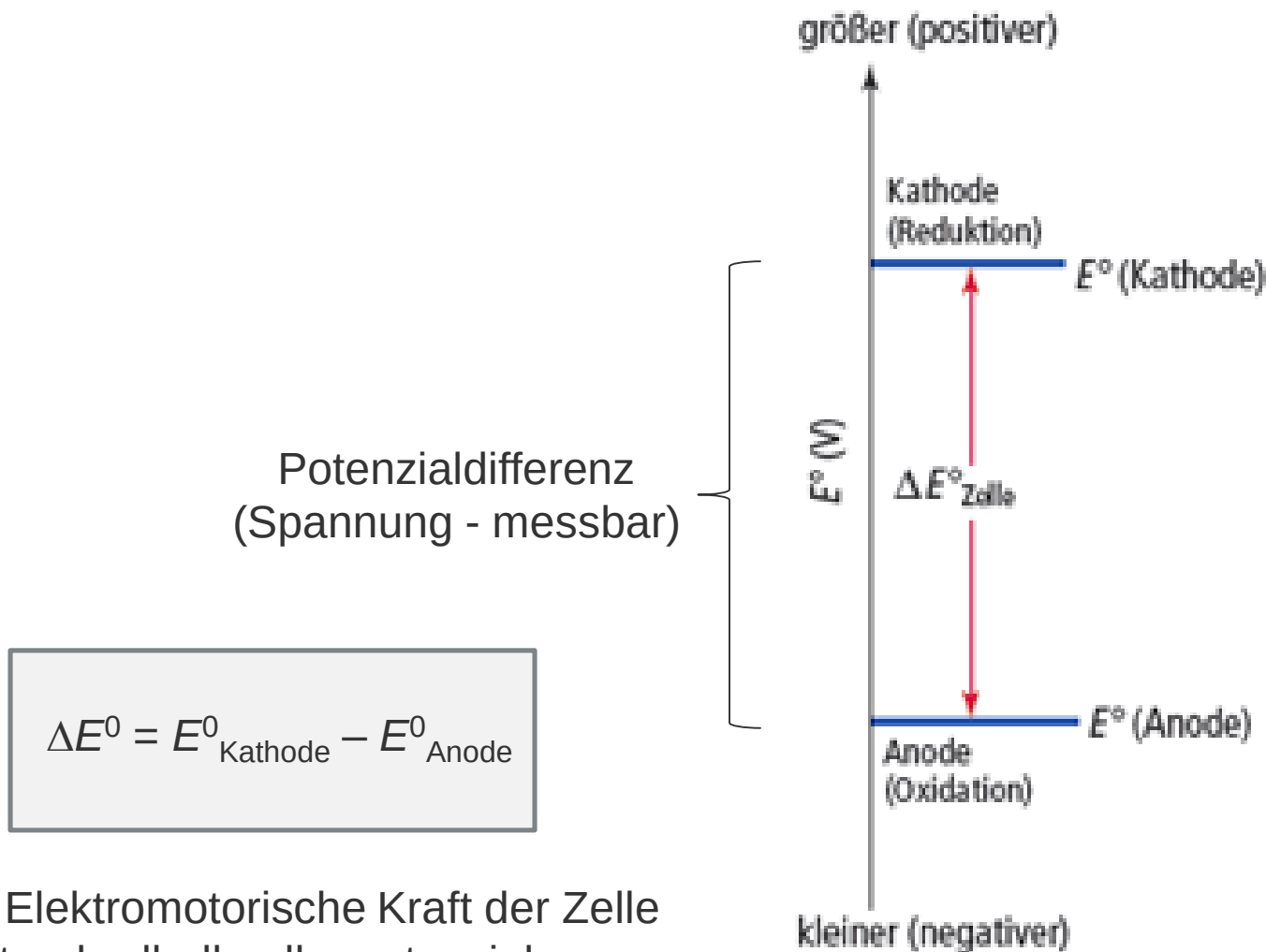
**Elektromotorische Kraft
(EMK)**

- Art des ablaufenden Redoxprozesses
- Konzentration der redoxaktiven Teilchen
- Temperatur



6. Redoxreaktionen

6.4. Elektromotorische Kraft



ΔE^0 : Elektromotorische Kraft der Zelle
 E^0 : Standardhalbzellenpotenzial

6. Redoxreaktionen

6.3. Elektrochemische Zelle

Galvanische Zelle (hier: Daniell-Element)

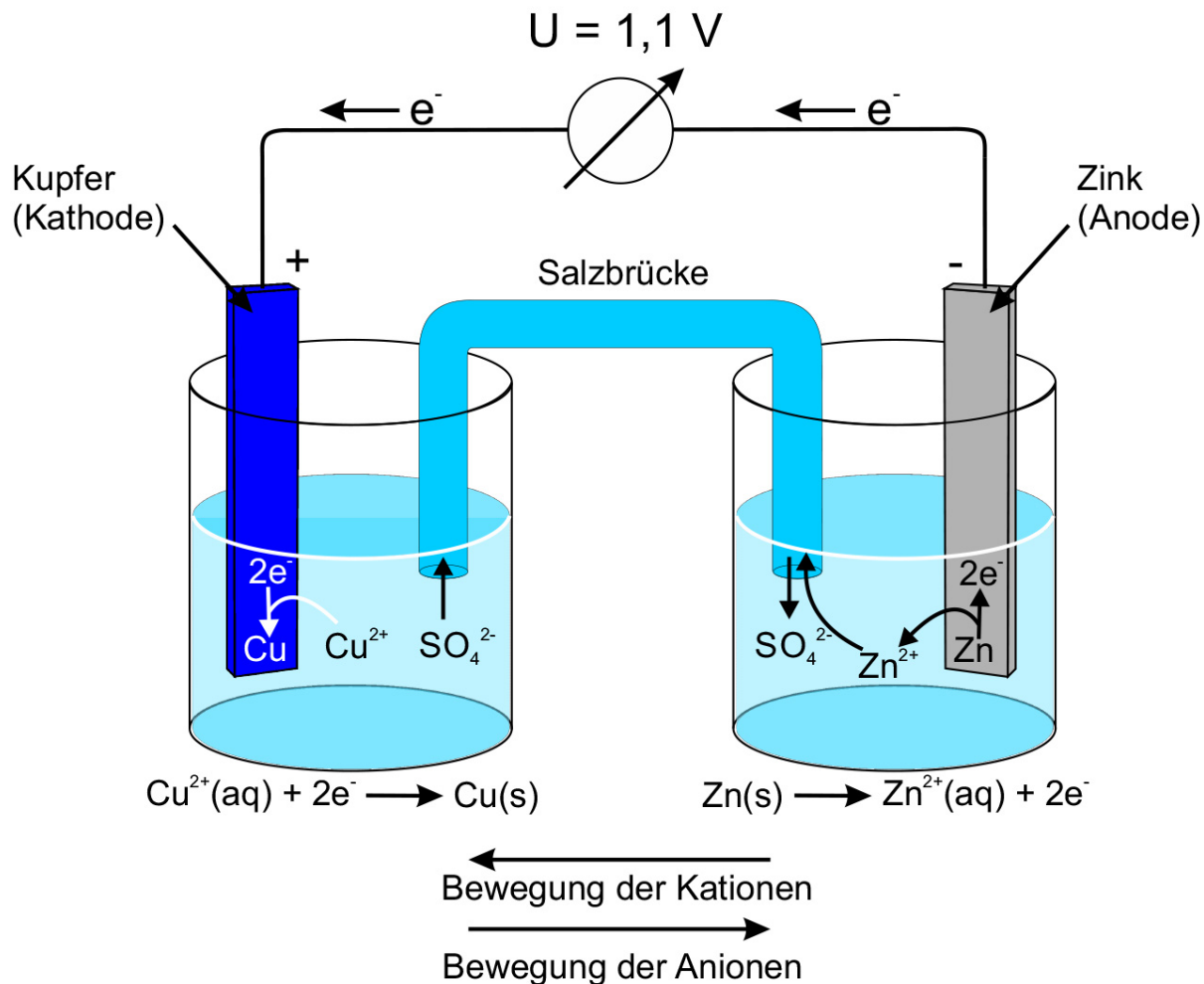
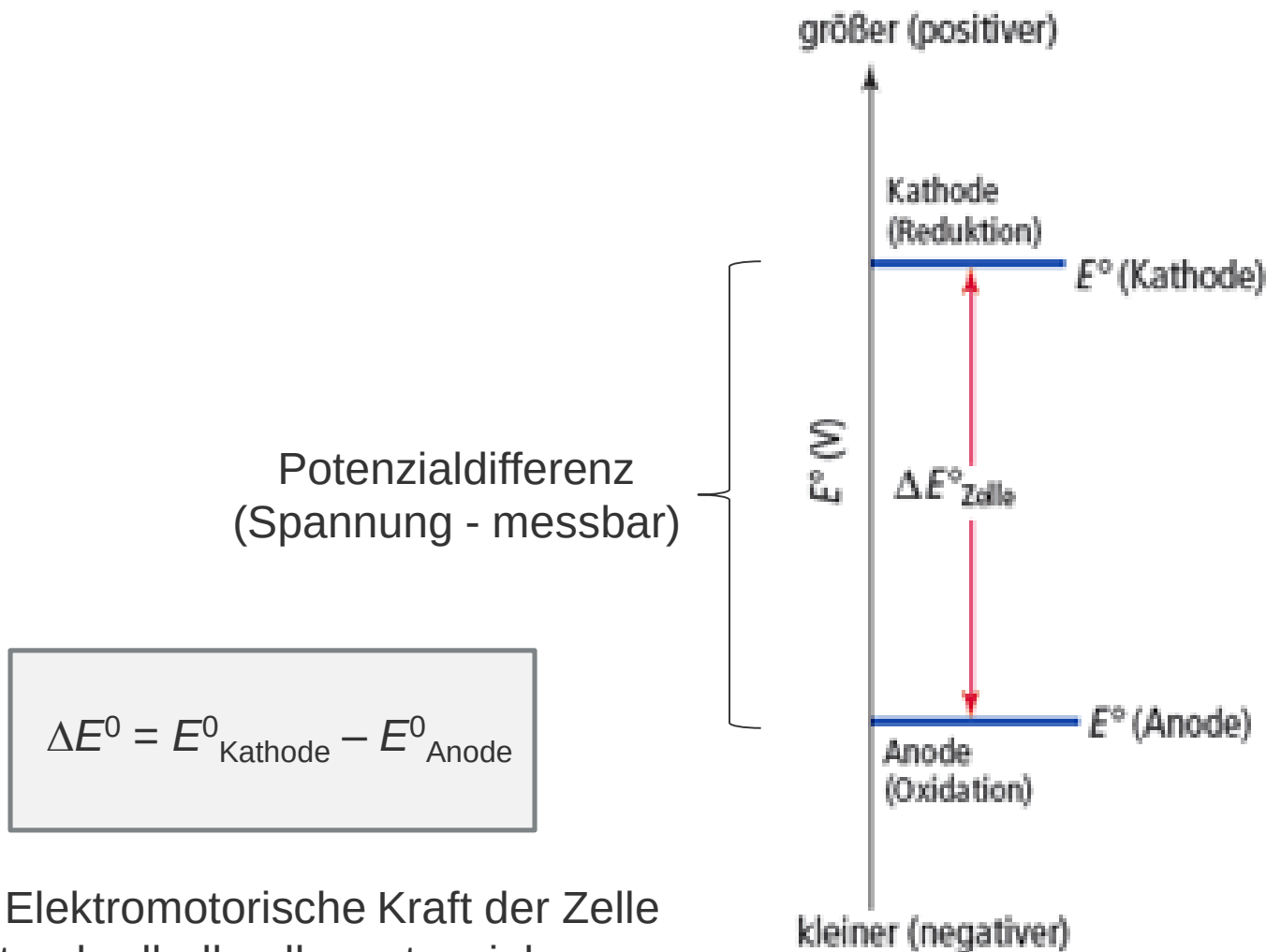


Abbildung 7.1: Aufbau einer galvanischen Zelle



6. Redoxreaktionen

6.4. Elektromotorische Kraft



ΔE^0 : Elektromotorische Kraft der Zelle
 E^0 : Standardhalbzellenpotenzial

6. Redoxreaktionen

6.4. Elektromotorische Kraft

Referenzelektrode: Standard-Wasserstoffelektrode (NHE)

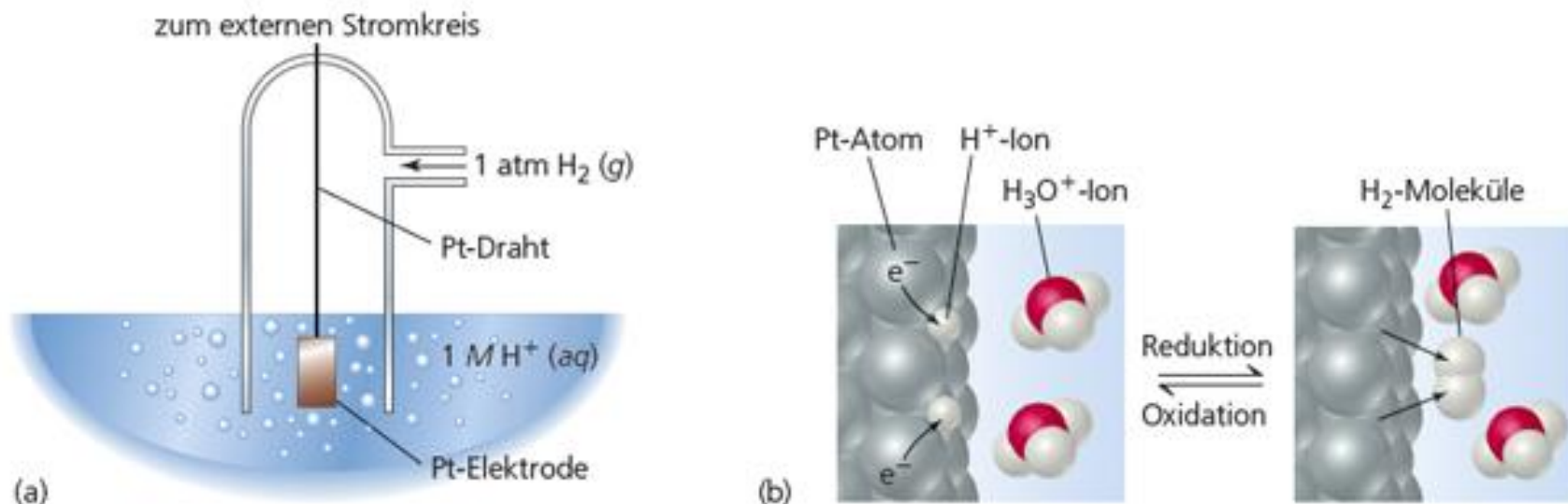


Abbildung 7.5: Standard-Wasserstoffelektrode. Ein Platinblech taucht in eine Lösung mit $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1\text{ mol/L}$, also $\text{pH} = 0$ ein und wird von Wasserstoffgas ($p = 1\text{ bar}$) umspült. Dieser Halbzelle wird per Definition ein Standardpotenzial von $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) \equiv 0,00\text{ V}$ zugeordnet.

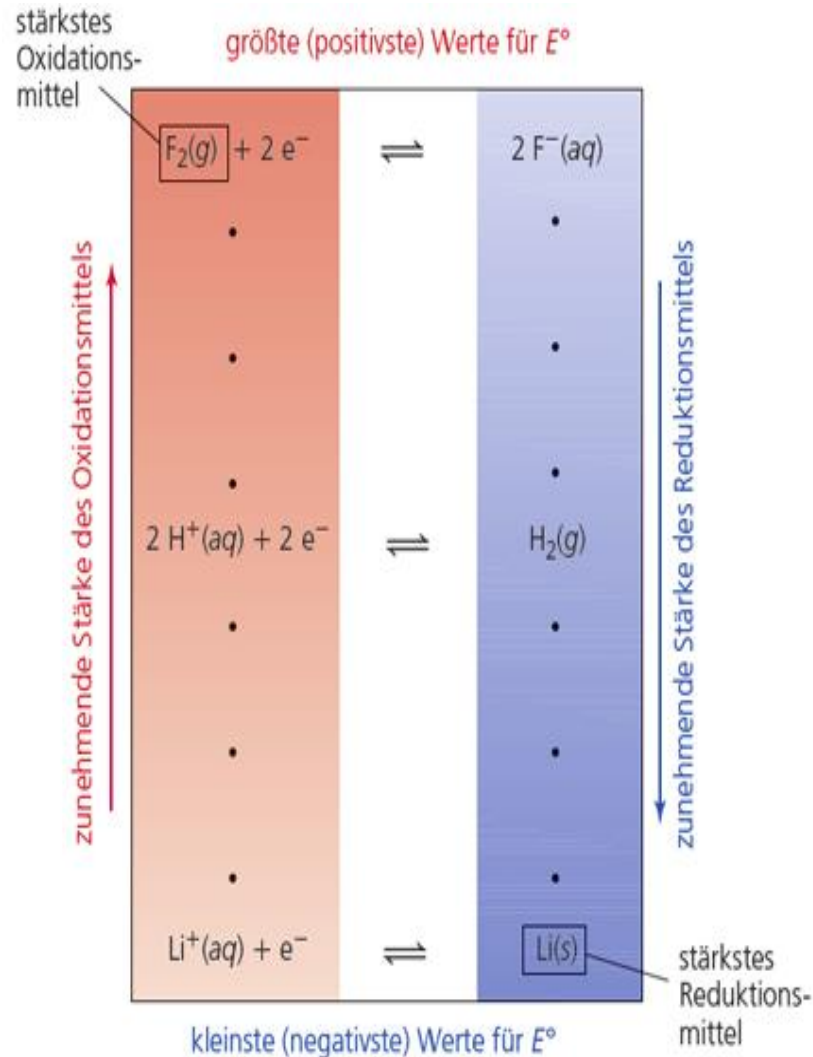
Aus: Brown, T.L., LeMay, H.E. & Bursten, E.B. (2007)



6. Redoxreaktionen

6.4. Elektromotorische Kraft

Elektrochemische Spannungsreihe:





6. Redoxreaktionen

6.4. Elektromotorische Kraft

Elektrochemische Spannungsreihe:

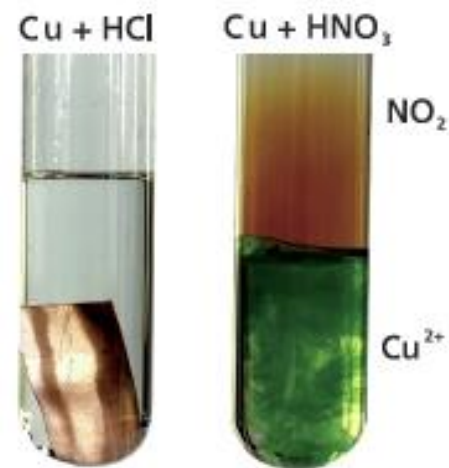
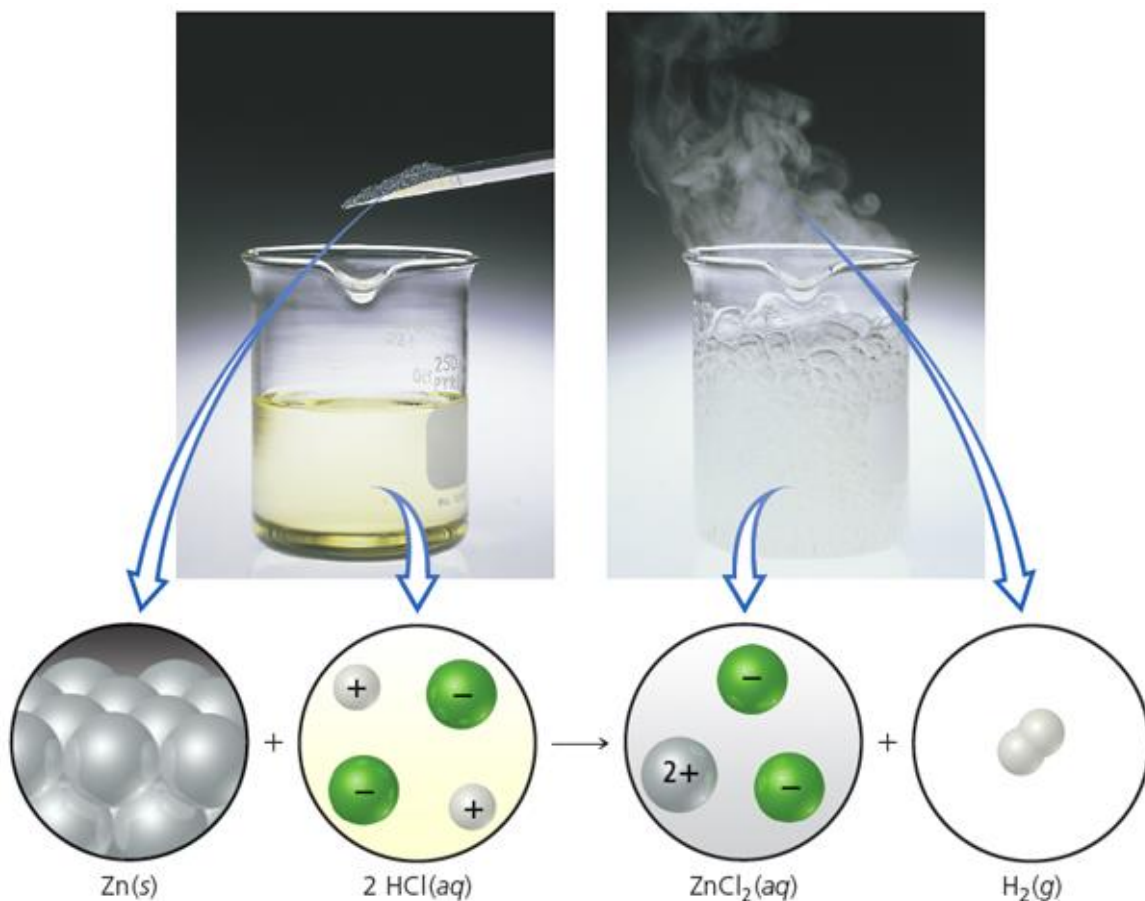
Reduzierte Form		Oxidierter Form	$z \cdot e^-$	E^0 in V	Reduzierte Form		Oxidierter Form	$z \cdot e^-$	E^0 in V
$\text{Li}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Li}^+_{(aq)}$	$1 e^-$	-3,04	$\text{H}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$2 e^-$	0,00
$\text{K}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{K}^+_{(aq)}$	$1 e^-$	-2,92	$\text{Cu}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$	$2 e^-$	+0,34
$\text{Ca}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$	$2 e^-$	-2,87	$4 \text{OH}^-_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{O}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$4 e^-$	+0,40
$\text{Na}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Na}^+_{(aq)}$	$1 e^-$	-2,71	$2 \text{I}^-_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{I}_{2(s)}$	$2 e^-$	+0,54
$\text{Al}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Al}^{3+}_{(aq)}$	$3 e^-$	-1,68	$\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$	$1 e^-$	+0,77
$\text{Mn}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Mn}^{2+}_{(aq)}$	$2 e^-$	-1,19	$\text{Ag}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Ag}^+_{(aq)}$	$1 e^-$	+0,80
$\text{Zn}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$	$2 e^-$	-0,76	$2 \text{Br}^-_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Br}_{2(l)}$	$2 e^-$	+1,07
$\text{S}^{2-}_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{S}_{(s)}$	$2 e^-$	-0,48	$\text{Pt}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Pt}^{2+}_{(aq)}$	$2 e^-$	+1,20
$\text{Fe}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	$2 e^-$	-0,41	$6 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$4 e^-$	+1,23
$\text{Sn}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Sn}^{2+}_{(aq)}$	$2 e^-$	-0,14	$2 \text{Cl}^-_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cl}_{2(g)}$	$2 e^-$	+1,36
$\text{Pb}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$	$2 e^-$	-0,13	$\text{Au}_{(s)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{Au}^{3+}_{(aq)}$	$3 e^-$	+1,50
$\text{H}_{2(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\rightleftharpoons$	$2 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$2 e^-$	0,00	$2 \text{F}^-_{(aq)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{F}_{2(g)}$	$2 e^-$	+2,87

bei Standardbedingungen (25 °C; 1013 hPa; pH = 0; c = 1 mol/L)

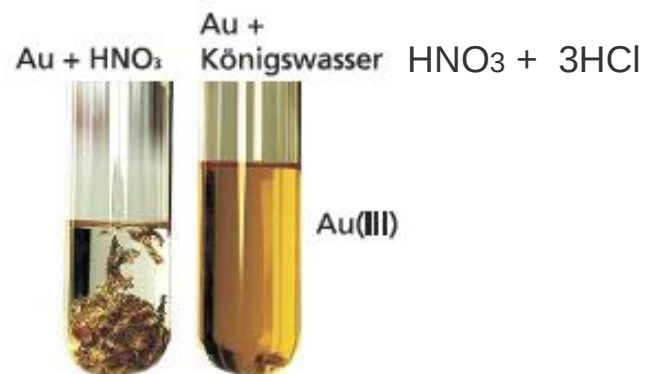
6. Redoxreaktionen

6.4. Elektromotorische Kraft

Unedle Metalle ($E^0 < 0$) lösen sich in nicht-oxidierenden Säuren unter H_2 -Bildung



Kupfer in Säuren

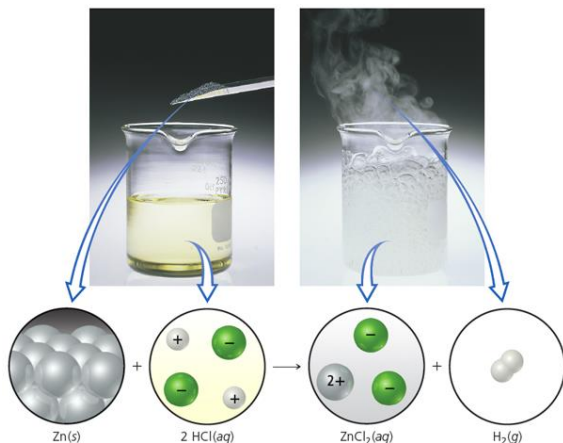


Gold in Säuren

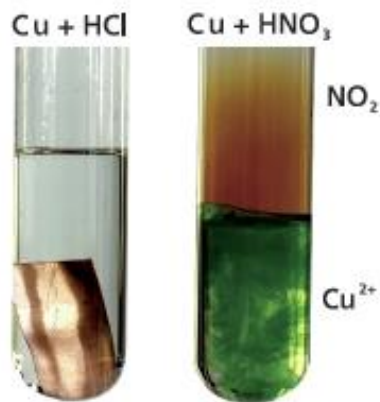
6. Redoxreaktionen

6.4. Elektromotorische Kraft

Wann lösen sich Metalle in Säuren?



$$E^0(\text{Oxidation}) = -0,76 \text{ V} < E^0(\text{Reduktion}) = 0 \text{ V}$$



Kupfer in Säuren



$$E^0(\text{Oxidation}) = 0,34 \text{ V} < E^0(\text{Reduktion}) = 1,6 \text{ V}$$

6. Redoxreaktionen

6.4. Elektromotorische Kraft

Rost



Rost

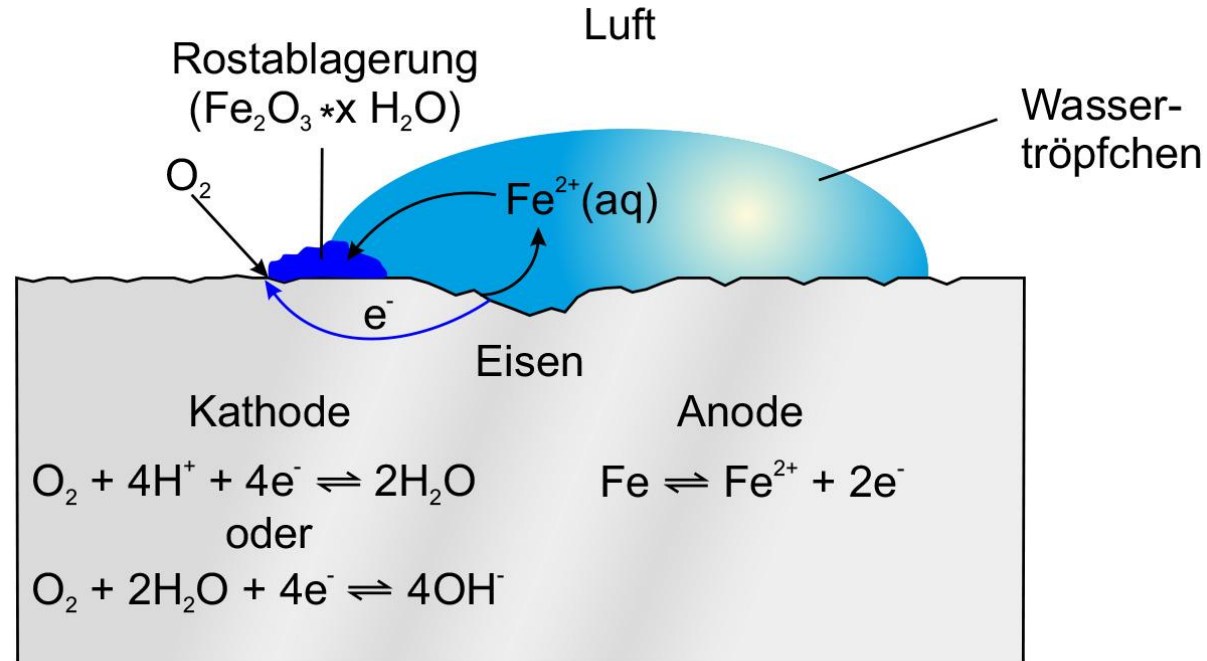


Abbildung 7.13: Korrosion von Eisen in Kontakt mit Wasser

- nicht rostendes Eisen: hoher Chromanteil (10-12%)
- Bildung einer Chromoxidschicht (Cr_2O_3)
- Passivierung durch Zink (Opferanode)



Redoxpotentiale

Standardredoxpotential (E° bei Standardbedingungen)
für ein Daniell-Element berechnen:

$$E^\circ(\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}) = -0,76\text{V} \quad (\text{Oxidation / Anode})$$

$$E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = 0,34\text{V} \quad (\text{Reduktion / Kathode})$$

$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Kathode}) - E^\circ(\text{Anode})$$

$$\Delta E^\circ = 0,34\text{V} - (-0,76\text{V}) = 1,1\text{V}$$



Konzentrationsabhängigkeit des EMK

Nernst'sche Gleichung

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad \text{für} \quad \text{Ox} + z \cdot e^- \rightleftharpoons \text{Red}$$

mit E^0 ...Standardelektrodenpotential

R ...ideale Gaskonstante ($8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T ...Temperatur

z ...Anzahl der übertragenen Elektronen

F ...Faraday-Konstante ($N_A \cdot e = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$[\text{Ox}]$...Konzentration der oxidierten Form

$[\text{Red}]$...Konzentration der reduzierten Form

für eine Halbzelle mit Metallelektrode (M) und M^{z+} -Salz:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln [\text{M}^{z+}] = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg [\text{M}^{z+}] \quad (\text{mit } T = 298 \text{ K})$$

für eine Zn/Zn^{2+} -Halbzelle mit $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1 \text{ mol/L}$:

$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg [\text{Zn}^{2+}] = -0,76 \text{ V} - 0,0295 \text{ V} = -0,7895 \text{ V}$$



Konzentrationsabhängigkeit des EMK

Nernst'sche Gleichung

für ein Daniell-Element mit $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1 \text{ mol/L}$ und $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01 \text{ mol/L}$:

a) Nernst-Gleichung für die Zn/Zn²⁺-Halbzelle (Anode) mit $[\text{Zn}^{2+}] = 0,1 \text{ mol/L}$:

$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg [\text{Zn}^{2+}] = -0,76 \text{ V} - 0,0295 \text{ V} = -0,7895 \text{ V}$$

b) Nernst-Gleichung für die Cu/Cu²⁺-Halbzelle (Kathode) mit $[\text{Cu}^{2+}] = 0,01 \text{ mol/L}$:

$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg [\text{Cu}^{2+}] = 0,34 \text{ V} - 0,059 \text{ V} = 0,281 \text{ V}$$

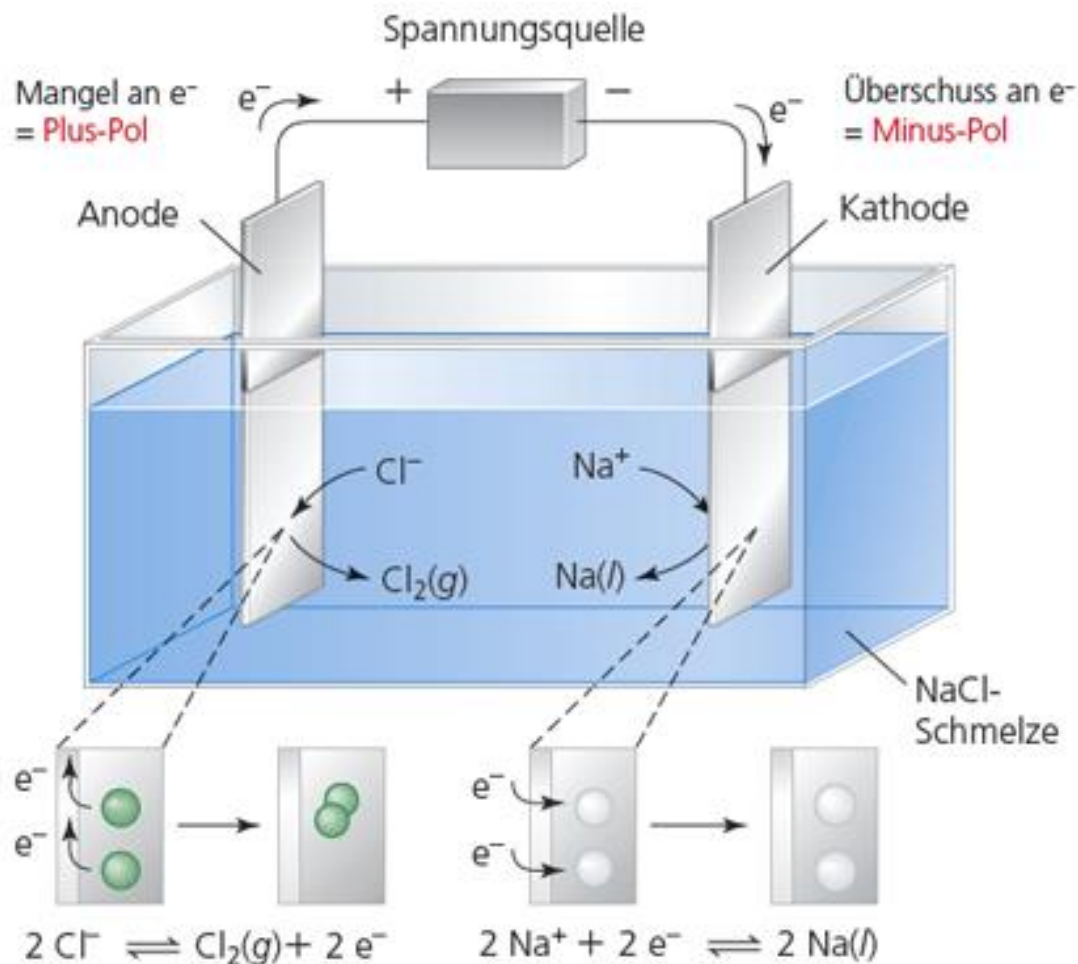
c) EMK ausrechnen ($E(\text{Kathode}) - E(\text{Anode})$):

$$\text{EMK} = 0,281 \text{ V} - (-0,7895 \text{ V}) = 1,07 \text{ V}$$

6. Redoxreaktionen

6.6. Elektrolyse

Von außen angelegte Spannung bewirkt Umkehrung der Redoxreaktion:
elektrische Energie ermöglicht eine nicht spontan ablaufende Reaktion



Anwendungen:

- Chloralkali-Elektrolyse: Herstellung von Cl_2 , H_2 , NaOH aus Steinsalz
- Herstellung von metallischen Schutzschichten auf korrosionsgefährdeten Metallen (Galvanisieren)
- elektrolytische Metallgewinnung aus wässriger Lösung bei Metallen, die gegenüber Wasser stabil sind: z.B. Cu , Zn , Cd , Ni , Sn ; aus Salzschnmelzen, z.B. Al , Mg , Na , K , Ca

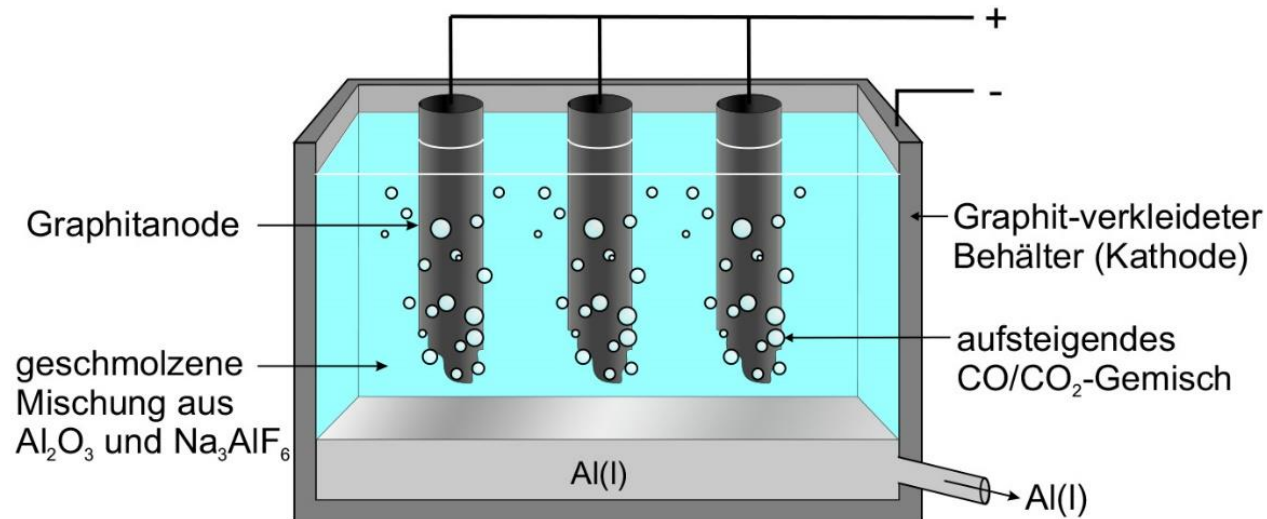


Abbildung 7.12: Aufbau einer Elektrolysezelle zur Gewinnung von Aluminium



Einführung in die Chemie für Medizintechnik

Kapitel 7: Organische Chemie - Allgemein

Vorlesung: Dr. Markus Kramer (Akad. ORat)
Praktikum: Dr. Jochen Neumaier



Inhalt

- 7.1. Einführung in die organische Chemie**
- 7.2. Bindungsverhältnisse am Kohlenstoff**
- 7.3. Verbindungsklassen**
- 7.4. Organische Reaktionen**



7. Organische Chemie: Allgemein

7.1. Einführung in die organische Chemie

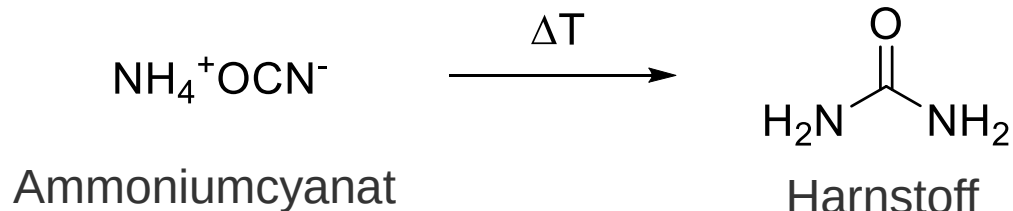
Organische Chemie
=
Chemie der Kohlenstoffverbindungen

3A 13	4A 14	5A 15	6A 16
5 B	6 C	7 N	8 O
13 Al	14 Si	15 P	16 S

Es existieren ca. **12.000.000** chemische Verbindung
davon besitzen ca. **10.000.000** ein Kohlenstoffgerüst

→ Grund für diese Vielfalt: Kohlenstoff kann mit sich selbst sowie u.a. mit den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel und Halogenen stabile kovalente Bindungen eingehen

Wöhler'sche Harnstoffsynthese (1828)



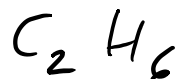


7. Organische Chemie: Allgemein

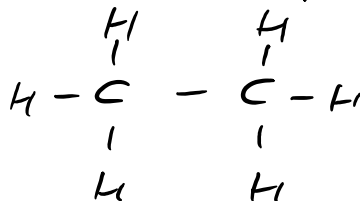
7.1. Einführung in die organische Chemie

Strukturformeln „Organischer Verbindungen“

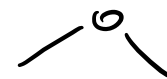
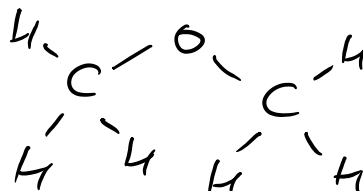
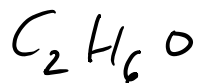
Summenformel



Valenzstrichformel



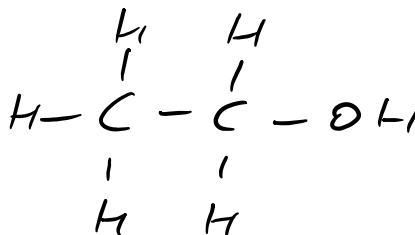
Skeletformel



oder



besser
 $\diagdown$





7. Organische Chemie: Allgemein

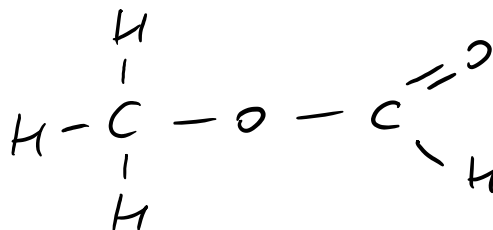
7.1. Einführung in die organische Chemie

Strukturformeln „Organischer Verbindungen“

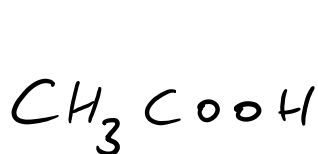
Summenformel



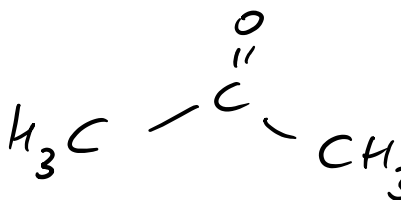
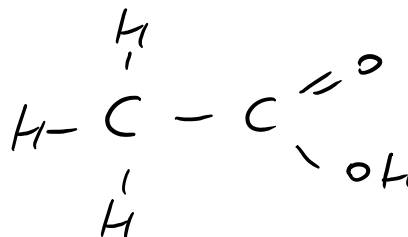
Valenzstrichformel



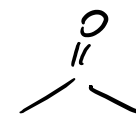
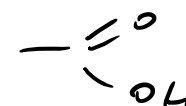
oder



besser
←



Skelettformel

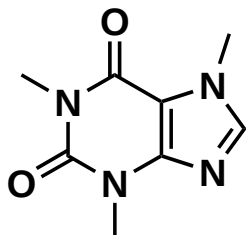


7. Organische Chemie: Allgemein

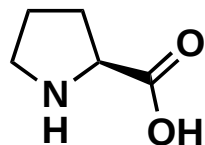
7.1. Einführung in die organische Chemie

Typische „Organische Verbindungen“

NATUR:

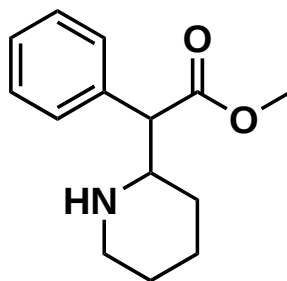


Coffein

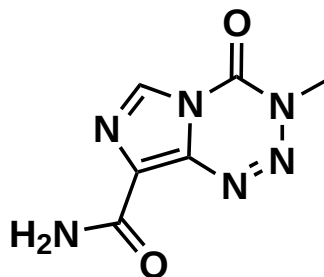


Prolin

MEDIZIN:

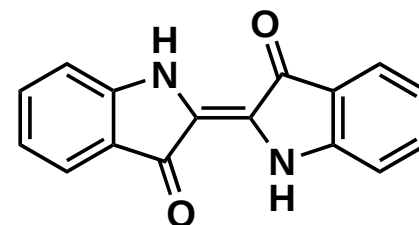


Ritalin

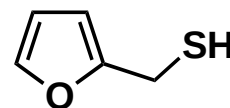


Temozolomid

ALLTAG:



Indigo



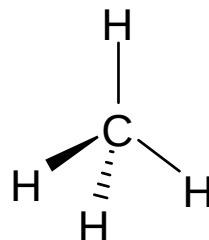
Furfuryl mercaptan

7. Organische Chemie: Allgemein

7.2. Bindungsverhältnisse am Kohlenstoff

→ In stabilen Verbindungen bildet Kohlenstoff **vier kovalente Bindungen** aus

→ Einfachstes organisches Molekül: Methan (CH_4)

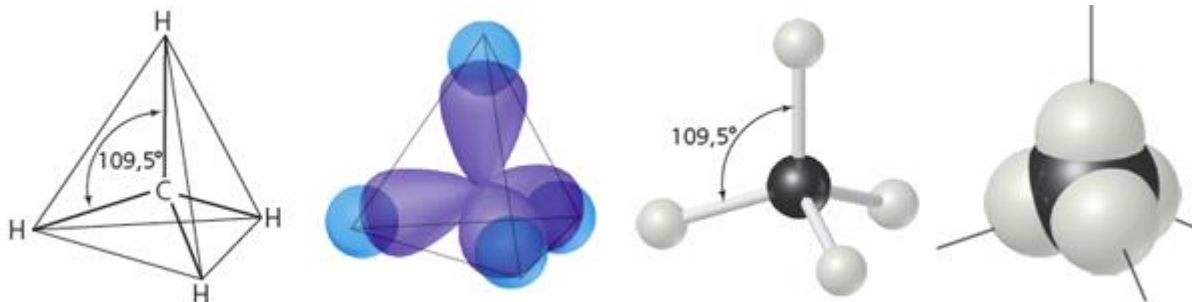


→ Methan ist ein Tetraeder:

→ Es existieren also vier gleichwertige C-H-Bindungen

→ Tetraederwinkel (Methan): $109,5^\circ$

Bindungslänge C-H-Einfachb.: ca. 108 pm)

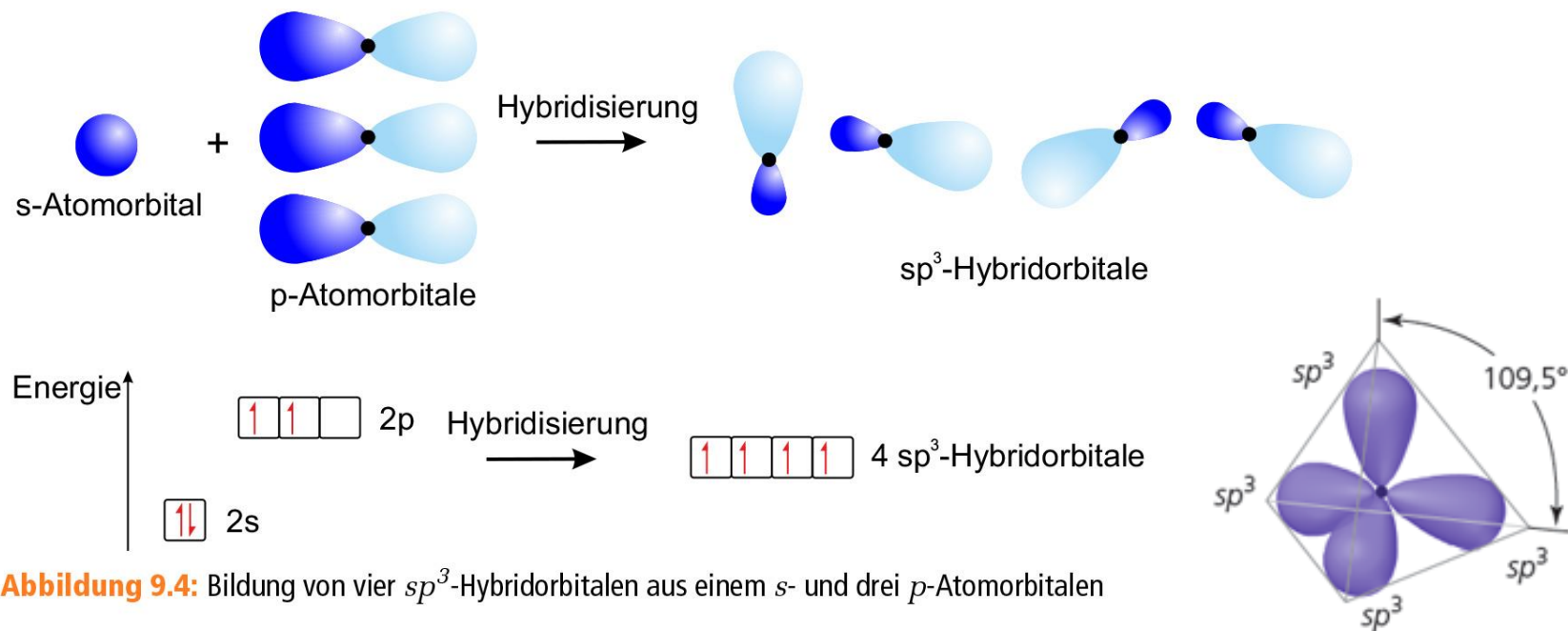


7. Organische Chemie: Allgemein

7.2. Bindungsverhältnisse am Kohlenstoff

Warum ist Methan tetraedisch? – Das Konzept der Hybridisierung

→ Kombination von s- und n p-Orbitalen führt zu sp^n -Hybridorbitalen



7. Organische Chemie: Allgemein

7.2. Bindungsverhältnisse am Kohlenstoff

Struktur einer C-C-Einfachbindung: Beispiel: Ethan: C_2H_6

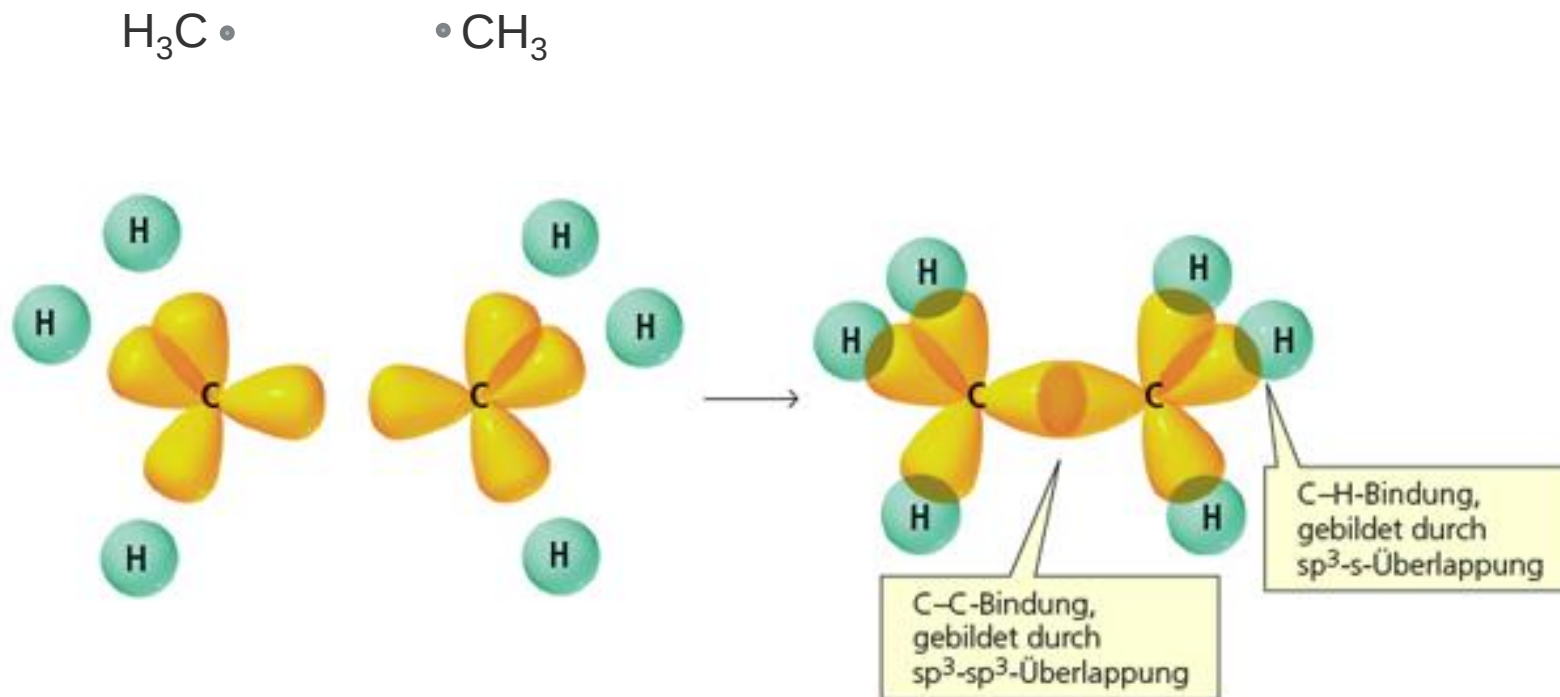


Abbildung 9.3: Ein schematisches Orbitalbild des Ethanmoleküls. Die C-C-Bindung wird durch Überlappung zweier sp^3 -Hybridorbitale gebildet. Jede der C-H-Bindungen entsteht durch Überlappung eines sp^3 -Hybridorbitals am C-Atom mit einem 1s-Orbital an einem H-Atom.

Aus: Bruice, P.Y. (2007)

7. Organische Chemie: Allgemein

7.2. Bindungsverhältnisse am Kohlenstoff

Struktur einer C-C-Doppelbindung: sp^2 -Hybridorbitale

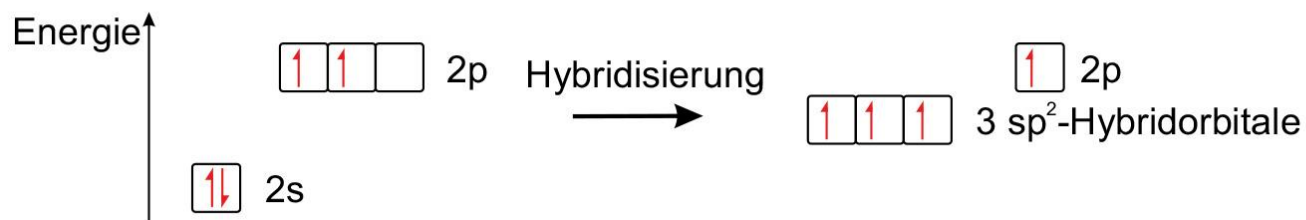
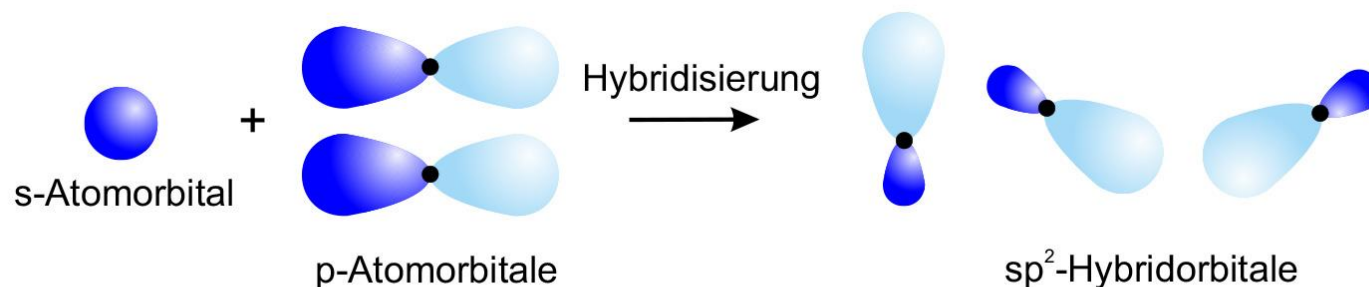
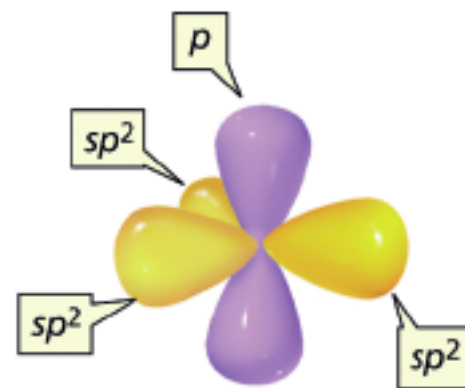


Abbildung 9.3: Bildung von drei sp^2 -Hybridorbitalen aus einem s - und einem p -Atomorbital



7. Organische Chemie: Allgemein

7.2. Bindungsverhältnisse am Kohlenstoff

Struktur einer C-C-Doppelbindung: Beispiel Ethen C_2H_4

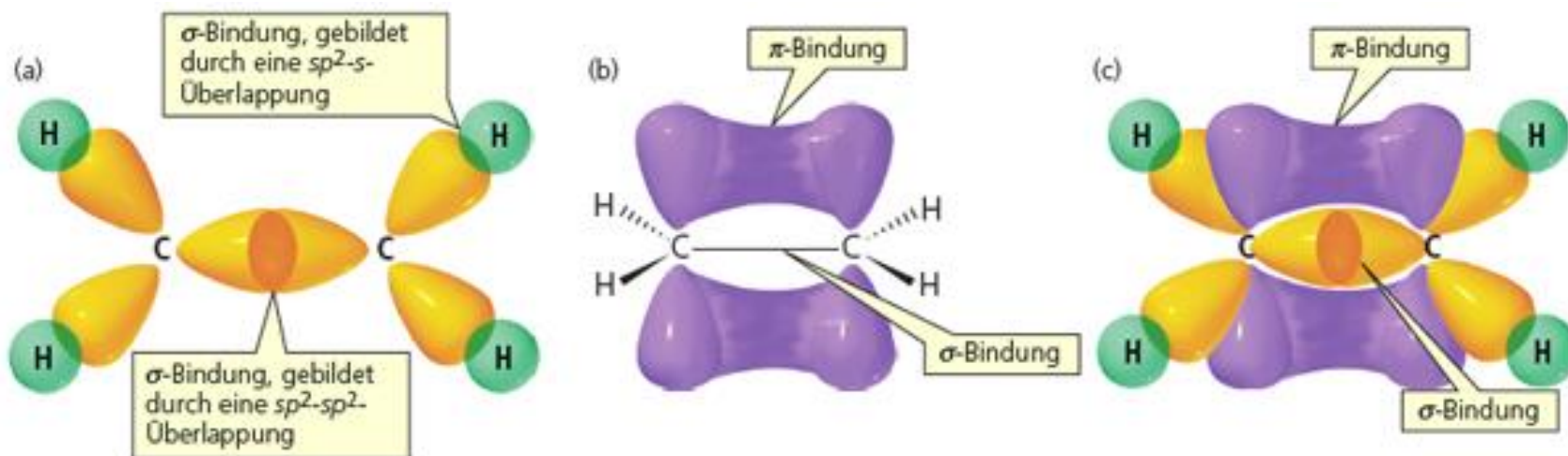


Abbildung 9.5: Schematisches Orbitalbild des Ethens. Die $C=C$ -Doppelbindung besteht aus einer σ - und einer π -Bindung. Die σ -Bindung entsteht aus zwei sp^2 -Hybridorbitalen und die π -Bindung durch seitliche Überlappung von zwei p-Orbitalen. Die $C-H$ -Bindungen bilden sich durch Überlappung der sp^2 -Hybridorbitale an den C-Atomen mit den $1s$ -Orbitalen der H-Atome.

Aus: Bruice, P.Y. (2007)

7. Organische Chemie: Allgemein

7.2. Bindungsverhältnisse am Kohlenstoff

Struktur einer C-C-Dreifachbindung: sp -Hybridorbitale

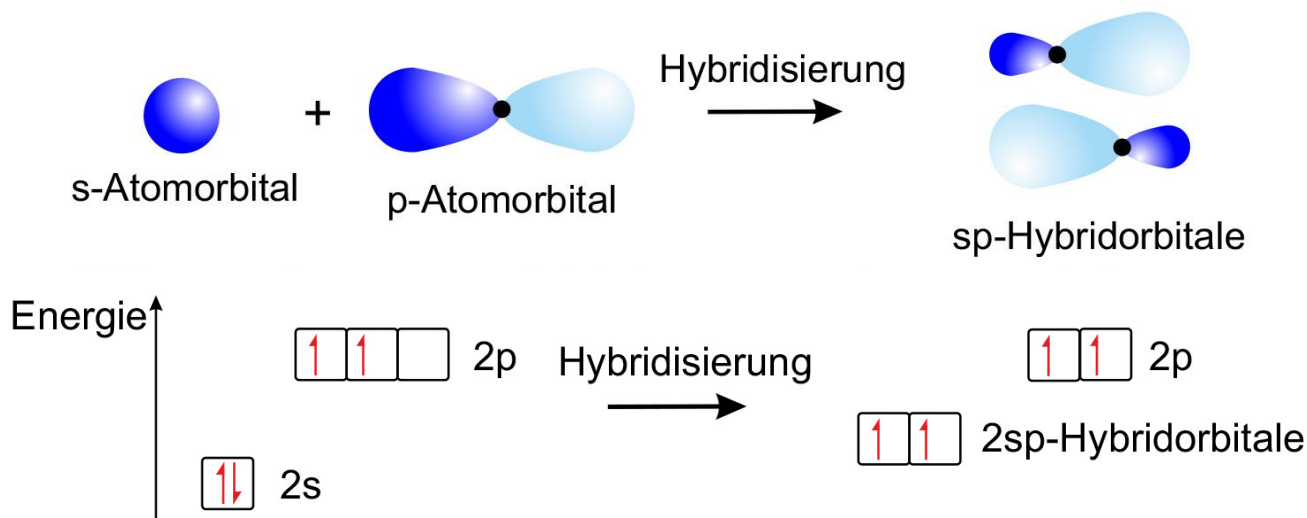


Abbildung 9.1: Bildung von zwei sp -Hybridorbitalen aus einem s - und einem p -Atomorbital

7. Organische Chemie: Allgemein

7.2. Bindungsverhältnisse am Kohlenstoff

Struktur einer C-C-Dreifachbindung am Beispiel des Ethins

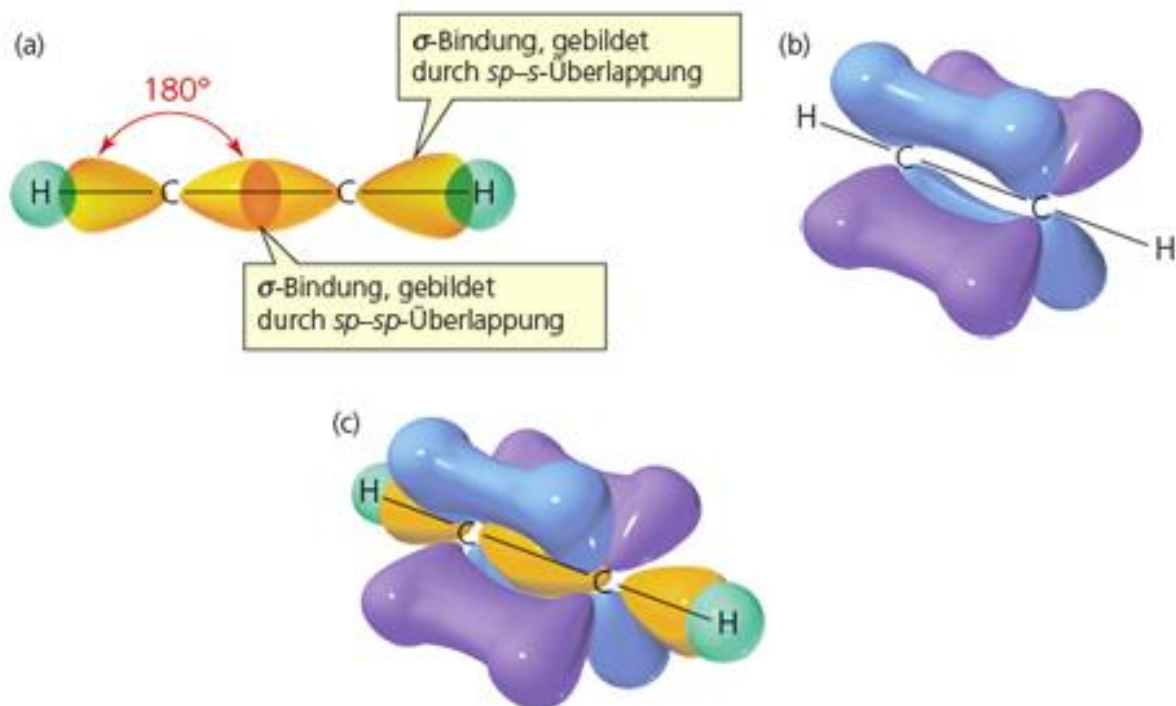


Abbildung 9.8: Schematisches Orbitalbild des Ethins. Die $C\equiv C$ -Dreifachbindung besteht aus einer σ - und zwei π -Bindungen. Die σ -Bindung entsteht durch Überlappung von zwei sp -Hybridorbitalen entlang der Kern-Kern-Verbindungsachse, die beiden π -Bindungen hingegen durch seitliche Überlappung von je zwei p-Orbitalen. Die C-H-Bindungen bilden sich durch Überlappung der sp -Hybridorbitale an den C-Atomen mit den $1s$ -Orbitalen der H-Atome.

Aus: Bruice, P.Y. (2007)

7. Organische Chemie: Allgemein

7.2. Bindungsverhältnisse am Kohlenstoff

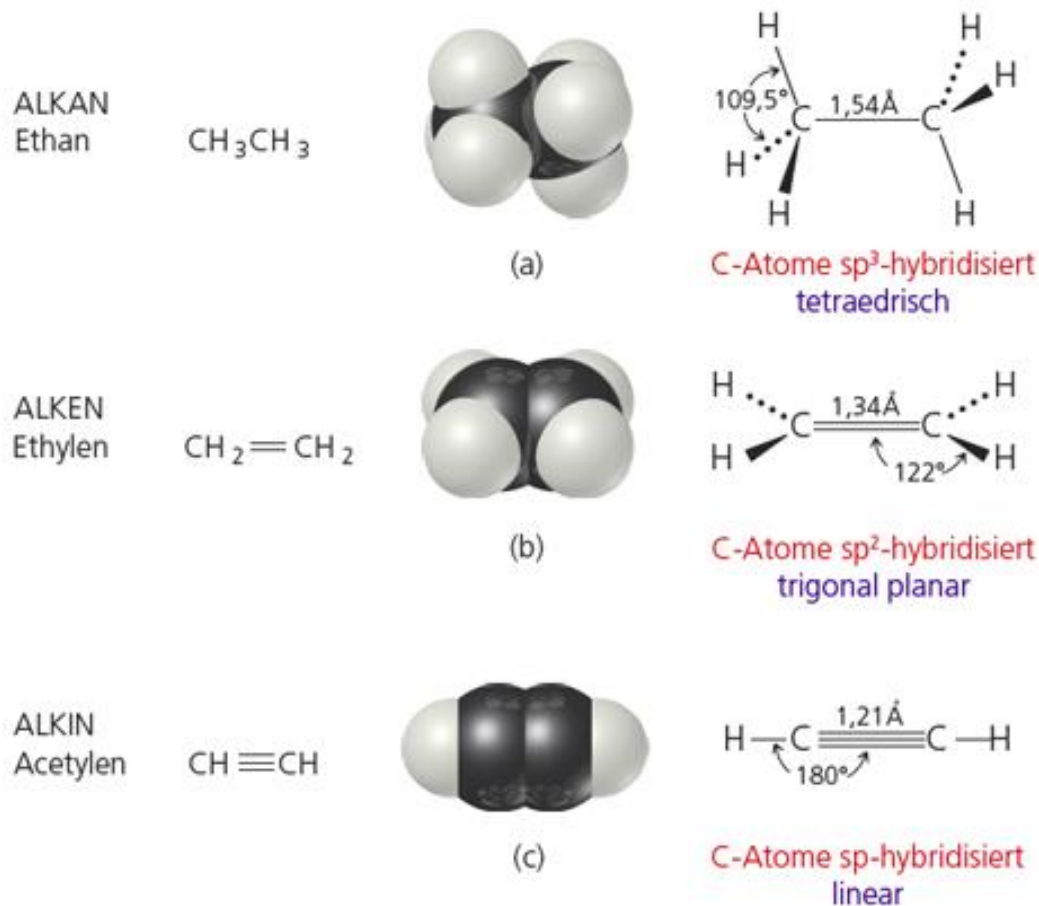


Abbildung 9.9: Übersicht über Hybridisierung und Struktur. Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen werden durch unterschiedliche Hybridisierungen beschrieben, aus denen sich jeweils bestimmte Bindungsgeometrien um die C-Atome herum und charakteristische C-C-Bindungslängen ergeben.

Nach: Brown, T. L., LeMay, H. E. & Bursten, E. B. (2007)



a) Kohlenwasserstoffe: nur C, H – Atome

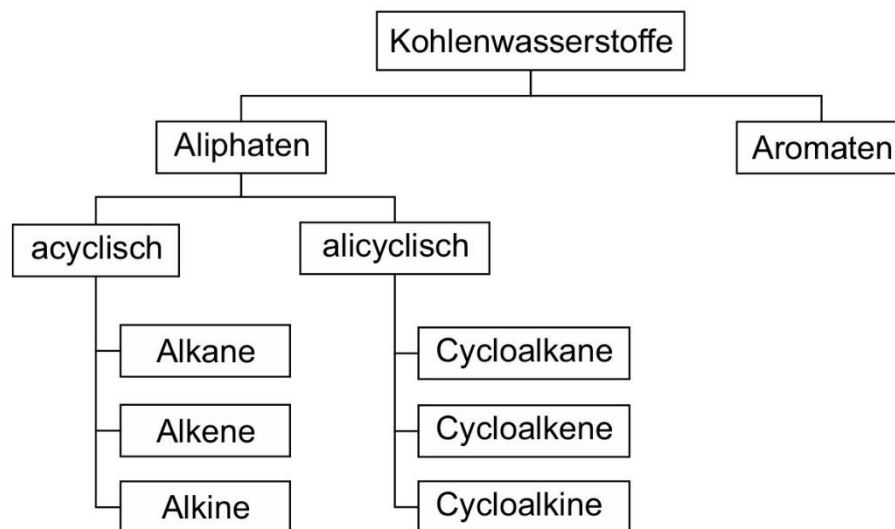


Abbildung 9.6: Einteilung der Kohlenwasserstoffe

b) Funktionalisierte Verbindungen: große Bandbreite an funktionellen Gruppen mit sogenannten Heteroatomen: O, N, S, P, ...



7. Organische Chemie: Allgemein

7.3. Verbindungsklassen

Funktionelle Gruppe Formel	Funktionelle Gruppe (= Verbindungsklasse)	Präfix	Suffix
$R\text{-CO}_2\text{H}$	Carbonsäure	Carboxy-	-(carbon)säure
$R\text{-CO}_2^-$	Carbonsäureanion (Carboxylat)	Carboxylato-	-carboxylat, -oat
$R\text{-CO}_2\text{R}'$	(Carbonsäure)ester	Carbonyloxy- oder Oxycarbonyl-	-oat, -ester
$R\text{-C(=O)X}$	Carbonsäurehalogenid	Halogenformyl- Halocarbonyl-	-säurehalogenid, -oylhalogenid
$R\text{-C(=O)NR'R''}$ primär: $R' = R'' = \text{H}$ sekundär: $R' = \text{Alkyl-}$, $R'' = \text{H}$ tertiär: $R', R'' = \text{Alkyl-}$	Amid (primär/sekundär/tertiär)	Carbamoyl- (prim.), -amido- (sek.)	-säureamid, -carboxamid
$R\text{-CN}$	Nitril	Cyan-	-nitril, -carbonitril
$R\text{-CHO}$	Aldehyd	Formyl-	-al (-carb(ox)aldehyd)
$\text{RR}'\text{C=O}$	Keton	Oxo-	-on
$\text{R}_2\text{C(OR')}_2$	Acetal	Di(alkyloxy)-	-acetal
$R\text{-OH}$	Alkohol	Hydroxy-	-ol
RNR'R''	Amin primär: $R' = R'' = \text{H}$ sekundär: $R' = \text{Alkyl-}$, $R'' = \text{H}$ tertiär: $R', R'' = \text{Alkyl-}$	Amino-	-amin
$R\text{-O-R'}$	Ether	Alkoxy-	-ether



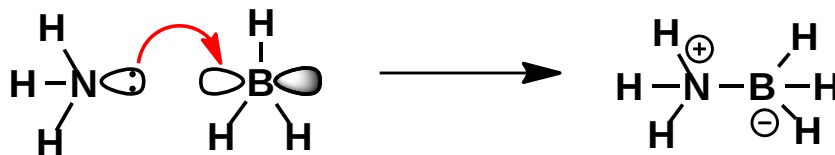
- Elektronenhüllen von Molekülen stoßen sich ab: Reaktion wenn das überwunden ist:
Aktivierungsenergie
- Was Moleküle zusammenbringt: a) Ladungen
b) Orbitalüberlappung
- Chemische Reaktion: Bewegung von Elektronen zwischen den Molekülen
- Reaktionsmechanismus: detaillierte Beschreibung der Elektronenbewegung
- Meistens: Reaktion zwischen Nukleophil (Nu , Nu^-) und Elektrophil (E , E^+)
[griechisch *philos* = Freund]



- Nukleophil als Anion + Elektrophil als Kation: elektrostatische Anziehungskraft



- Nukleophil mit freiem Elektronenpaar + Elektrophil mit leerem Orbital: Orbitalinteraktion





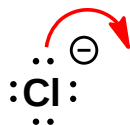
7. Organische Chemie: Allgemein

7.4. Organische Reaktionen

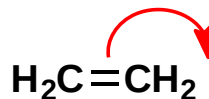
• Nukleophile:



freies
Elektronenpaar



negative
Ladung



Doppelbindung

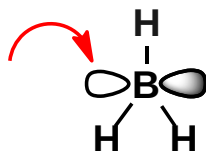


s-Bindung zum
elektropositiven
Atom

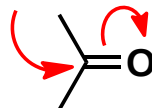
• Elektrophile:



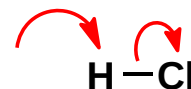
positive
Ladung als
leeres Orbital



leeres
p-Orbital



Doppelbindung zum
elektronegativen
Atom



s-Bindung zum
elektronegativen
Atom



7. Organische Chemie: Allgemein

7.4. Organische Reaktionen

Teilchen	Abkürzung	Eigenschaft	Beispiele
Nucleophil	Nu oder Nu ⁻	Teilchen mit erhöhter Elektronendichte, besitzt freies Elektronenpaar (= Lewis-Base), negativ geladen oder neutral	OH ⁻ , H ₂ O, ROH, NH ₃ , RNH ₂ , RSH, RS ⁻ , Halogenidanionen X ⁻ , CN ⁻ , Carbanionen R ⁻
Elektrophil	E oder E ⁺	Teilchen mit erniedrigter Elektronendichte, weist eine Elektronenlücke auf (= Lewis-Säure) oder besitzt eine positive Partialladung, neutral oder positiv geladen	H ⁺ , NO ⁺ , SO ₃ , Halogene X ₂ , NO ₂ ⁺ , Alkylhalogenide R-X, Carbokationen R ⁺ , Carbonylgruppen RR'C=O
Radikal	R•	Teilchen mit ungepaarten Elektronen, meistens neutral, seltener negativ oder positiv geladen	Alkylradikale R•, Sauerstoff O ₂ , NO, Halogenatome X•

Tabelle 10.3: Teilchen, die bei organisch-chemischen Reaktionen häufig auftreten.



Reaktionstypen:

Reaktion	Reaktionstyp	Was passiert?
$A + B - C \rightarrow A - B + C$	Substitution	Ein Teilchen verdrängt ein anderes Teilchen aus einem Molekül (= Ersatz eines Substituenten durch einen anderen).
$A + B - C \rightarrow A - B - C$	Addition	Aus zwei (oder mehr) Teilchen entsteht ein Teilchen.
$A - B - C \rightarrow A + B - C$	Eliminierung	Von einem Teilchen werden ein oder mehr Teilchen abgespalten.
$A \rightarrow B$	Umlagerung	Ein Teilchen wandelt sich in ein isomeres Teilchen um.



7. Organische Chemie: Allgemein

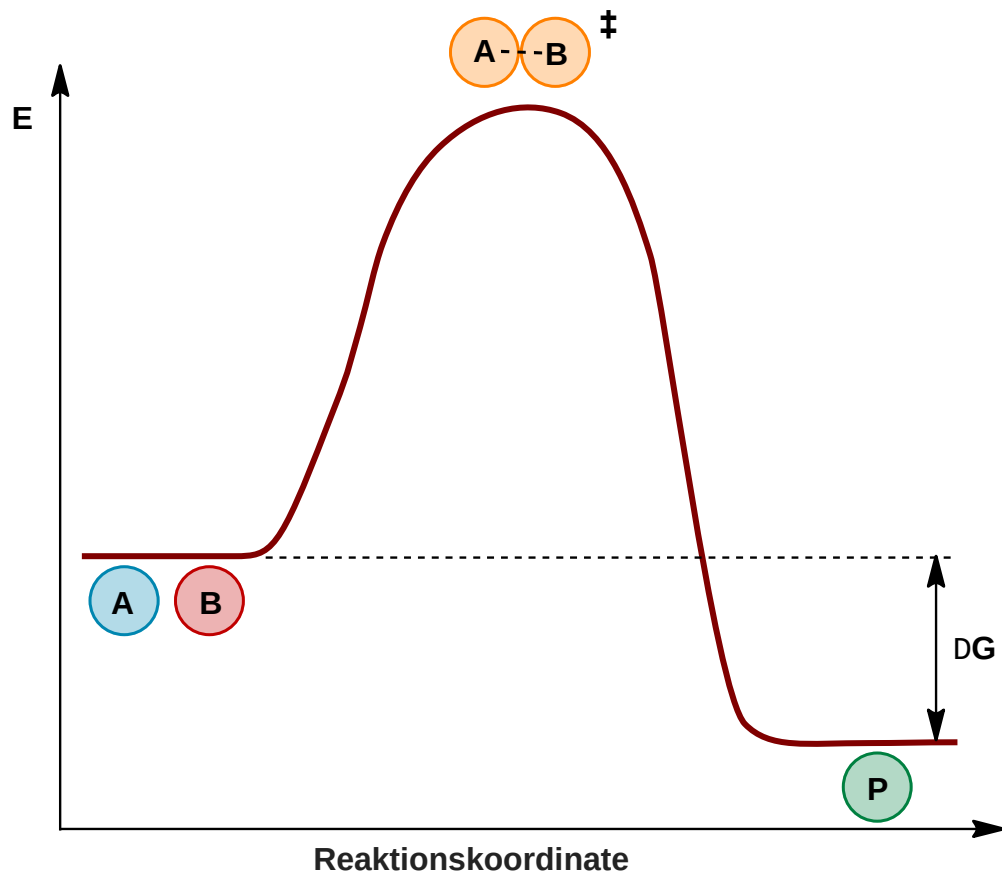
7.4. Organische Reaktionen

- Reaktionsverlauf, Gleichgewicht, Übergangszustand



Gleichgewichtskonstante:

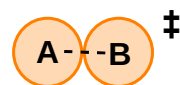
$$K_{\text{eq.}} = \frac{[P]}{[A] [B]}$$



Reaktanten



Produkt



Übergangszustand

DG

Gibbs Energie



7. Organische Chemie: Allgemein

7.4. Organische Reaktionen

- Reaktionsverlauf, Gleichgewicht, Übergangszustand



Gleichgewichtskonstante:

$$K_{\text{eq.}} = \frac{[P]}{[A] [B]}$$

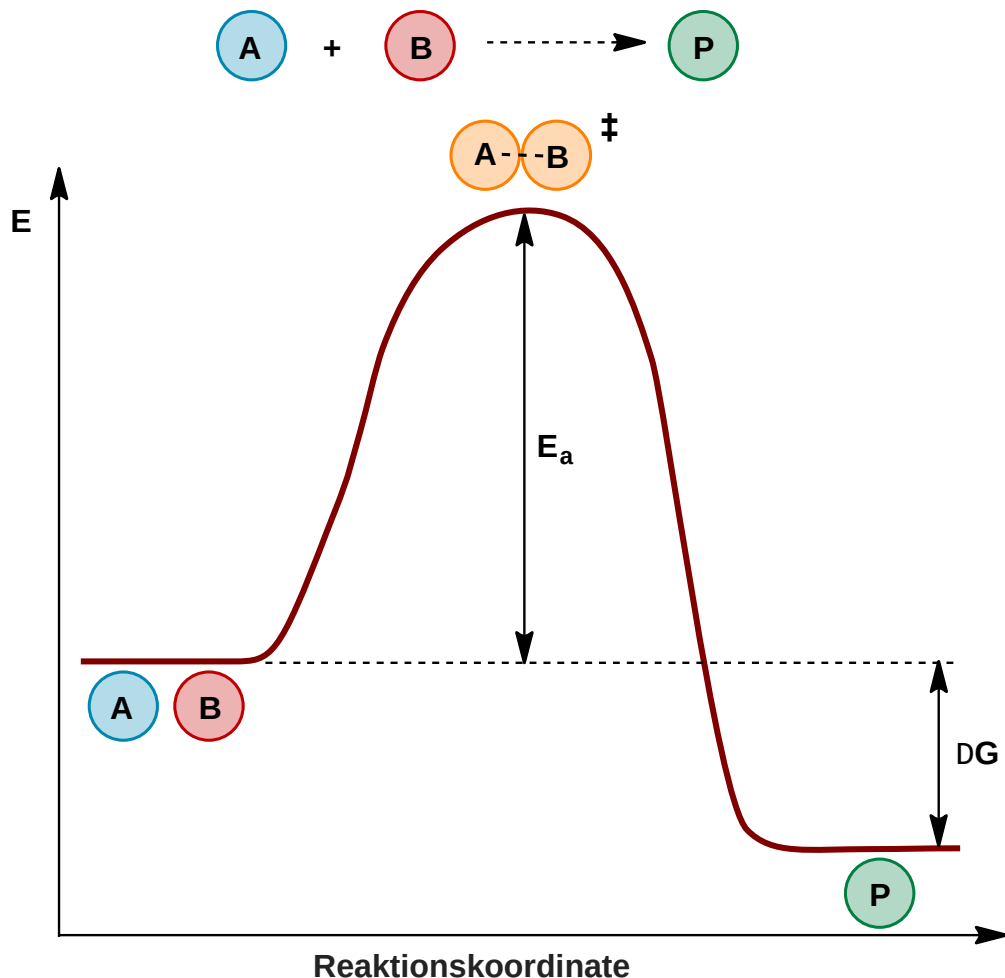
- **Thermodynamik:** Mengen, wieviel Edukt/Produkt
- **Kinetik:** wie schnell
- **Übergangszustand:** Energiemaximum im Reaktionskoordinatendiagramm



7. Organische Chemie: Allgemein

7.4. Organische Reaktionen

- Kinetik, Aktivierungsenergie, Zwischenstufen, Reaktionsprofile (einstufige/ zweistufige Reaktionen)



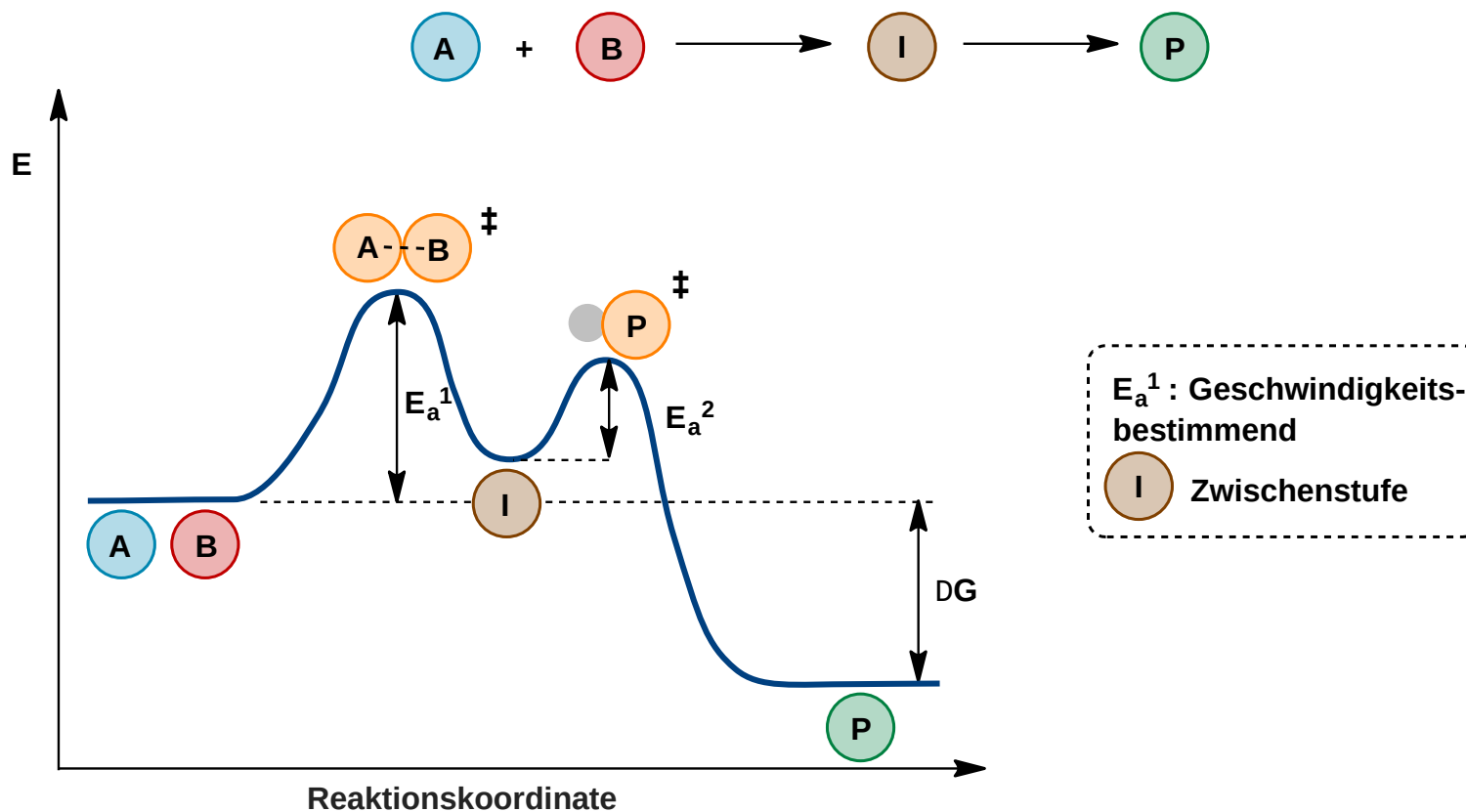
	Reaktanten
	Produkt
	Übergangszustand
E_a	Aktivierungsenergie
ΔG	Gibbs Energie



7. Organische Chemie: Allgemein

7.4. Organische Reaktionen

- Zweistufige Reaktion:





- Kinetik, Aktivierungsenergie, Zwischenstufen, Reaktionsprofile (einstufige/zweistufige Reaktionen)
- freie Aktivierungsenthalpie = **Aktivierungsenergie**: $\Delta G^\ddagger = E_a$
 - die energetische Hürde einer Reaktion
 - hängt mit der Geschwindigkeit zusammen (Kinetik!)
 - (freie Enthalpie des Übergangszustands) - (freie Enthalpie der Edukte)
- einstufige vs. zweistufige Reaktion:
 - einstufige Reaktion hat einen Übergangszustand
 - zweistufige Reaktion hat eine Zwischenstufe (kann nachgewiesen/isoliert werden) und zwei Übergangszustände



Faktoren, die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen:

- **Beweglichkeit** der Teilchen (z. B. bestimmt durch deren Aggregatzustand)
- **Konzentration** (Bestimmt durch das Geschwindigkeitsgesetz)
- **Kinetische Energie** (Bestimmt durch Temperatur)
- **Katalysator** (Beschreitung eines alternativen Reaktionspfades)



Einführung in die Chemie für Medizintechnik

Kapitel 8: Kohlenwasserstoffe

Vorlesung: Dr. Markus Kramer (Akad. ORat)
Praktikum: Dr. Jochen Neumaier



Inhalt

8.1. Alkane

8.2. Alkene

8.3. Alkine

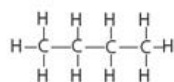
8.4. Aromaten



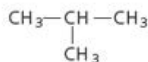
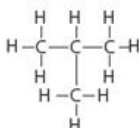
8. Kohlenwasserstoffe

8.1. Alkane

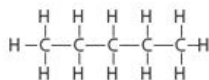
Homologe Reihe: C_nH_{2n+2}



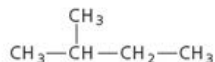
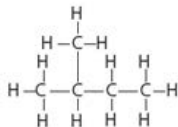
Butan
Schmelzpunkt $-135\text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt $-0,5\text{ }^\circ\text{C}$



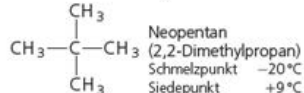
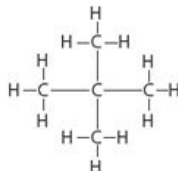
Isobutan
(2-Methylpropan) Schmelzpunkt $-145\text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt $-10\text{ }^\circ\text{C}$



Pentan
Schmelzpunkt $-130\text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt $+36\text{ }^\circ\text{C}$



Isopentan
(2-Methylbutan)
Schmelzpunkt $-160\text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt $+28\text{ }^\circ\text{C}$



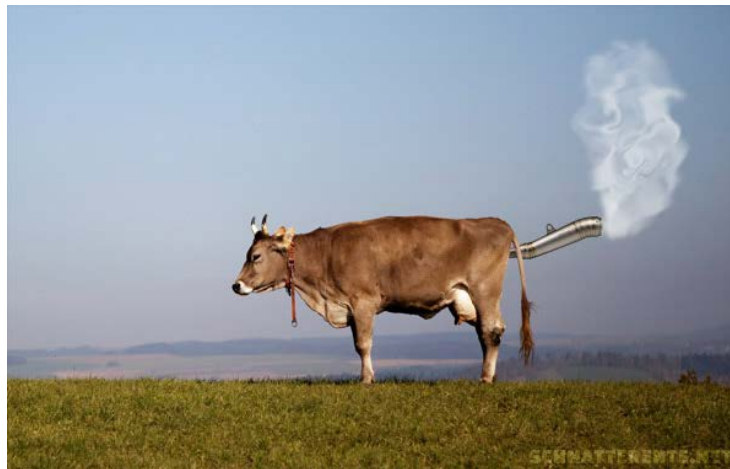
Neopentan
(2,2-Dimethylpropan)
Schmelzpunkt $-20\text{ }^\circ\text{C}$
Siedepunkt $+9\text{ }^\circ\text{C}$

Alkan		Alkylrest	
Name	Summenformel	Name	Summenformel
Methan	CH_4	Methyl- (= Me-)	$-CH_3$
Ethan	C_2H_6	Ethyl- (= Et-)	$-C_2H_5$
Propan	C_3H_8	Propyl- (= Pr-)	$-C_3H_7$
Butan	C_4H_{10}	Butyl- (= Bu-)	$-C_4H_9$
Pentan	C_5H_{12}	Pentyl-	$-C_5H_{11}$
Hexan	C_6H_{14}	Hexyl-	$-C_6H_{13}$
Heptan	C_7H_{16}	Heptyl-	$-C_7H_{15}$
Octan	C_8H_{18}	Octyl-	$-C_8H_{17}$
Nonan	C_9H_{20}	Nonyl-	$-C_9H_{19}$
Dekan	$C_{10}H_{22}$	Decyl-	$-C_{10}H_{21}$
Undecan	$C_{11}H_{24}$	Undecyl-	$-C_{11}H_{23}$
allgemein	C_nH_{2n+2}	Alkyl-	$-R$

Tabelle 9.4: Homologe Reihe der Alkane

Vorkommen, Bedeutung:

- Erdgas (C1-C4 Alkane), Erdöl (Petrolether C5-C7, Benzin C7-C12, Dieselöl C15-C18, Paraffin C20-C30)
- Methan: entsteht auch in Sümpfen, Wiederkäuern, ... Energiequelle und Treibhausgas (CO₂-Äquivalent: 28)



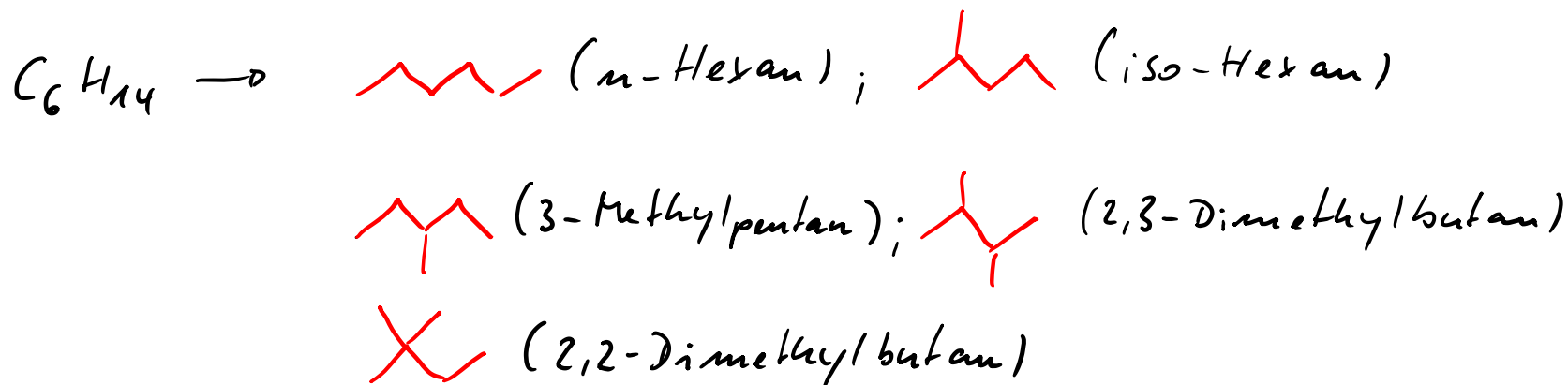
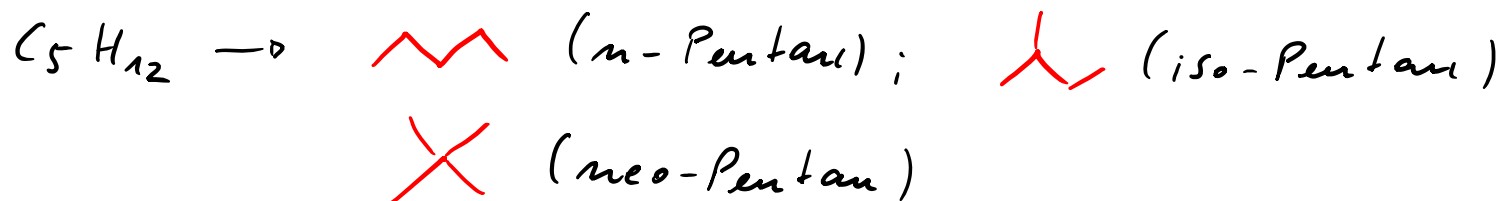
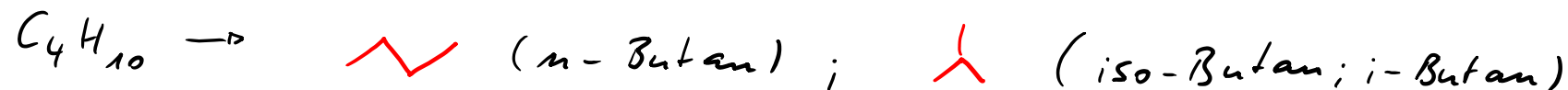
- Unlöslich in Wasser (= lipophil, hydrophob), leichter als Wasser
- Siede- und Schmelzpunkt steigen mit wachsender Kohlenstoffkette: C1-C4 sind Gase, bis C18 Flüssigkeiten unter Standardbedingungen



Summenformel und Struktur: zu einer Summenformel existieren manchmal verschiedene Strukturformeln; bei diesen Verbindungen handelt es sich um

Konstitutionsisomere

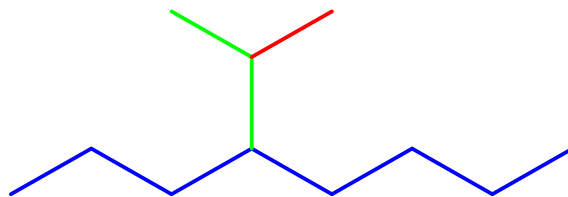
Formeln, Konstitutionsisomere:





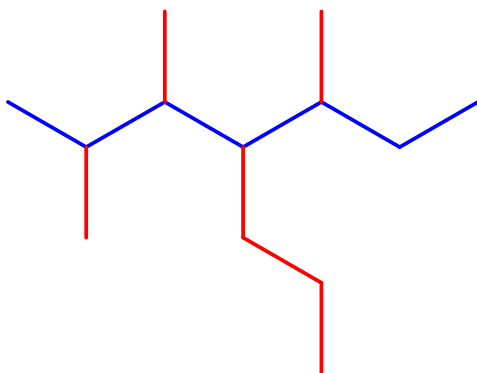
Nomenklatur – Regeln:

Regel 1: Suchen Sie die längste Kette im Molekül und benennen Sie sie.

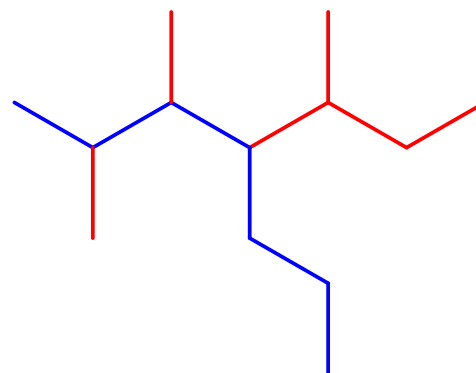


Ein Octan

Besitzt ein Molekül zwei oder mehrere Ketten mit der gleichen Länge, ist der Stamm diejenige Kette mit den meisten Substituenten.



nicht



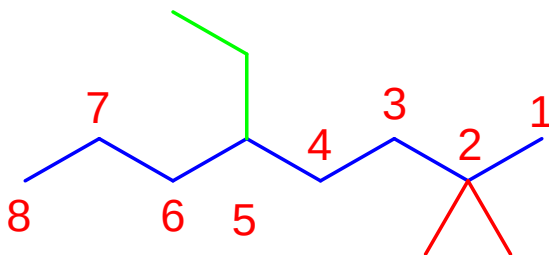


8. Kohlenwasserstoffe

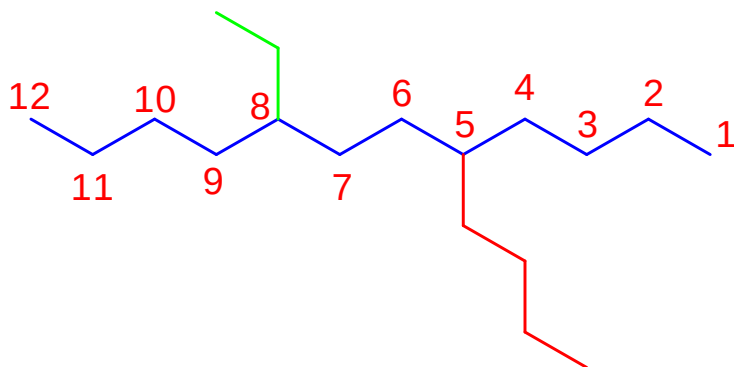
8.1. Alkane

Regel 2: Bestimmen Sie die Namen der an die längsten Kette gebundenen Alkylgruppen

Regel 3: Nummerieren Sie die Kohlenstoffatome der längsten Kette von dem Ende her, das einem Substituenten am nächsten ist.



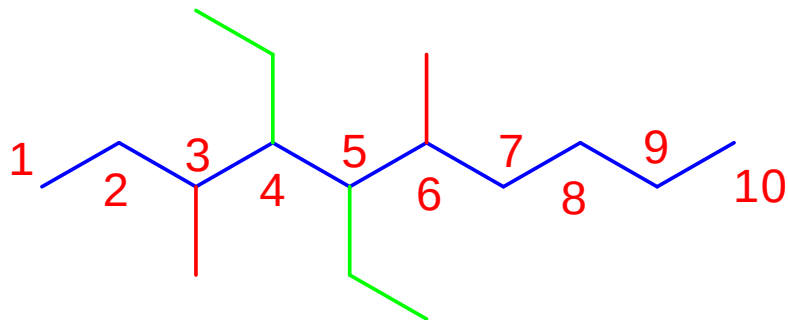
Sind zwei Substituenten gleich weit vom Kettenende entfernt, ist der Substituent, dessen Name eher im Alphabet kommt an dem Kohlenstoffatom mit der niedrigeren Nummer gebunden.



In einer Seitenkette ist das Kohlenstoffatom mit der Nummer 1 an die Hauptkette gebunden.



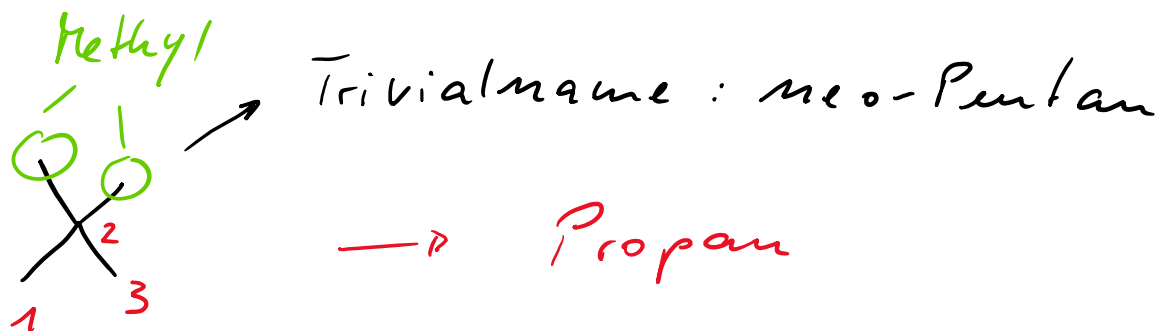
Regel 4: Schreiben Sie den Namen des Alkans, indem sie zunächst die Namen der Seitenkette in alphabetischer Reihenfolge ordnen (jedem geht die Nummer des Kohlenstoffatoms und ein Bindestrich voraus), und fügen Sie dann den Namen des Stammalkans am Ende ein. Tritt eine Gruppe mehrfach auf, wird dieses durch den Vorsatz Di-, Tri-, Tetra- gekennzeichnet.



4,5-Diethyl-3,6-dimethyldecan



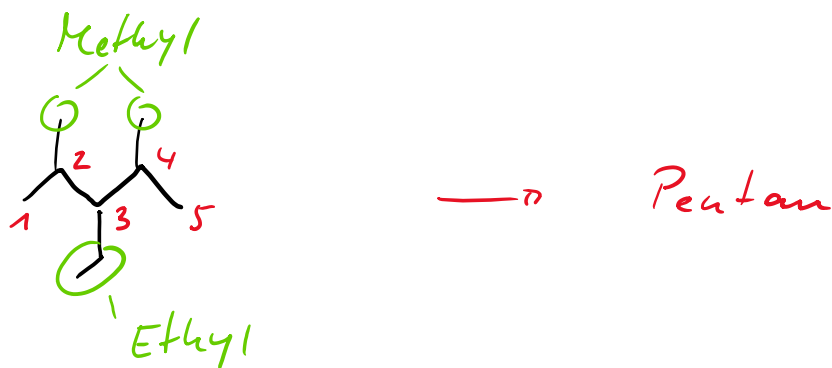
Nomenklatur:



2,2-Dimethylpropan



Nomenklatur:

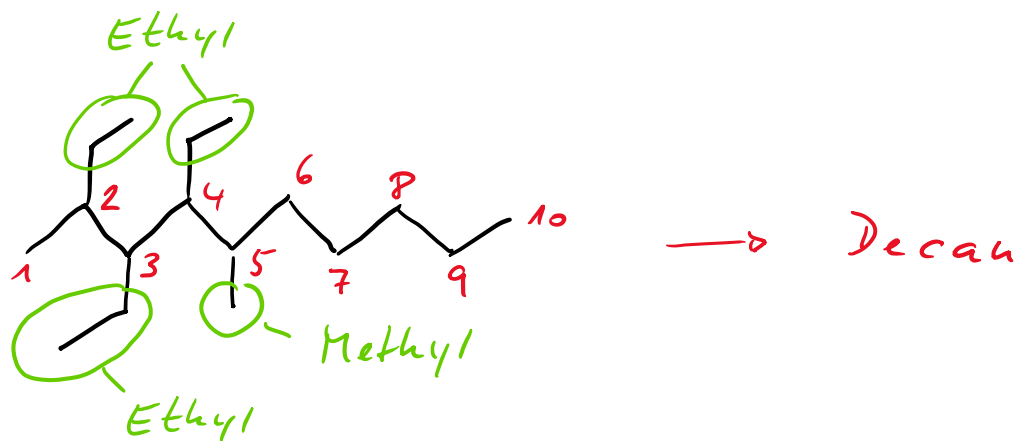


3-Ethyl-2,4-Dimethylpentan

→ Präfixe wie di-, tri-, iso-, etc. werden bei der Bestimmung der Reihenfolge nicht beachtet!



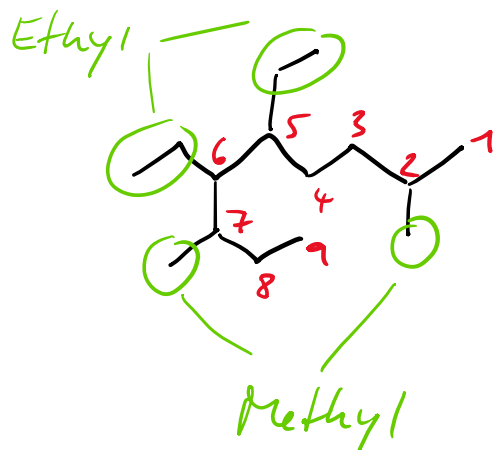
Nomenklatur:



2,3,4-Triethyl-5-Methyldecan



Nomenklatur:

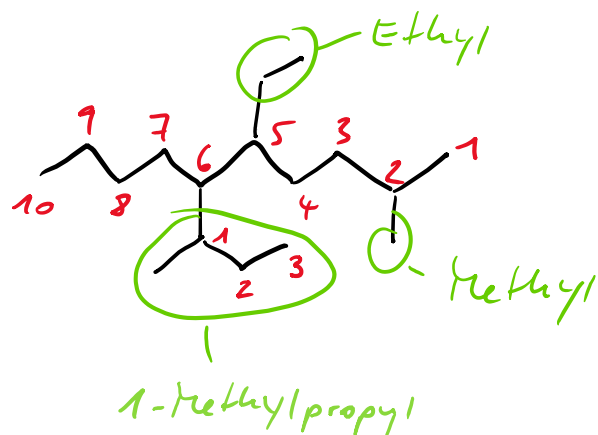


→ Nonan

5,6-Diethyl-2,7-Dimethylnonan



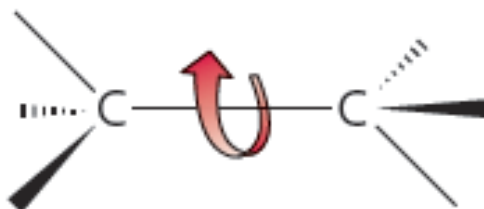
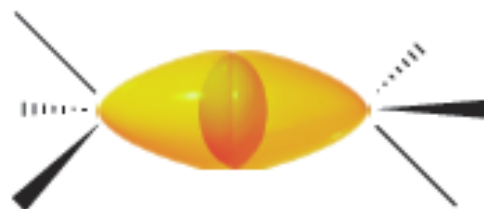
Nomenklatur:



→ Decan

5-Ethyl-2-Methyl-6-(1-methylpropyl)-decan

→ Entlang einer C-C-Einfachbindung herrscht freie Drehbarkeit!



Rotation um eine C–C-
Einfachbindung

Aus: Bruice, P.Y. (2007)

- Durch die Rotation um die Einfachbindung entstehen unterschiedliche räumliche Anordnungen, sogenannte **Konformationen**
- Eine solche Anordnung = **Konformer**

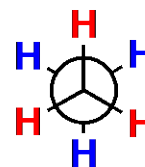
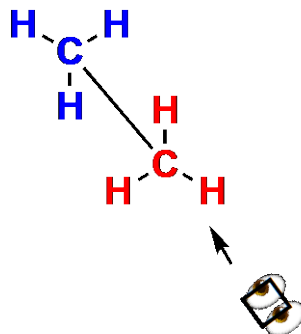


Darstellung der Konformationen bei Ethan:

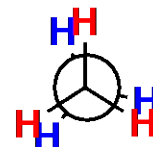
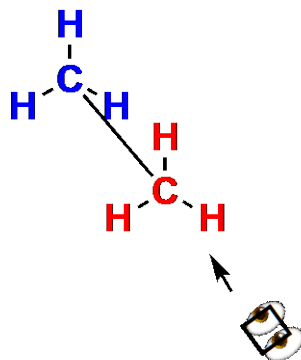


Sägebock Darstellung:

Newman-Projektion:



gestaffelt

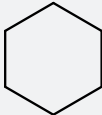


ekliptisch

→ Eine Konformation ist um 12 kJ/mol stabiler: welche und warum?



Cycloalkane: Homologe Reihe C_nH_{2n}

Name	Summenformel	Strukturformel	Strichschreibweise
Cyclopropan	C_3H_6	$\begin{array}{c} H_2C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C-CH_2 \end{array}$	
Cyclobutan	C_4H_8	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ \quad \\ H_2C-CH_2 \end{array}$	
Cyclopentan	C_5H_{10}	$\begin{array}{c} H_2 \\ \\ H_2C-C \\ \quad \diagdown \\ H_2C-CH_2 \\ \\ H_2 \end{array}$	
Cyclohexan	C_6H_{12}	$\begin{array}{c} H_2 \\ \\ H_2C-C-CH_2 \\ \quad \\ H_2C-CH_2 \\ \\ H_2 \end{array}$	

Konformation des Cyclohexans - Ringinversion

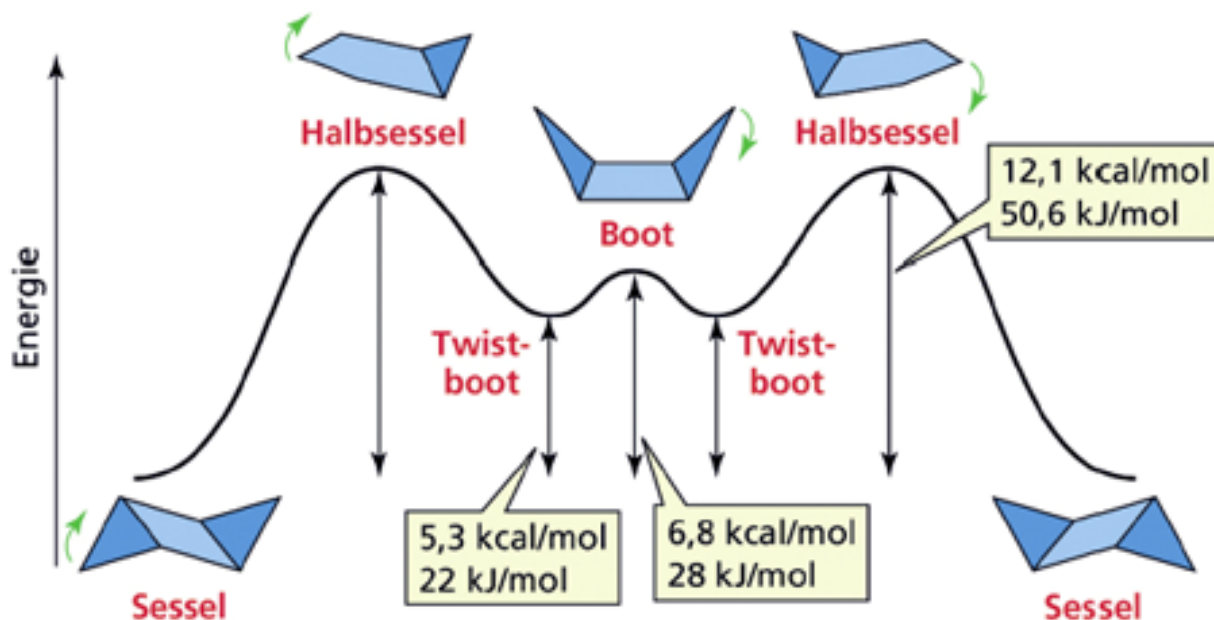
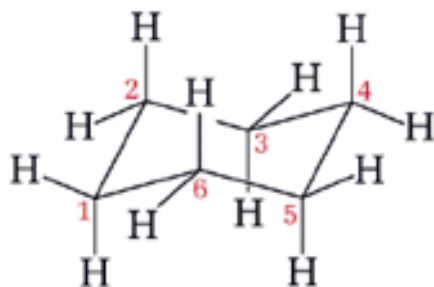


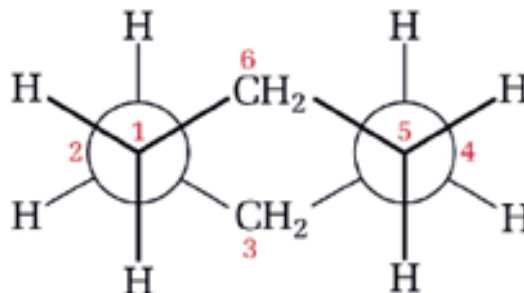
Abbildung 9.18: Die Konformere des Cyclohexans und ihre relativen Energien im Verlauf der Überführung (Ringinversion) der einen Sesselkonformation in die andere.

Aus: Brown, T.L., LeMay, H.E. & Bursten, E.B. (2007)

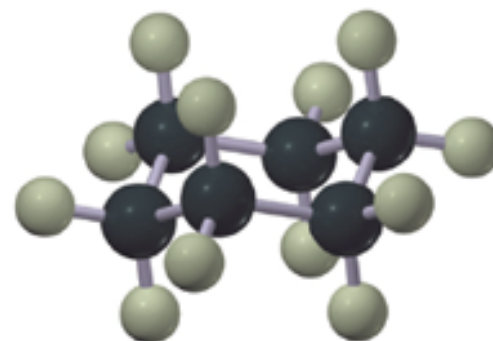
Konformation des Cyclohexans



**Sesselkonformation
des Cyclohexans**



**Newman-Projektion der
Sesselkonformation**



**Kugel-Stab-Modell der Sessel-
konformation des Cyclohexans**

Abbildung 9.17: Verschiedene Darstellung des Cyclohexans. Die Newman-Projektion zeigt, dass alle Bindungen gestaffelt stehen.
Aus: Bruice, P.Y. (2007)

Die Sesselkonformation ist vollkommen Spannungsfrei aufgrund eines idealen Tetraederwinkels von $109,5^\circ$



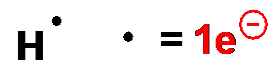
Reaktivität Alkane und Cycloalkane:

- Sind unreaktiv, C-H und C-C Bindungen sind unpolar und stark
- Keine Ausbildung von Ionen durch heterolytische Bindungsspaltung
- Reaktionen mit Radikalen unter homolytischer Bindungsspaltung



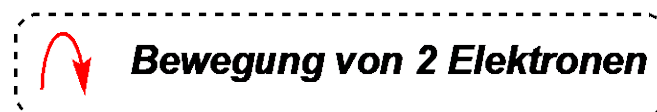
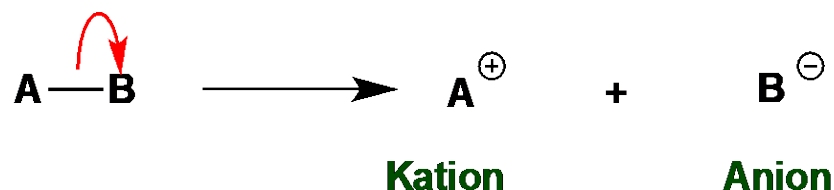
Reaktivität Alkane und Cycloalkane:

- Was ist ein **Radikal**?
 - Spezies mit ungepaarten Elektronen

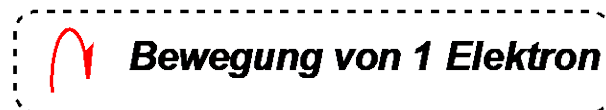
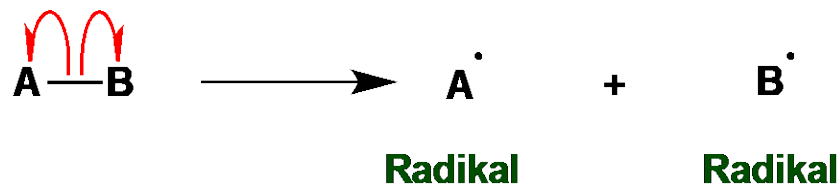


- Spaltung einer Bindung:

a) Heterolyse:



b) Homolyse:





Alkene: Homologe Reihe C_nH_{2n}

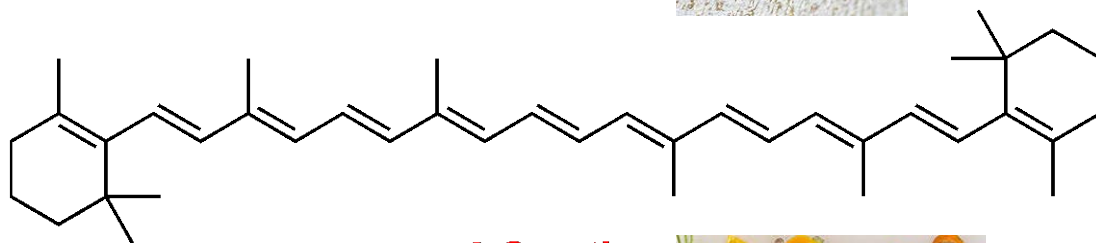
Name	Summenformel	Strukturformel	Strichschreibweise
Ethen (Ethylen)	C_2H_4	$H_2C=CH_2$	
Propen (Propylen)	C_3H_6	$H_2C=\overset{H}{\underset{ }{C}}-CH_3$	
1-Buten	C_4H_8	$H_2C=\overset{H}{\underset{ }{C}}-\underset{H_2}{\underset{ }{C}}-CH_3$	
1-Penten	C_5H_{10}	$H_2C=\overset{H}{\underset{ }{C}}-\underset{H_2}{\underset{ }{C}}-\underset{H_2}{\underset{ }{C}}-CH_3$	
1-Hexen	C_6H_{12}	$H_2C=\overset{H}{\underset{ }{C}}-\underset{H_2}{\underset{ }{C}}-\underset{H_2}{\underset{ }{C}}-\underset{H_2}{\underset{ }{C}}-CH_3$	
1-Hepten	C_7H_{14}	$H_2C=\overset{H}{\underset{ }{C}}-\underset{H_2}{\underset{ }{C}}-\underset{H_2}{\underset{ }{C}}-\underset{H_2}{\underset{ }{C}}-\underset{H_2}{\underset{ }{C}}-CH_3$	
1-Okten	C_8H_{16}	$H_2C=\overset{H}{\underset{ }{C}}-\underset{H_2}{\underset{ }{C}}-\underset{H_2}{\underset{ }{C}}-\underset{H_2}{\underset{ }{C}}-\underset{H_2}{\underset{ }{C}}-\underset{H_2}{\underset{ }{C}}-CH_3$	

Vorkommen, Bedeutung:

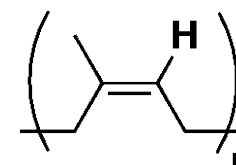
- Viele Alkene werden bei der Verarbeitung von Erdgas, Naptha erzeugt
- Ethylen – Pflanzenhormon: führt zur Reifung von Früchten und wird von diesen im reifen Zustand abgesondert.
- Andere Naturstoffe:



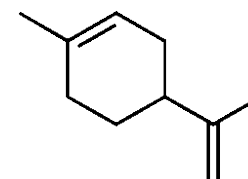
Muscalur



β-Carotin



Polyisopren
(natürlicher Kautschuk)



Limonene



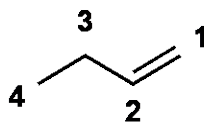


Nomenklatur – Regeln:

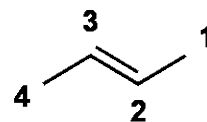
Regel 1: Die Nomenklatur der Hauptkette erfolgt wie bei den Alkanen, allerdings enden die Namen der Alkene auf die Silbe "-en". Treten mehrere Doppelbindungen auf, so wird ihre Anzahl durch ein griechisches Zahlwort angegeben (z.B. „-dien“, „-trien“, „-tetraen“, etc.)

Regel 2: Es wird immer die längste Kette gebildet, welche die Mehrfachbindung(en) enthält, auch wenn sie nicht die längstmögliche Kette an C-Atomen darstellt.

Regel 3: Die Position der Mehrfachbindung wird vor dem Stammnamen oder vor dem „-en“ angegeben. Dabei wird die Ziffer genannt, bei der die Mehrfachbindung anfängt, z.B.:



1-Buten
But-1-en



2-Buten
But-2-en

Eventuelle Seitenketten werden wie üblich bezeichnet (Angabe der Position mithilfe einer Ziffer, Anzahl der C-Atome mithilfe der üblichen Kohlenwasserstoffbezeichnung und der Endsilbe "-yl", z.B. 2-Methyl-1-buten, 3-Ethyl-2-penten, etc.).



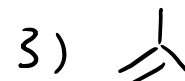
Konstitutionsisomere von C_4H_8 :



1-Buten
But-1-en



2-Buten
But-2-en



2-Methyl-1-propen
2-Methyl-prop-1-en

Geometrische Isomerie: Wenn Atome oder Gruppen um eine Bindung angeordnet sind, die nur eine eingeschränkte oder gar keine Drehbarkeit aufweist (Summenformel und Konnektivität gleich, räumliche Anordnung anders)

Geometrische Isomere oder cis/trans- / Konfigurationsisomere von 2-Buten:



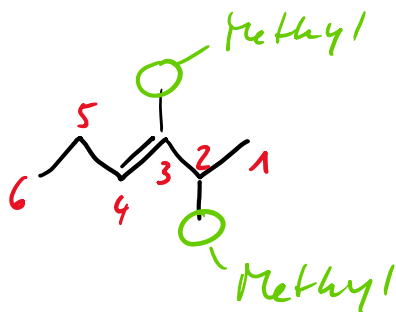
(E)-2-Buten
(E)-But-2-en
trans-But-2-en



(Z)-2-Buten
(Z)-But-2-en
cis-But-2-en



Nomenklatur:



→ (E)-3-hexen

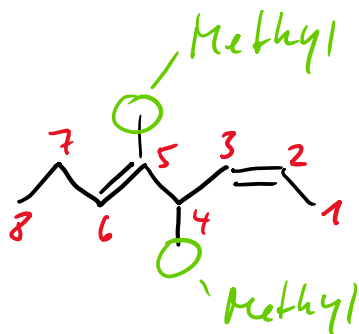
(E)-Hex-3-en

(E)-2,3-Dimethyl-3-hexen

(E)-2,3-Dimethyl-hex-3-en



Nomenklatur:

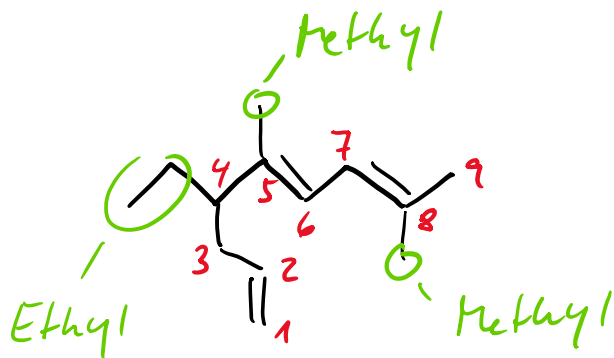


→ (2Z, 5E) - 2,5-hexadien

(2Z, 5E) - 4,5-Dimethyl - 2,5-hexadien



Nomenklatur:

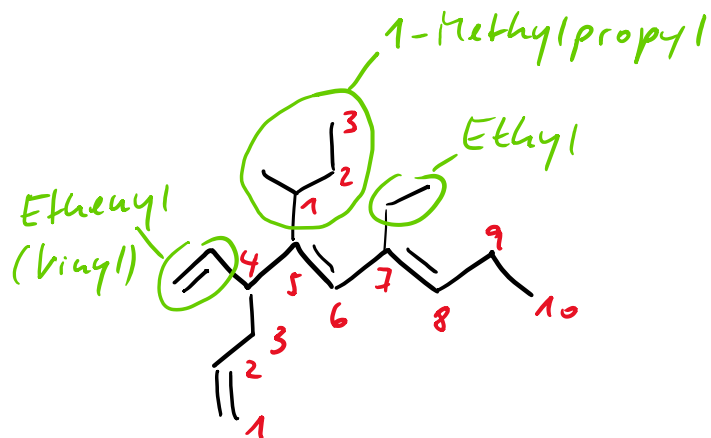


→ (5E,7E)-1,5,7-Nonatrien

(5E,7E)-4-Ethyl-5,8-Dimethyl-1,5,7-Nonatrien



Nomenklatur:

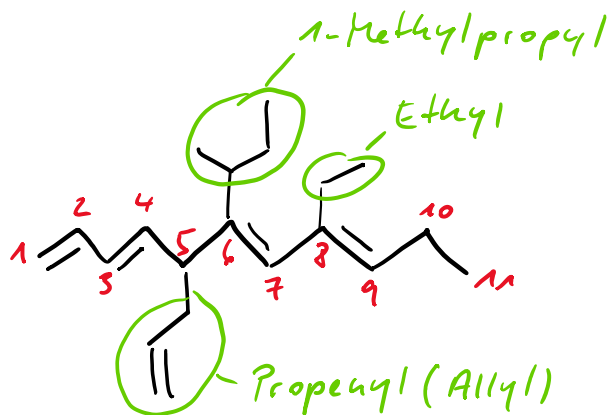


→ (5E,7E)-1,5,7-Decatrien

(5E,7E)-7-Ethyl-5-(1-Methylpropyl)-4-Vinyl-1,5,7-Decatrien



Nomenklatur:



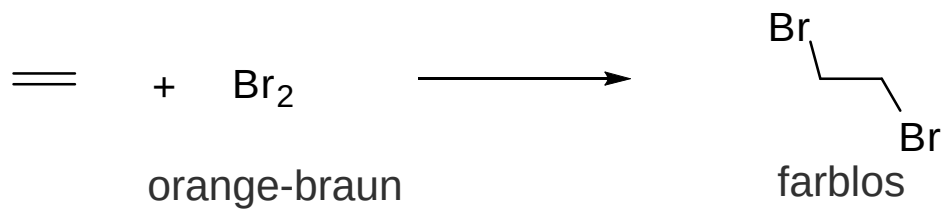
→ (3E,6E,8E)-1,3,6,8-undecatetraen

(3E,6E,8E)-5-Allyl-8-Ethyl-6-(1-Methylpropyl)-1,3,6,8-undecatetraen

Reaktivität



Reaktion von Ethen mit Br₂

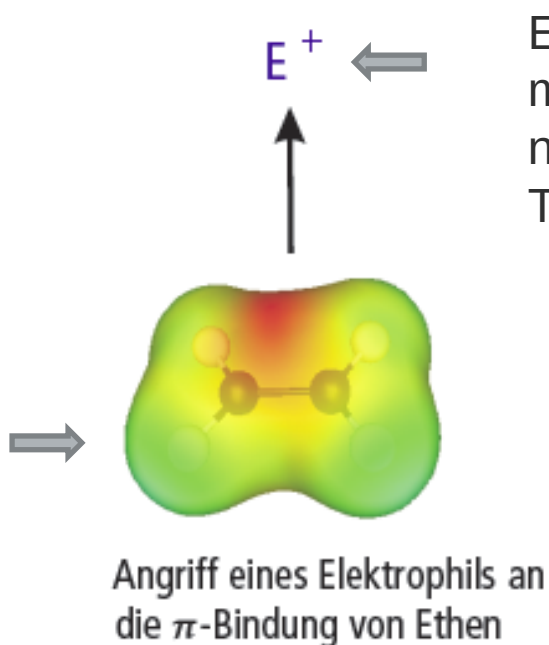


Reaktivität

Für die Reaktivität der Alkene ist die π -Bindung der C=C-Doppelbindung verantwortlich.

Die bevorzugte Reaktion ist die **Addition**, d.h., ein Reagenz (X-Y) lagert sich unter Aufhebung der π -Bindung an die C-Atome der Doppelbindung an und überführt die **zweifache** in eine **einfache** Bindung.

Nukleophil: möchte
mit einem (partiell)
positiv geladenen
Teilchen reagieren

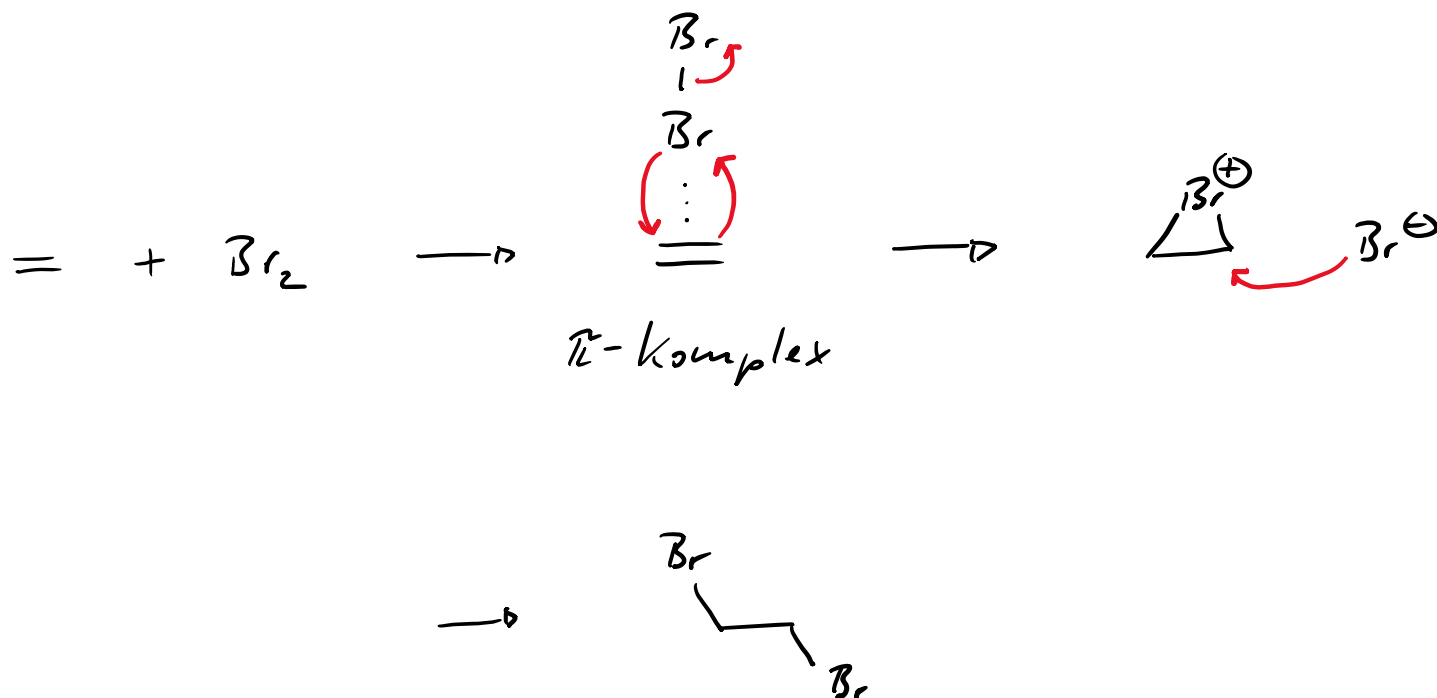


Elektrophil: möchte
mit einem (partiell)
negativ geladenen
Teilchen reagieren



Reaktivität

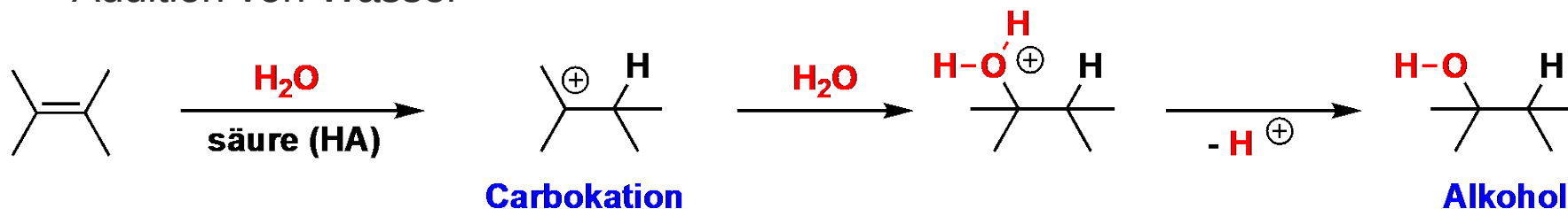
Mechanismus: Addition von Brom



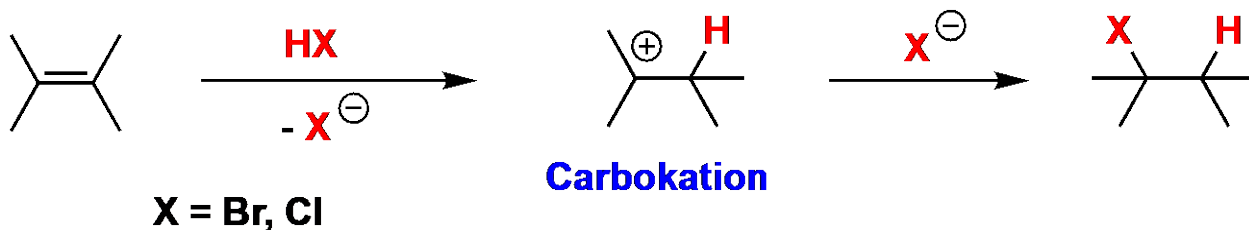


Weitere Reaktionen:

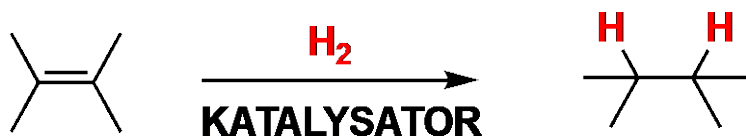
- Addition von Wasser



- Addition von HX



- Addition von H₂



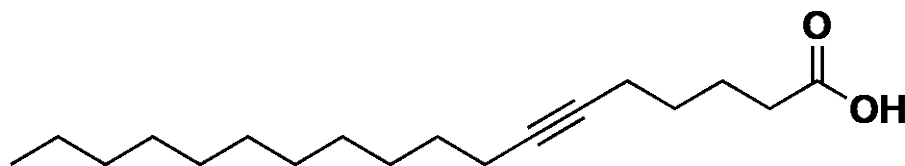


Alkine: Homologe Reihe C_nH_{2n-2}

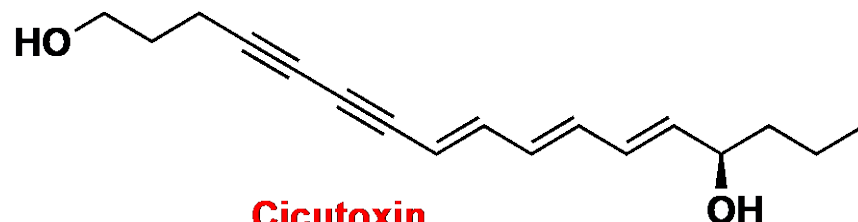
Name	Summenformel	Strukturformel	Strichschreibweise
Ethin (Acetylen)	C_2H_2	$HC \equiv CH$	$\equiv$
Propin	C_3H_4	$HC \equiv C-CH_3$	$\equiv -$
1-Butin	C_4H_8	$HC \equiv C-\overset{H_2}{\underset{ }{C}}-CH_3$	
1-Pentin	C_5H_{10}	$HC \equiv C-\overset{H_2}{\underset{ }{C}}-\overset{H_2}{\underset{ }{C}}-CH_3$	
1-Hexin	C_6H_{12}	$HC \equiv C-\overset{H_2}{\underset{ }{C}}-\overset{H_2}{\underset{ }{C}}-\overset{H_2}{\underset{ }{C}}-CH_3$	
1-Heptin	C_7H_{14}	$HC \equiv C-\overset{H_2}{\underset{ }{C}}-\overset{H_2}{\underset{ }{C}}-\overset{H_2}{\underset{ }{C}}-\overset{H_2}{\underset{ }{C}}-CH_3$	
1-Oktin	C_8H_{16}	$HC \equiv C-\overset{H_2}{\underset{ }{C}}-\overset{H_2}{\underset{ }{C}}-\overset{H_2}{\underset{ }{C}}-\overset{H_2}{\underset{ }{C}}-\overset{H_2}{\underset{ }{C}}-CH_3$	

Vorkommen, Bedeutung:

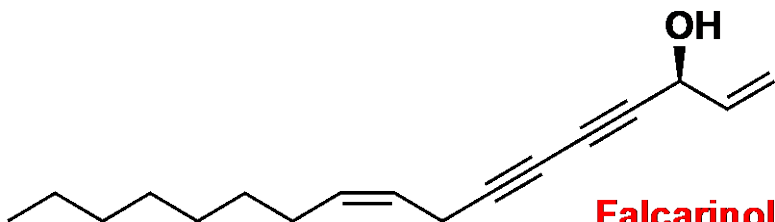
- Alkine sind nicht sehr verbreitet und haben geringere technische Bedeutung (z. B. Ethin und Propin in Schweißgas)
- Früher: Karbidlampen mit Calciumcarbid: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$
- Ausgewählte Natur- und Wirkstoffe:



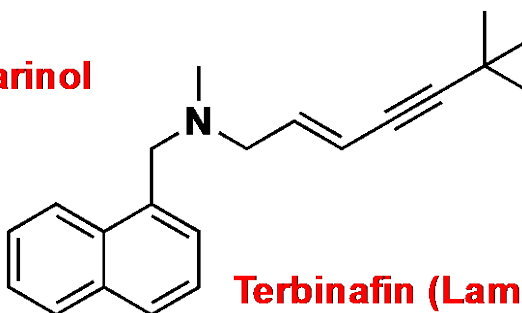
Taririnsäure



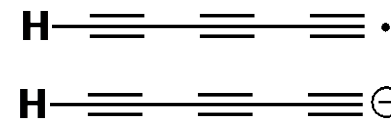
Cicutoxin



Falcarinol



Terbinafin (Lamisil)



Hexatriynyl Radikal und Anion



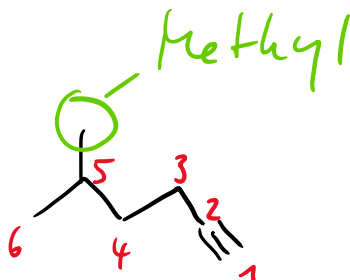
Nomenklatur – Regeln:

Regel 1: Die Nomenklatur der Hauptkette erfolgt wie bei den Alkenen, allerdings enden die Namen der Alkine auf die Silbe "-in". Treten mehrere Dreifachbindungen auf, so wird ihre Anzahl durch ein griechisches Zahlwort angegeben (z.B. "-diin", "-triin", etc.)

Regel 2: Bei Verbindungen mit einer Doppel- und Dreifachbindung hat bei der Nummerierung die Doppelbindung Priorität



Nomenklatur:



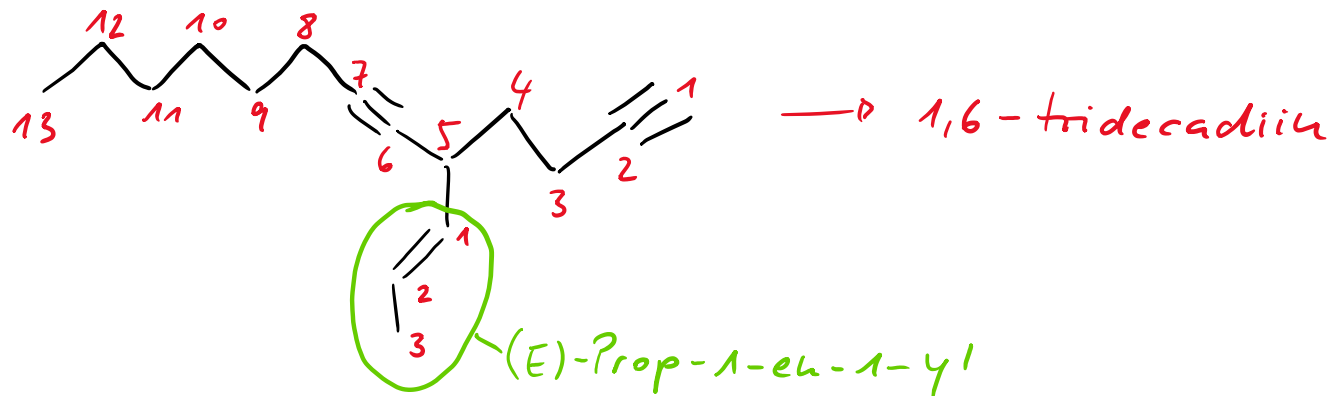
1- Hexin

Hex-1-in

5-Methyl-1-Hexin



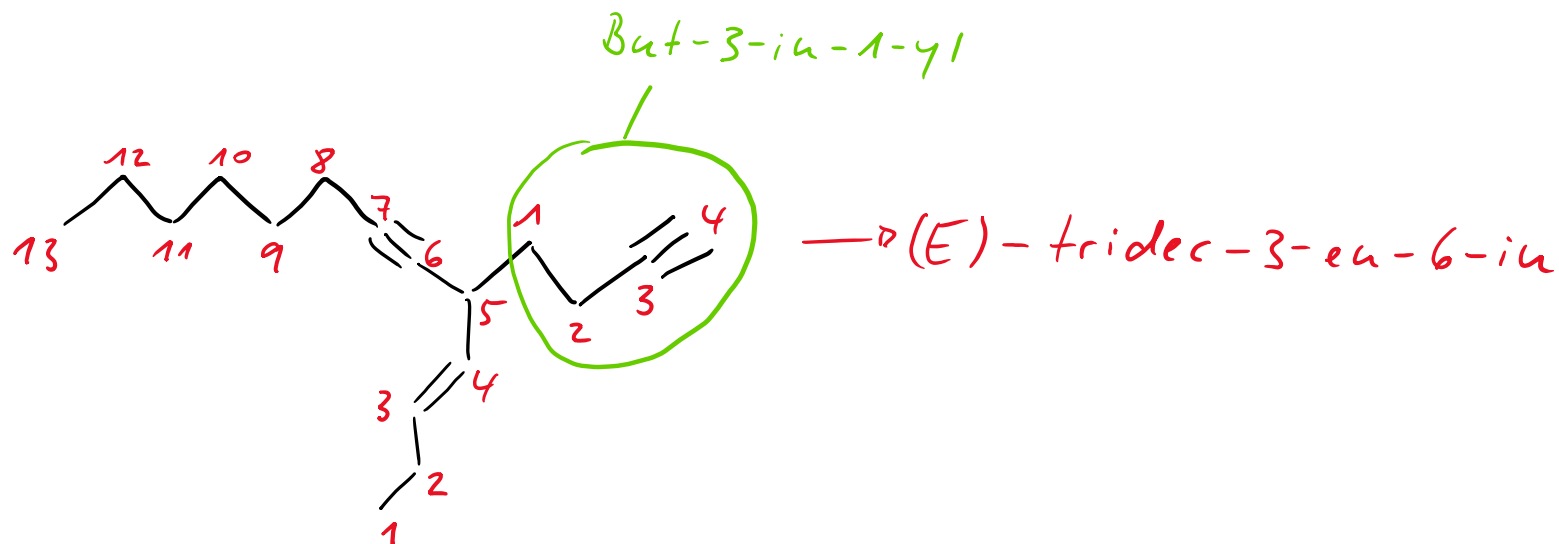
Nomenklatur:



(E)-5-(Prop-1-en-1-yl)-1,6-tridecadien



Nomenklatur:

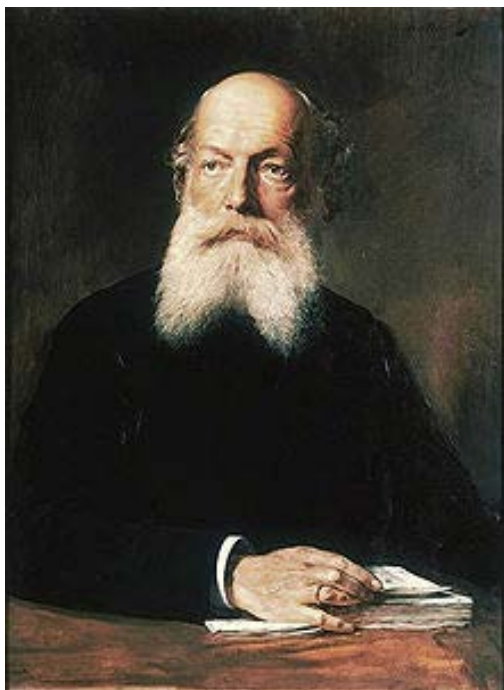
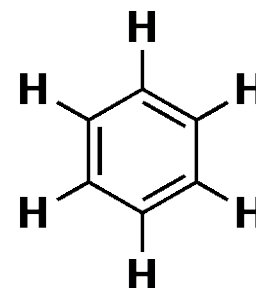


(E)-5-(But-3-en-1-yl)-tridec-3-en-6-yn-5-yl



Benzol: C_6H_6

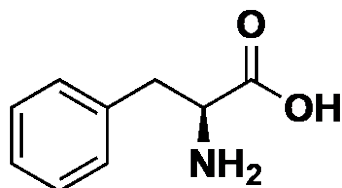
- Um 1650 entdeckt von J. R. Glauber bei der Destillation von Steinkohlenteer
- benannt 1843 von Justus von Liebig
- Struktur lange unbekannt, viele Diskussionen
- 1965 August Kekulé:



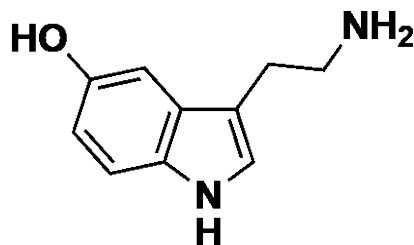
"Während meines Aufenthaltes in Gent in Belgien bewohnte ich elegante Junggesellenzimmer in der Hauptstrasse. Mein Arbeitszimmer aber lag nach einer engen Seitengasse und hatte während des Tages kein Licht. Für den Chemiker, der die Tagesstunden im Laboratorium verbringt, war dies kein Nachtheil. Da sass ich und schrieb an meinem Lehrbuch; aber es ging nicht recht; mein Geist war bei anderen Dingen. Ich drehte den Stuhl nach dem Kamin und versank in Halbschlaf. Wieder gaukelten die Atome vor meinen Augen. Kleinere Gruppen hielten sich diesmal bescheiden im Hintergrund. Mein geistiges Auge, durch wiederholte Gesichte ähnlicher Art geschärft, unterschied jetzt grössere Gebilde von mannigfacher Gestaltung. Lange Reihen, vielfach dichter zusammengefügt; Alles in Bewegung, schlangenartig sich windend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der Schlangen erfasste den eigenen Schwanz und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen. Wie durch einen Blitzstrahl erwachte ich; auch diesmal verbrachte ich den Rest der Nacht um die Consequenzen der Hypothese auszuarbeiten."

Vorkommen, Bedeutung:

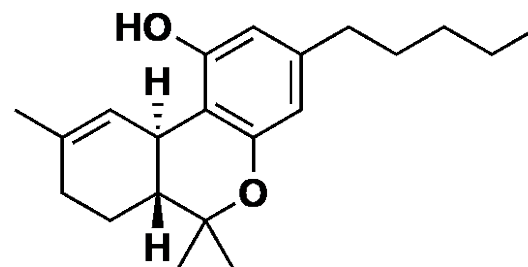
- Einfache Aromaten aus Kohle, Erdöl
- Natur-, Wirk-, Farbstoffe etc:



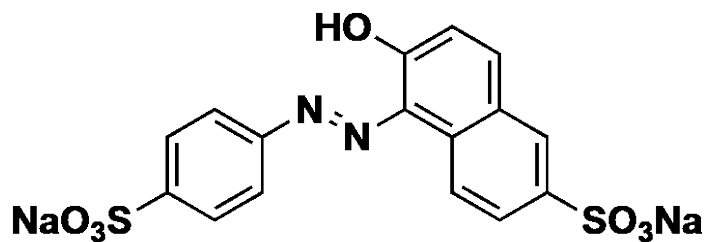
Phenylalanin



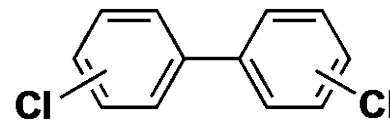
Serotonin



Tetrahydrocannabinol

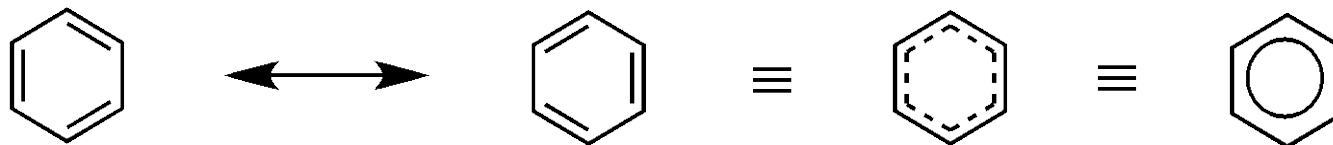


Gelborange (E110)



Polychlorierte Biphenyle

Struktur Benzol



- Elektronenwolke
- alle Bindungen sind gleich lang 1.39 Å (C-C 1.47 Å, C=C 1.33 Å)
- andere Reaktivität als Alkene

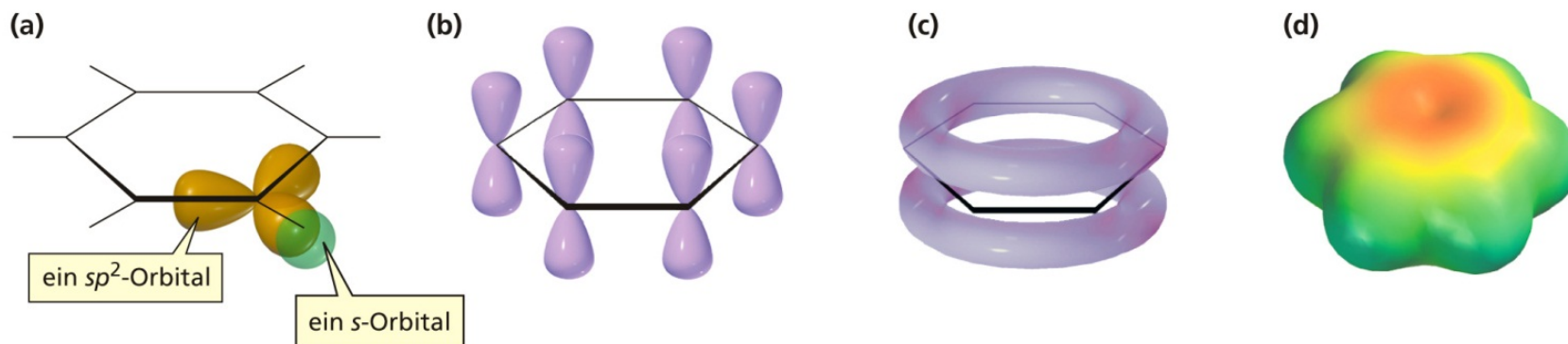
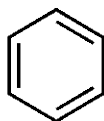


Abbildung 7.1: (a) die Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Wasserstoff- σ -Bindungen im Benzolmolekül; (b) das p -Orbital jedes Kohlenstoffatoms überlappt mit zwei weiteren p -Orbitalen zu beiden Seiten; (c) die Elektronenwolken oberhalb und unterhalb der Ringebene des Benzolmoleküls; (d) die elektrostatische Potenzialkarte des Benzols.



Kriterien Aromatizität

- **Hückel-Regel** (Erich Hückel): planare, cyclisch konjugierte Systeme mit $(4n+2)$ π -Elektronen ($n = 0, 1, 2, \dots$)
- Cyclisch konjugierte Systeme mit $(4n)$ π -Elektronen ($n = 1, 2, \dots$) sind destabilisiert (antiaromatisch)
- nichtplanare Systeme mit gestörter Überlappung der p-Orbitale sind nichtaromatisch (Verhalten wie Alkene)



aromatisch



antiaromatisch

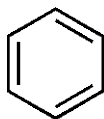
dimerisiert bei <10 K



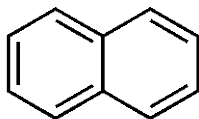
nichtaromatisch



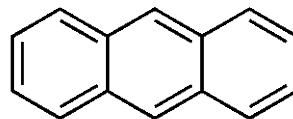
Weitere Aromaten:



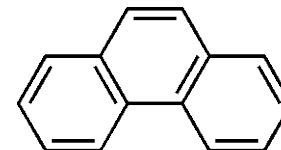
Benzol



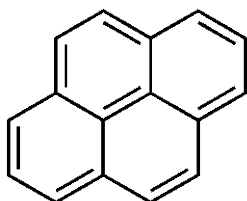
Naphthalin



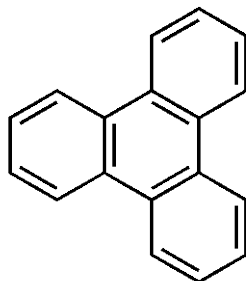
Anthracen



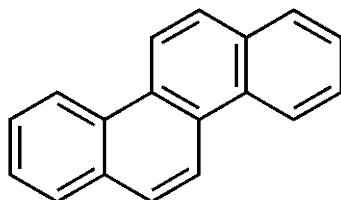
Phenanthren



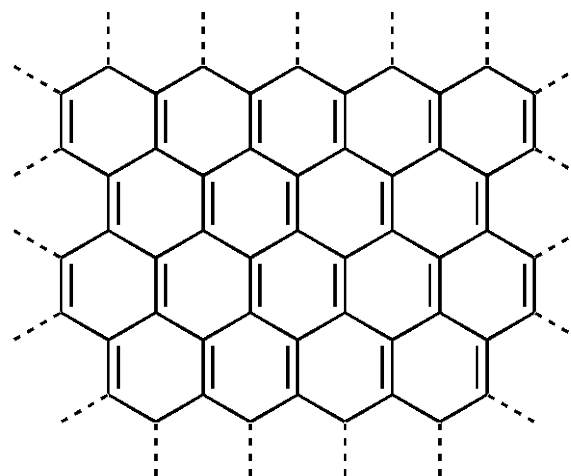
Pyren



Triphenylen



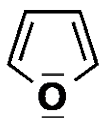
Chrysen



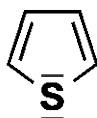
Graphen → Graphit



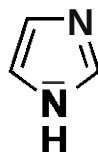
Weitere Heteroaromaten:



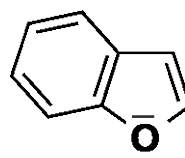
Furan



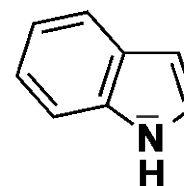
Thiophen



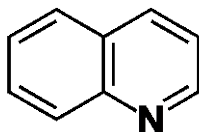
Imidazol



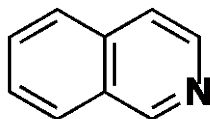
Benzofuran



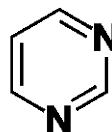
Indol



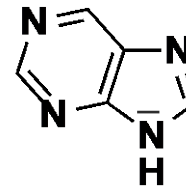
Chinolin



Isochinolin



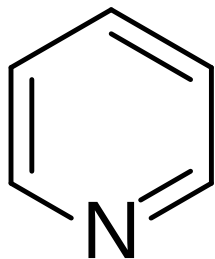
Pyrimidin



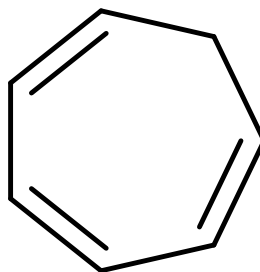
Purin



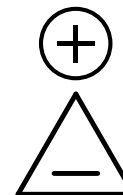
Sind folgende Verbindungen aromatisch, antiaromatisch oder nichts von beidem?



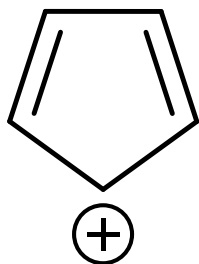
aromatisch



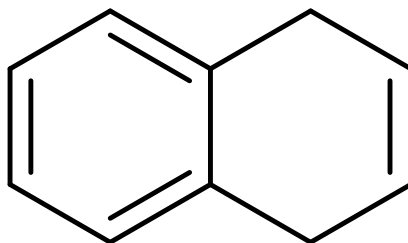
nichts



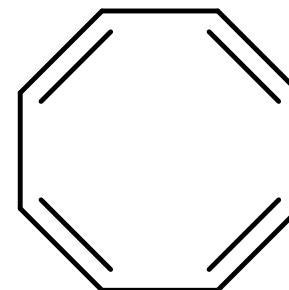
aromatisch



antiaromatisch

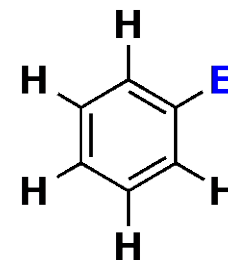
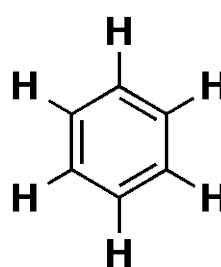
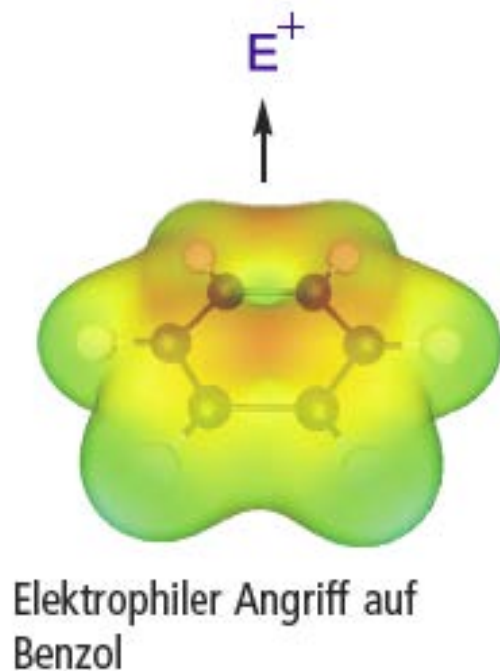


aromatisch



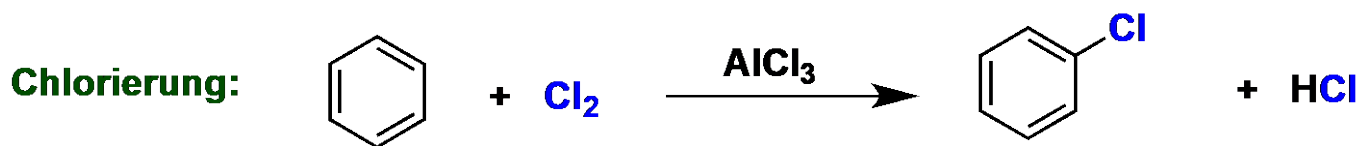
nichts

- Benzol ist nukleophil (Elektronenwolke)
- Reaktionen mit sehr reaktiven (geladenen) Elektrophilen = **elektrophile aromatische Substitution (S_EAr)**



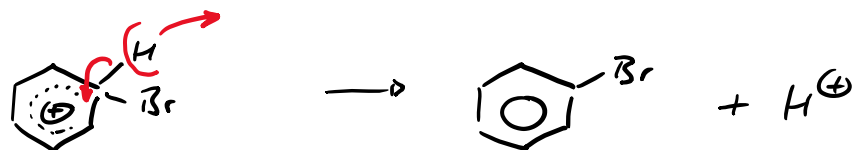
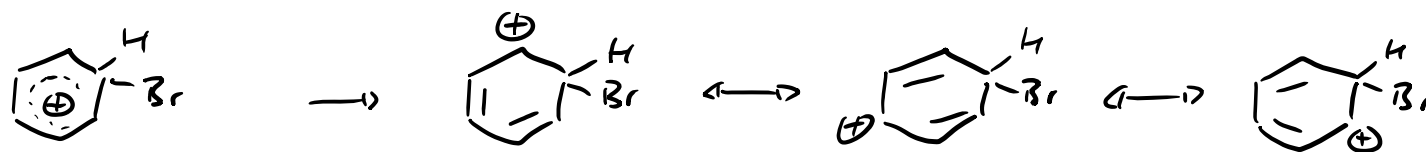
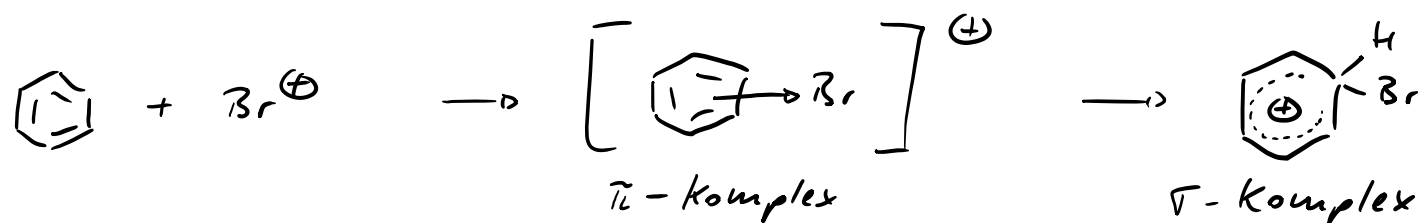
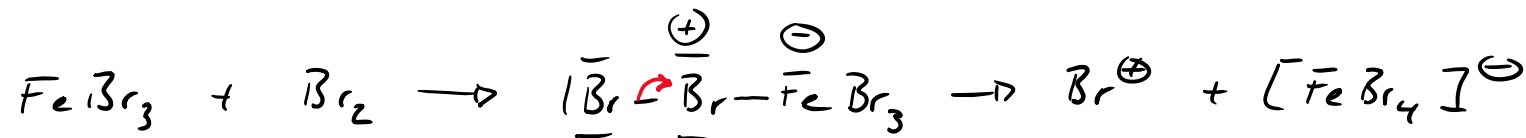


- Beispiel: Bromierung und Chlorierung
 - Cl_2 und Br_2 zu schwache Elektrophile $\rightarrow$ Reaktion mit Benzol nur durch Zusatz von Lewis-Säuren (FeBr_3 , FeCl_3 , AlCl_3) als Katalysatoren





Mechanismus





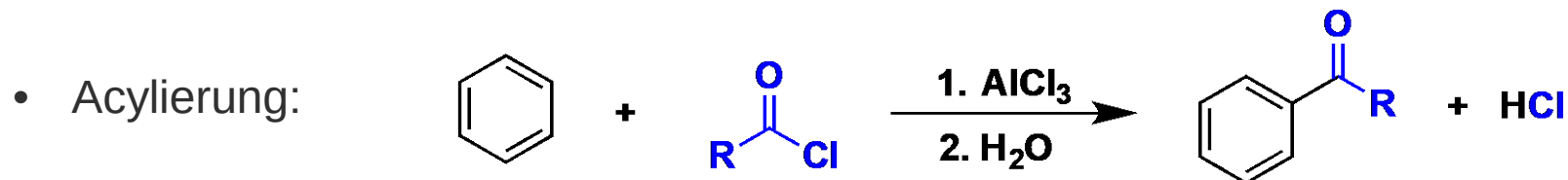
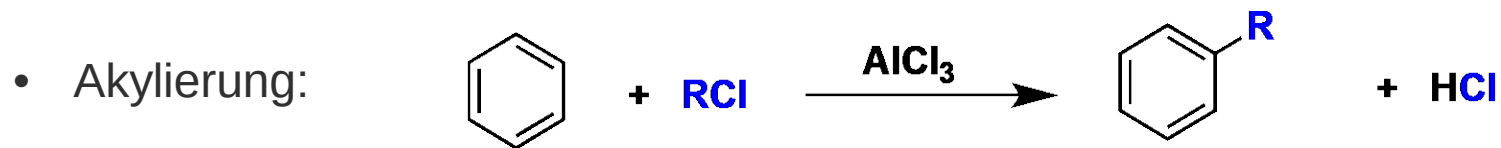
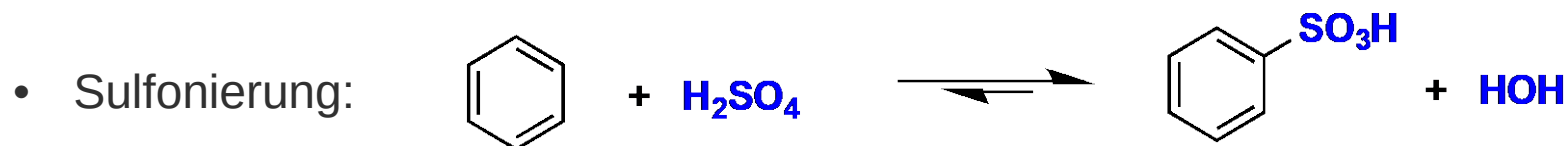
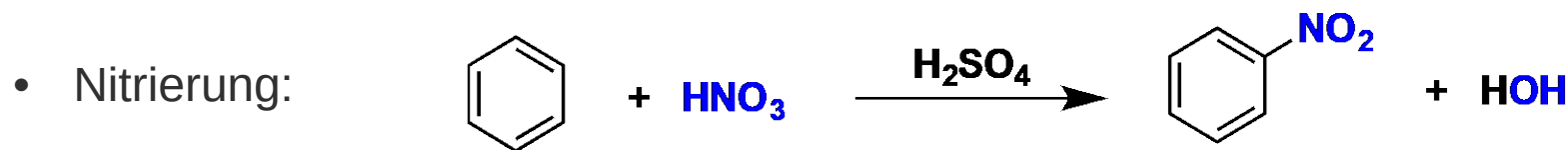
Andere Reaktionen:

Reaktion	Bedingungen	Elektrophil E^+	Produkt
Halogenierung	$X_2 + FeX_3$	$X^+ FeX_4^-$	Ph-X Halogenaromat
Nitrierung	$HNO_3 + H_2SO_4$	NO_2^+ Nitroniumion	Ph- NO_2 Nitroaromat
Sulfonierung	$SO_3 + H_2SO_4$	HSO_3^+	Ph- SO_3H Sulfonsäure
Friedel-Crafts-Acylierung	$RCOCl + AlCl_3$	$R-C \equiv O^+$ Acyliumion	Ph-COR Keton
Friedel-Crafts-Alkylierung	$RCl + AlCl_3$	R^+ Carbokation	Ph-R Alkylbenzol

Tabelle 10.8: In der Synthese wichtige elektrophile aromatische Substitutionen



Andere Reaktionen:





Einführung in die Chemie für Medizintechnik

Kapitel 9: Funktionelle Gruppen (Teil 1)

Vorlesung: Dr. Markus Kramer (Akad. ORat)
Praktikum: Dr. Jochen Neumaier



Inhalt

9.1. Stereoisomerie

9.2. Alkohole, Ether, Halogenalkane, Amine

9.3. S_N2 -Reaktion

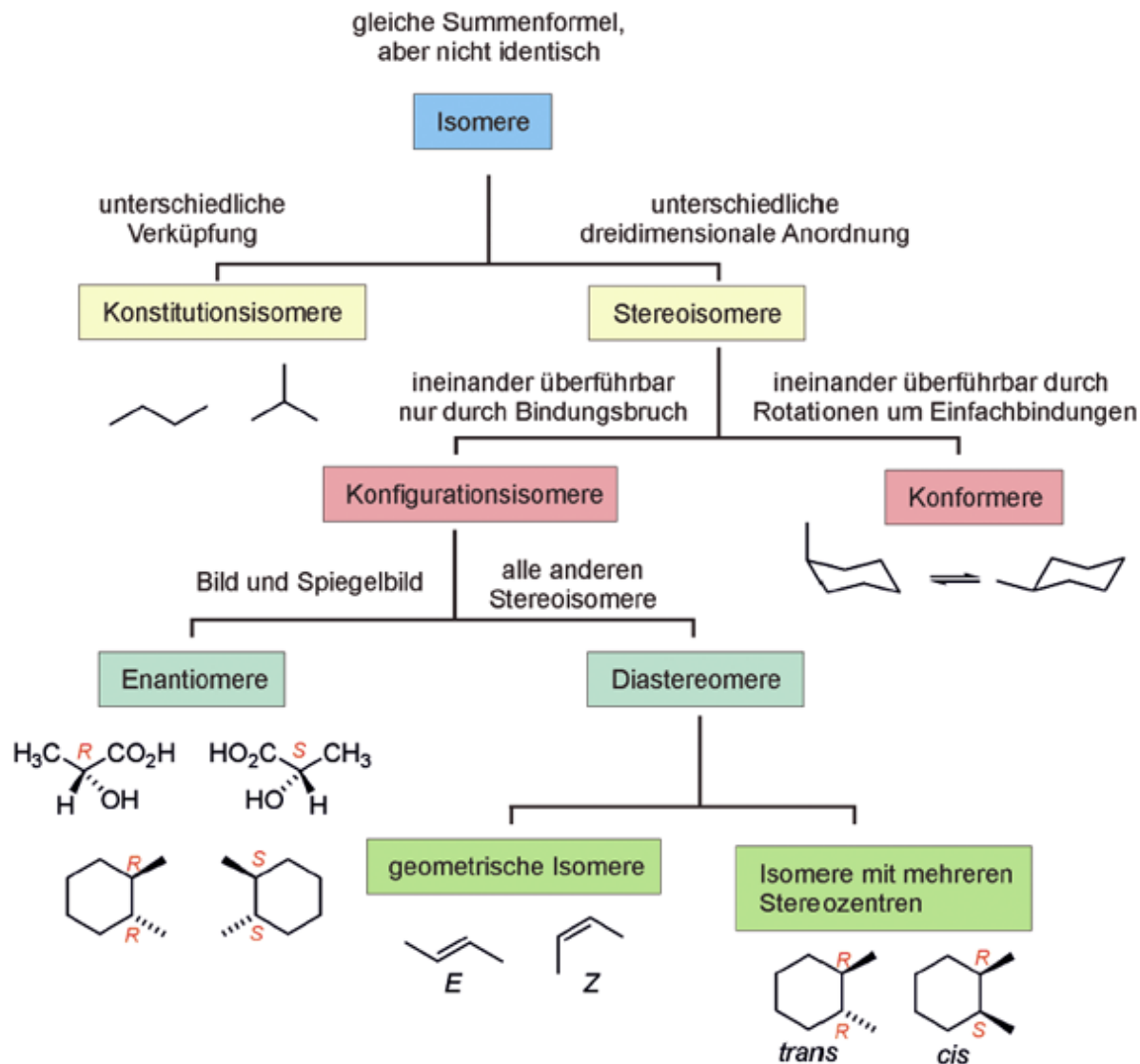
9.4. S_N1 -Reaktion

9.5. Eliminierungen



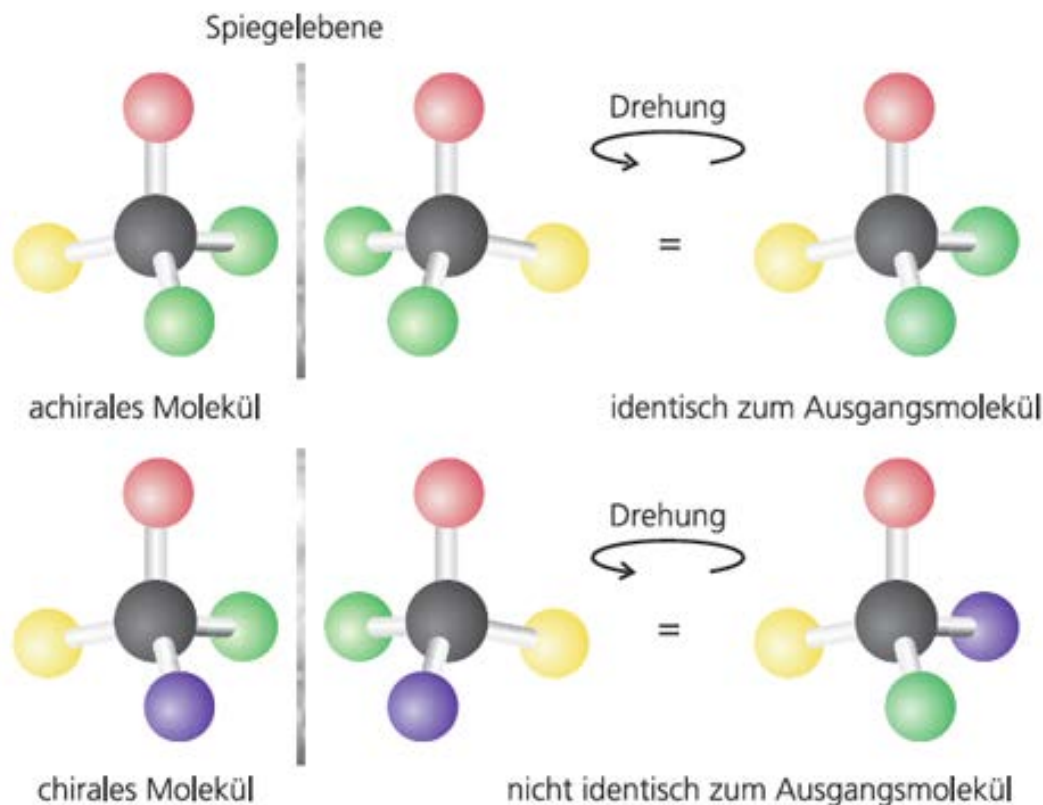
9. Einfache funktionelle Gruppen

9.1. Stereoisomerie



Chiralität

- Ein Kohlenstoffatom, das vier verschiedene Reste trägt ist **chiral**
- Die beiden möglichen Stereoisomere nennt man **Enantiomere**



Enantiomere sind Stereoisomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten

9. Einfache funktionelle Gruppen

9.1. Stereoisomerie

Chiralität

Händeschütteln



zwei rechte Hände

Füße und Sandalen



rechts und rechts
links und links



rechte und linke Hand



rechts und links

Abbildung 9.14: Wechselwirkungen von chiralen Objekten. Während sich chirale Objekte (wie Hände oder Füße) gegenüber achiralen Objekten völlig identisch verhalten, weisen sie gegenüber anderen chiralen Objekten unterschiedliche Eigenschaften auf.

Chiralität

→ **Enantiomere** haben die gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften, außer Sie befinden sich in einer chiralen Umgebung!

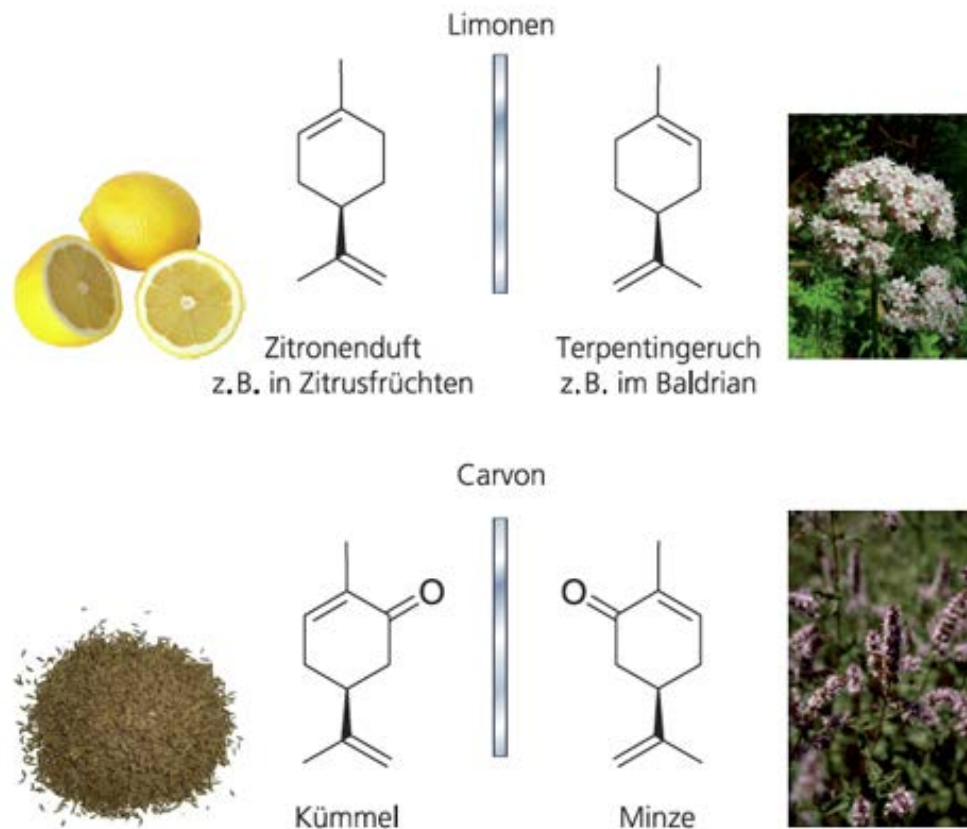


Abbildung 9.13: Unterschiedliche biologische Wirkung von Enantiomeren. Die beiden Enantiomere von Aromastoffen wie Limonen oder Carvon haben völlig unterschiedliche Gerüche.

Chiralität

→ Proteine bestehen aus enantiomerenreinen L-Aminosäuren und erzeugen somit eine chirale Umgebung!

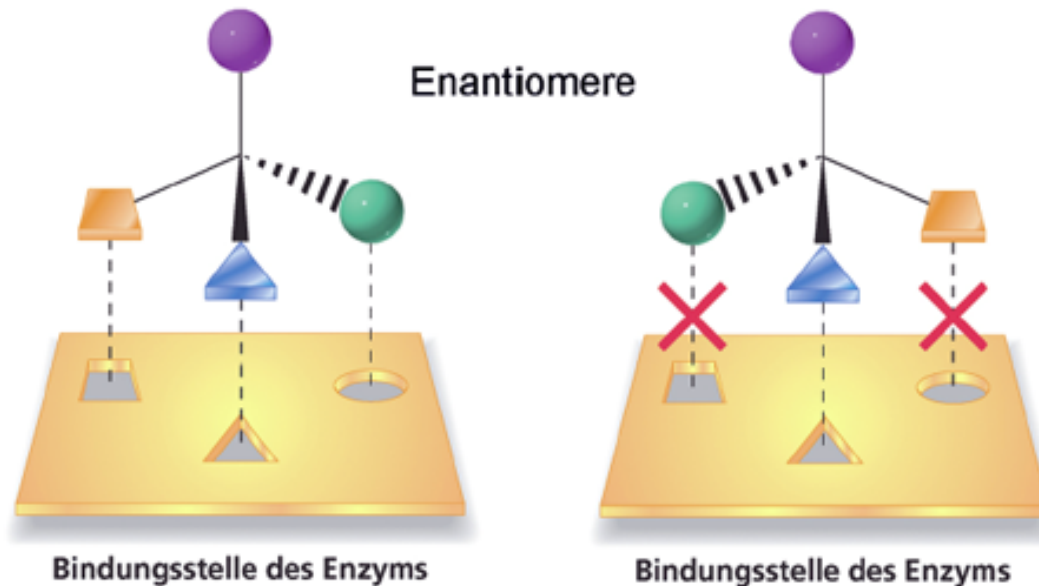


Abbildung 9.15: Die Drei-Punkt-Erkennung chiraler Substanzen. Um zwei Enantiomere voneinander unterscheiden zu können, müssen mindestens drei Wechselwirkungen zwischen den beiden chiralen Substanzen, also zum Beispiel einem Enzym und einem chiralen Wirkstoff, auftreten. Dann passt das eine Enantiomer in die Bindungstasche und das andere nicht.

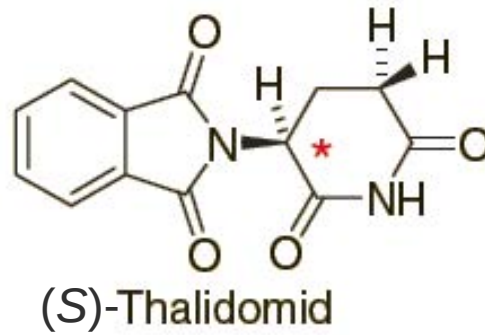
Aus: Bruice, P.Y. (2007)



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.1. Stereoisomerie

Chiralität

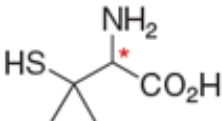
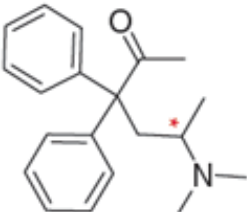
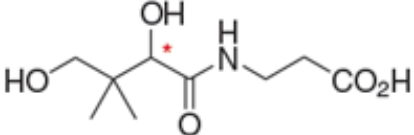
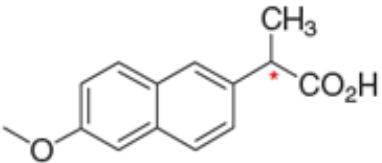


Missbildungen durch Thalidomid



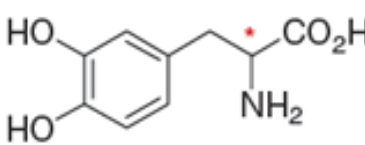
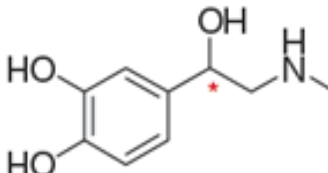


Ausgewählte chirale Verbindungen

Wirkstoff	(R)-Enantiomer	(S)-Enantiomer
Penicillamin 	toxisch, allergen	Arzneistoff Antidot bei Schwermetallvergiftungen, langfristig wirksames Antirheumatikum, Morbus Wilson
Methadon 	analgetisch Levomethadon	unwirksam
Pantothensäure (Vitamin B₅) 	Vitamin-B-Wirkung	unwirksam
Naproxen 	unwirksam	nichtsteroidales Antiphlogistikum (NSAID)

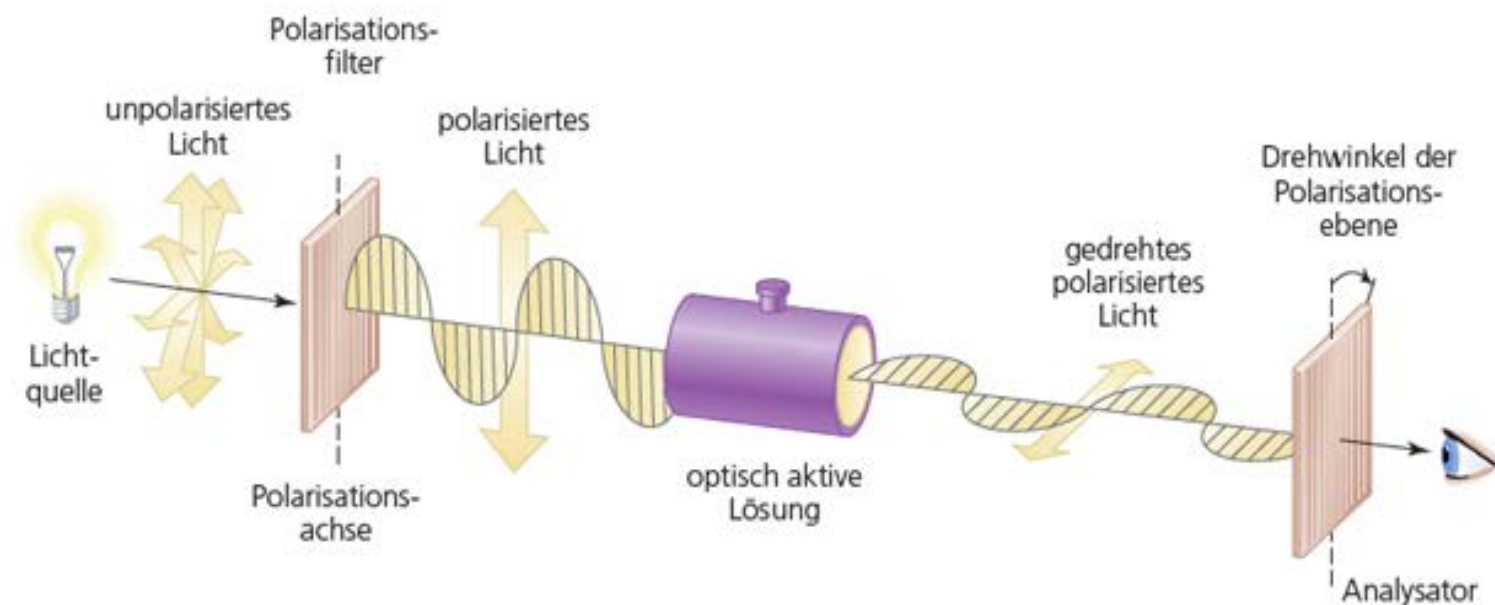


Ausgewählte chirale Verbindungen

DOPA 	passiver Transport, Blut- bildschädigung	Mittel zur Behandlung der Parkinson-Krankheit aktiver Transport ins ZNS, dort Umwandlung zu Dopamin (► Kapitel 11.4.3)
Adrenalin (Epinephrin) (Neurotransmitter) 	Eutomer Therapie des Herzstill- standes, der Anaphylaxie	Distomer 20–50 Mal schwächer wirksam

Chirale Verbindungen drehen polarisiertes Licht
→ Chirale Moleküle sind also **optisch aktiv**!

Aufbau Polarimeter





Nomenklatur

Bezeichnung	Bedeutung	Wie bestimmt?
(<i>R</i>) und (<i>S</i>)	absolute Konfiguration, kann für jedes Stereozentrum einer Verbindung bestimmt werden	CIP-Regeln
<i>D</i> und <i>L</i>	absolute Konfiguration eines ganz bestimmten Stereozentrums in einer Aminosäure oder in einem Zucker	Fischer-Projektion
(+) und (-)	Vorzeichen der optischen Aktivität (des gesamten Moleküls)	experimentell

Racemat: 1:1 Mischung aus beiden Enantiomeren



Nomenklatur

Bestimmung der absoluten Konfiguration eines chiralen Moleküls
R/S- oder CIP-Nomenklatur (Cahn, Ingold, Prelog)

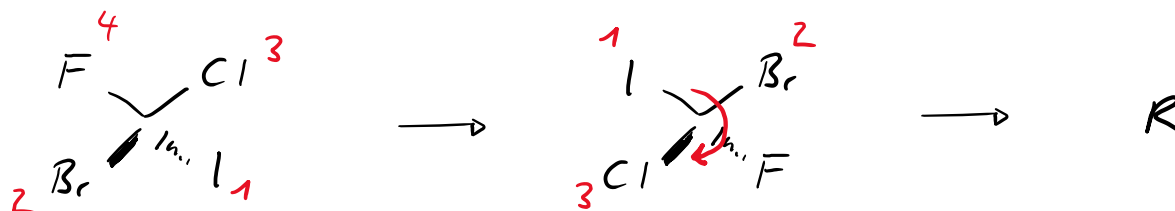
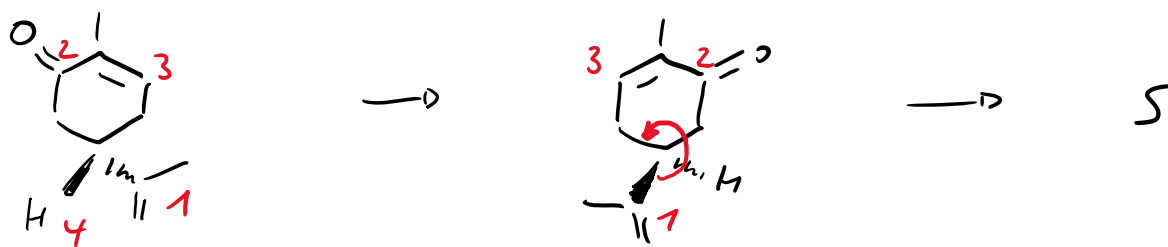
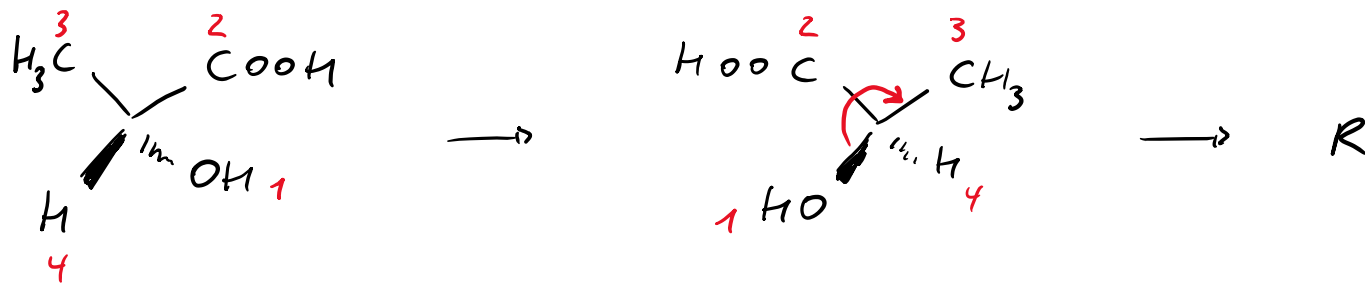
- (1) **Man gibt den vier verschiedenen Substituenten am chiralen Kohlenstoff eine Priorität $1 > 2 > 3 > 4$. Diese Priorität ergibt sich wie folgt:**
 - Bei direkt gebundenen Atomen, steigt die Priorität mit der Ordnungszahl
 - Bei gleichen Bindungspartnern entscheidet die OZ der jeweils nächsten Bindungspartner
 - Doppel gebundene Atome haben eine höhere Priorität als einfach gebundene Atome der selben Sorte
- (2) **Man dreht das Molekül, so dass der Substituent mit der niedrigsten Priorität (4) nach hinten zeigt**
- (3) **Die restlichen drei Substituenten werden nach fallender Priorität betrachtet**
 - Bei einer Kreisbewegung im Uhrzeigersinn: (R) (rectus = rechtsrum)
 - Bei einer Kreisbewegung gegen den Uhrzeigersinn (S) (sinister = linksrum)



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.1. Stereoisomerie

Bestimmung der absoluten Konfiguration eines chiralen Moleküls:





Nomenklatur

Fischer-Projektion – D/L-Nomenklatur

! Gilt streng nur für Kohlenhydrate und Aminosäuren !

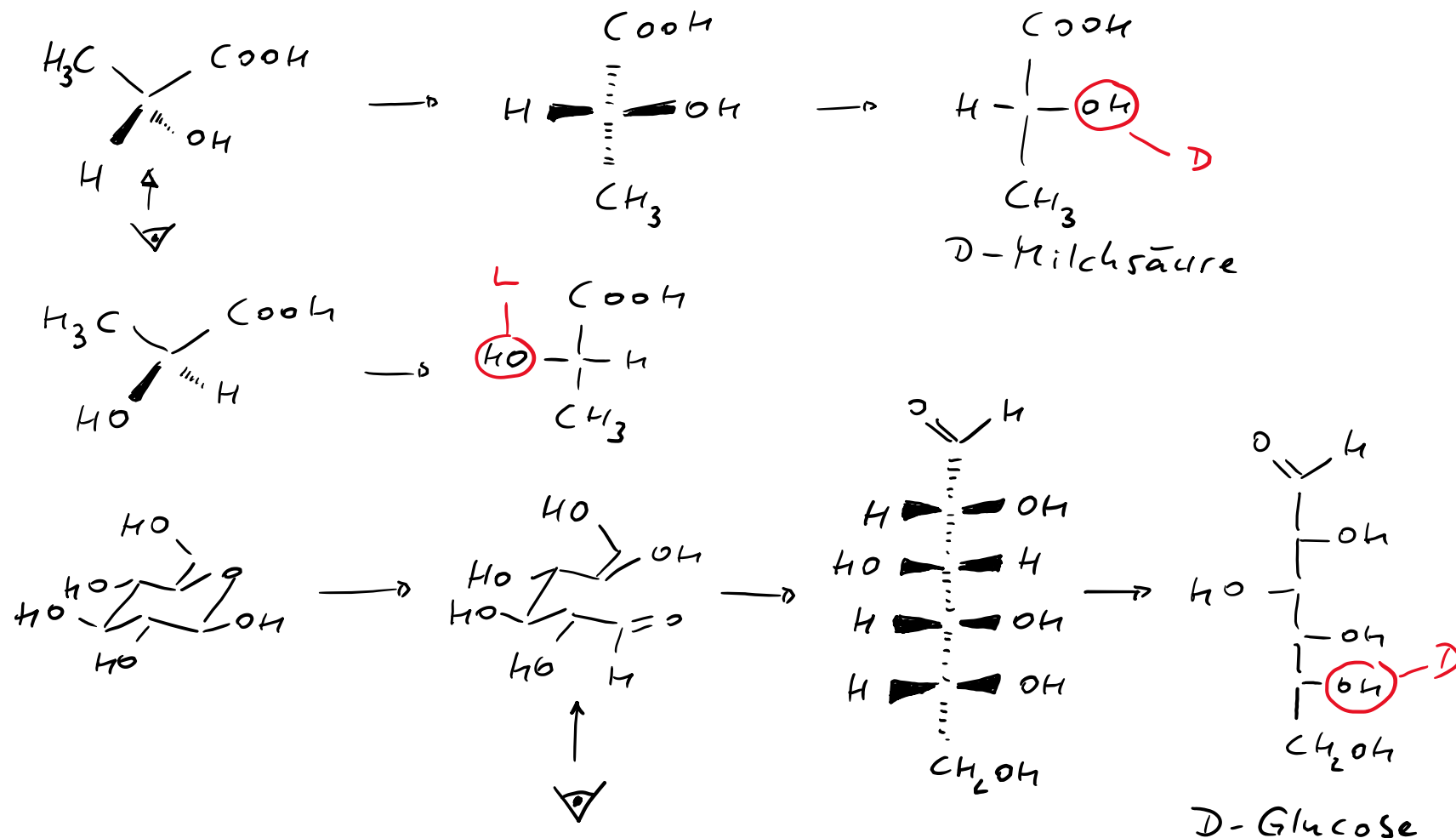
- Die längste Kohlenstoffkette des Moleküls wird senkrecht gezeichnet
- Das am höchsten oxidierte C-Atom steht oben (i. d. R. Aldehyd, Keton oder COOH)
- Die senkrechten Bindungen liegen hinter, die waagerechten vor der Papierebene
- Man betrachte das Stereozentrum, welches sich am weitesten weg vom höchst-oxidierten Kohlenstoff befindet.
 - Zeigt der Rest mit höherer Priorität nach rechts: D-Form
 - Zeigt der Rest mit höherer Priorität nach links: L-Form



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.1. Stereoisomerie

Bestimmung der D/L-Konfiguration eines chiralen Moleküls:

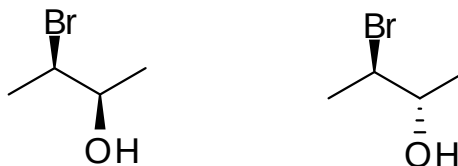




Diastereomere

**Alle Stereoisomere, die keine Enantiomere sind,
sind Diastereomere**

→ In Molekülen mit mehr als einem Chiralitätszentrum treten immer Diastereomere auf



→ E/Z-Isomere können ebenfalls als Diastereomere bezeichnet werden



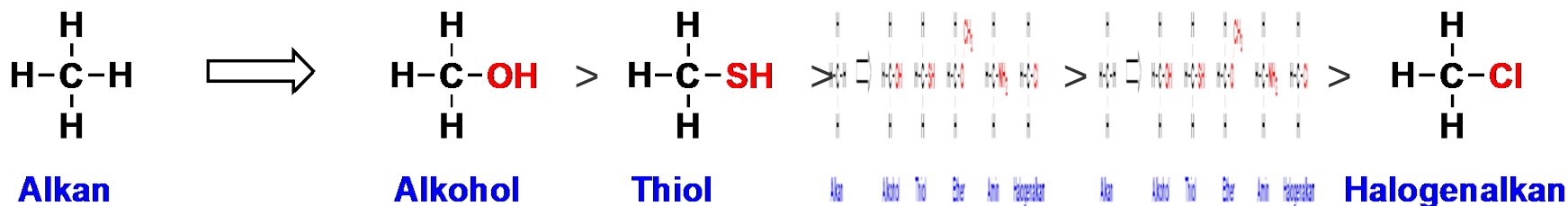
→ Im Gegensatz zu Enantiomeren, unterscheiden sich Diastereomere in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften



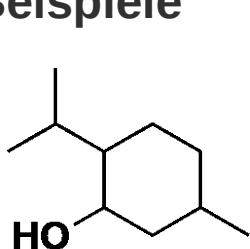
9. Einfache funktionelle Gruppen

9.2. Alkohole, Amine, Ether, Halogenalkane

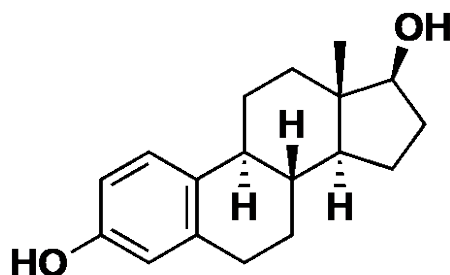
Übersicht



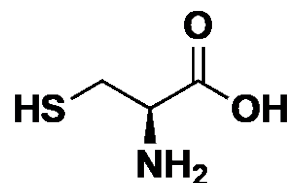
Beispiele



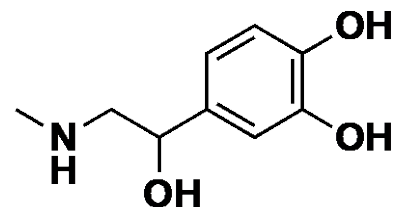
Menthol



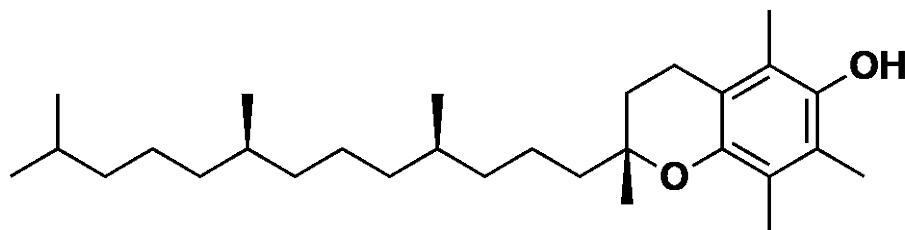
Estradiol



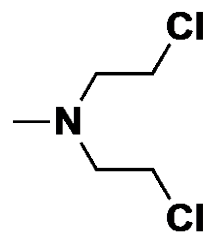
Cystein



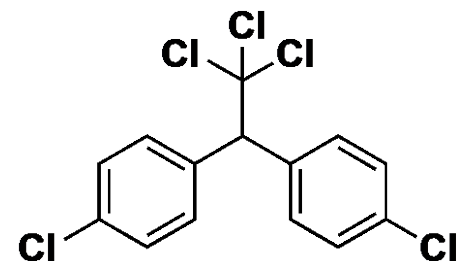
Adrenalin



Vitamin E



N-Lost



DDT



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.2. Alkohole, Amine, Ether, Halogenalkane

Nomenklatur: homologe Reihe Alkohole ($C_nH_{2n+2}O$)

Name	Summenformel	Strukturformel	Strichschreibweise
Methanol	CH_4O	H_3C-OH	
Ethanol	C_2H_6O	H_3C-CH_2-OH	
1-Propanol	C_3H_8O	$H_3C-CH_2-CH_2-OH$	
1-Butanol	$C_4H_{10}O$	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	
1-Pentanol	$C_5H_{12}O$	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	
1-Hexanol	$C_6H_{14}O$	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	
1-Decanol	$C_{10}H_{22}O$	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.2. Alkohole, Amine, Ether, Halogenalkane

Nomenklatur: Übersicht (R = organischer Rest)

Funktionelle Gruppe (Formel)	Verbindungs-klasse	Präfix	Suffix
ROH	Alkohol	Hydroxy-	-ol
RSH	Thiol	Mercapto-	-thiol
RNH ₂ , R ₂ NH, R ₃ N	Amin	Amino-	-amin
ROR	Ether	Alkoxy- (Methoxy-, Ethoxy-)	-ether
RCI	Alkylchlorid	Chloro-	-chlorid



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.2. Alkohole, Amine, Ether, Halogenalkane

Nomenklatur – Regeln:

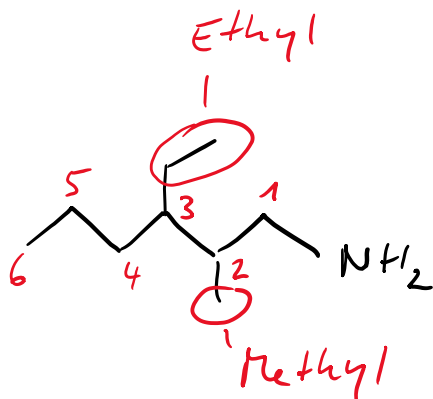
- **Regel 1:** Man sucht die längste C-Kette im Molekül, welche die funktionelle Gruppe enthält. Die C-Atome werden derart nummeriert, dass die funktionelle Gruppe eine möglichst niedrige Zahl erhält.
- **Regel 2:** Die funktionellen Gruppen werden in der Regel durch die Endung des Namens charakterisiert: -ol (Hydroxy-Gruppe), -thiol (Mercapto-Gruppe), -al (Aldehyd-Gruppe), -amin (Amino-Gruppe), -ether (Ether-Gruppe).
- **Regel 3:** Gleiche funktionelle Gruppen werden durch griech. bzw. lat. Zahlwörter zusammengefasst (di-, tri-, tetra- ...).
- **Regel 4:** Die Stellungen der funktionellen Gruppen werden durch Zahlen vor den Endungen -amin, -ol, -thiol usw. angegeben.
- **Regel 5 – Ausnahmen:** Die Halogenatome werden wie Seitenglieder behandelt (Präfix + Stammname).



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.2. Alkohole, Amine, Ether, Halogenalkane

Nomenklatur:



→ Hexan-1-amin

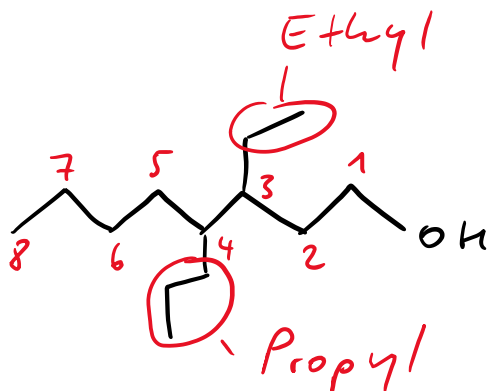
3-Ethyl-2-methylhexan-1-amin



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.2. Alkohole, Amine, Ether, Halogenalkane

Nomenklatur:



→ Octan-1-ol

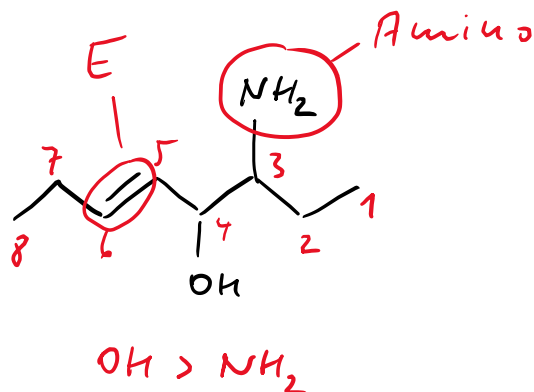
3-Ethyl-4-Propyloctan-1-ol



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.2. Alkohole, Amine, Ether, Halogenalkane

Nomenklatur:



→ (E)-Oct-5-en-4-ol

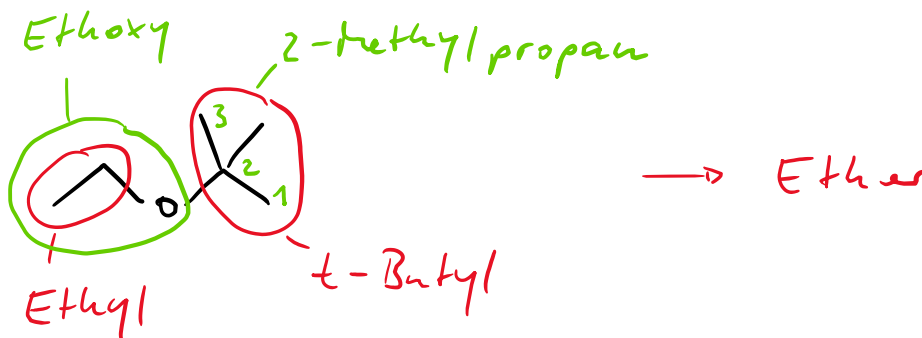
(E)-3-Aminooct-5-en-4-ol



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.2. Alkohole, Amine, Ether, Halogenalkane

Nomenklatur:



Ethyl-tert-Butyl ether (ETBE)

2-Ethoxy-2-methylpropan

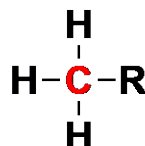


9. Einfache funktionelle Gruppen

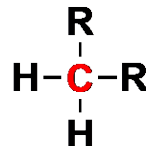
9.2. Alkohole, Amine, Ether, Halogenalkane

Primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole und Amine:

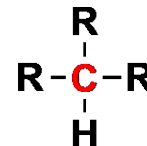
Kohlenstoffatome



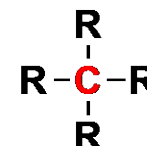
primär



sekundär

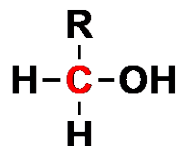


tertiär

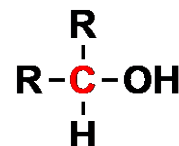


quartär

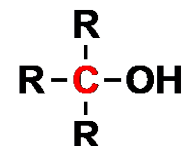
Alkohole



primär

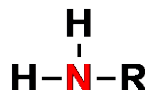


sekundär

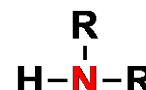


tertiär

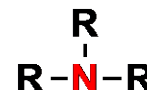
Amine



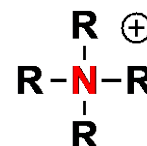
primär



sekundär



tertiär



quartäres
Ammoniumsalz

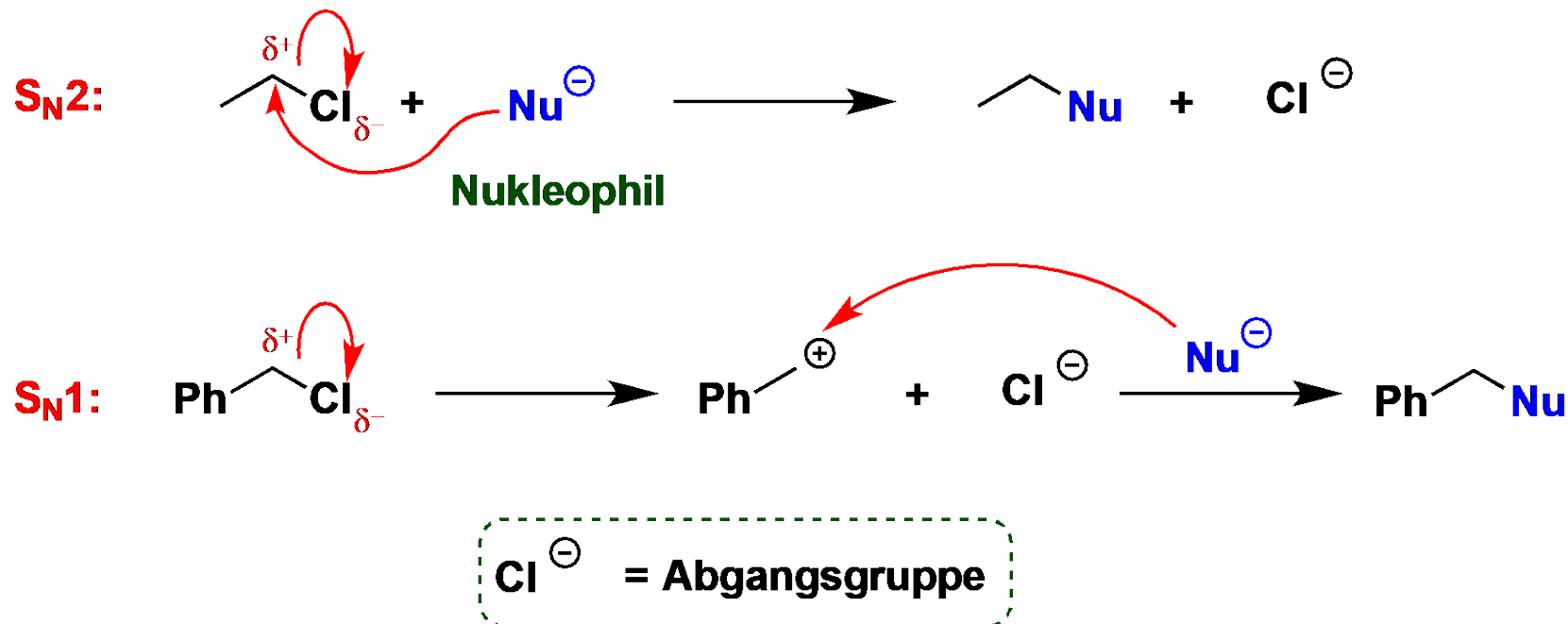


Nukleophile Substitution allgemein:

$R-X + Nu^- \rightarrow R-Nu + X^-$		
Nucleophil	Produkt	Verbindungs-klasse
Halogenide X'^-	$R-X'$	Alkylhalogenid
OH^- , H_2O	$R-OH$	Alkohol
$R'-O^-$, $R'-OH$	$R-O-R'$	Ether
NH_3 , $R'NH_2$, $R'R''NH$	$R-NH_2$, $RR'NH$, $R R'R''N$	Amin
$R'-SH$, $R'-S^-$	$R-S-R'$	Sulfid (= Thioether)
N_3^-	$R-N_3$	Azid
$R'CO_2^-$	$R'CO_2R$	Ester
R'^- (Carbanion)	$R-R'$	Alkan (wichtige Reaktion zur Knüpfung von C-C-Bindungen)
CN^-	$R-CN$	Nitril



Nukleophile Substitution allgemein:

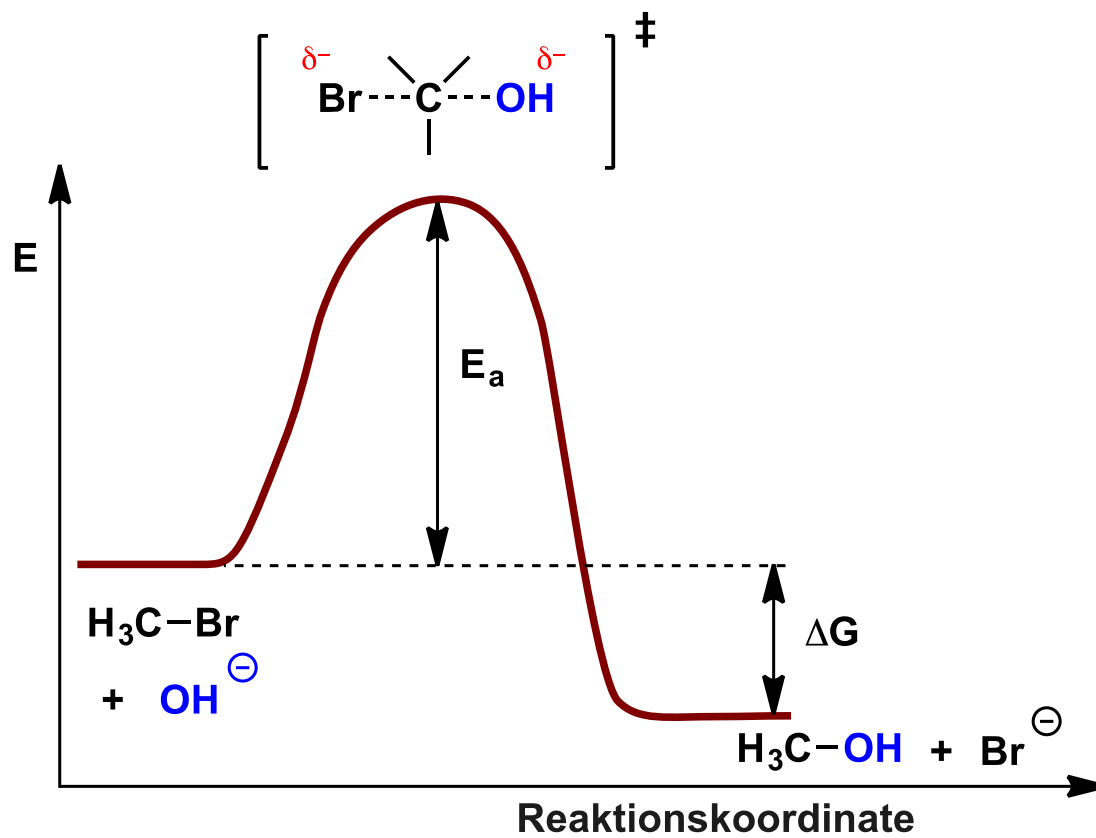
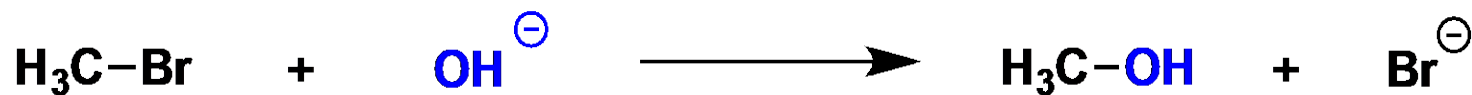


Substrate: Halogenide, Alkohole (aktiviert), Epoxide

Nukleophile: OH^- , X^- , RO^- , H_2O ...

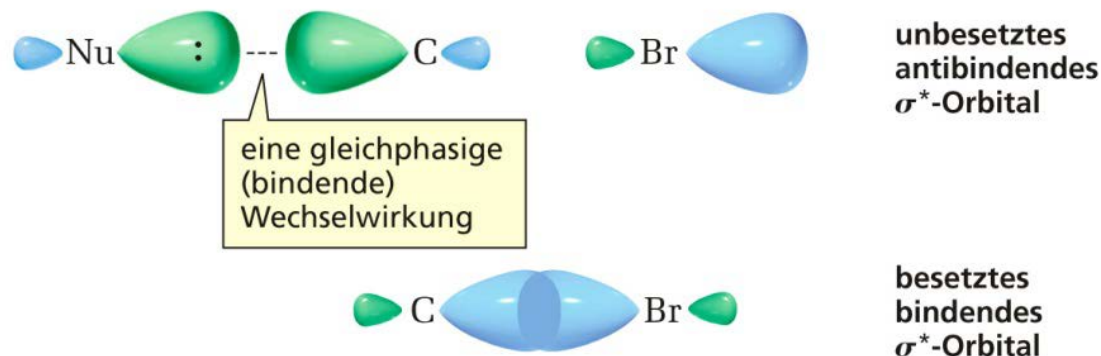


- S_N2 : Mechanismus, Übergangszustand, Energieprofil

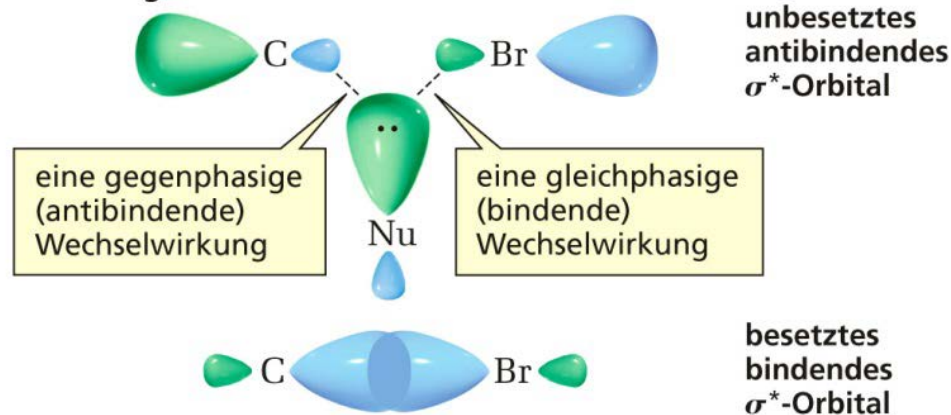


- Rückseitenangriff:

(a) Rückseitenangriff

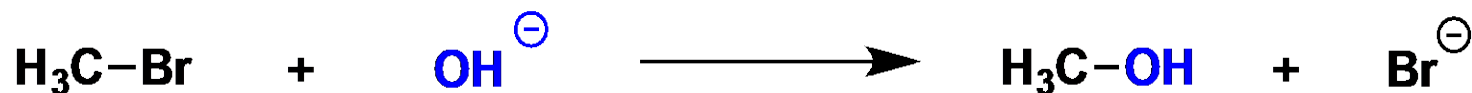


(b) Vorderseitenangriff





- S_N2 : Mechanismus, Übergangszustand, Energieprofil



- einstufige Reaktion $\rightarrow$ keine Zwischenstufe
- bimolekulare Reaktion = Reaktion 2. Ordnung $\rightarrow$ zwei Moleküle sind beteiligt am Übergangszustand
- Reaktionsgeschwindigkeit:

$$v = k \cdot [\text{Substrat}] \cdot [\text{Nucleophil}]$$

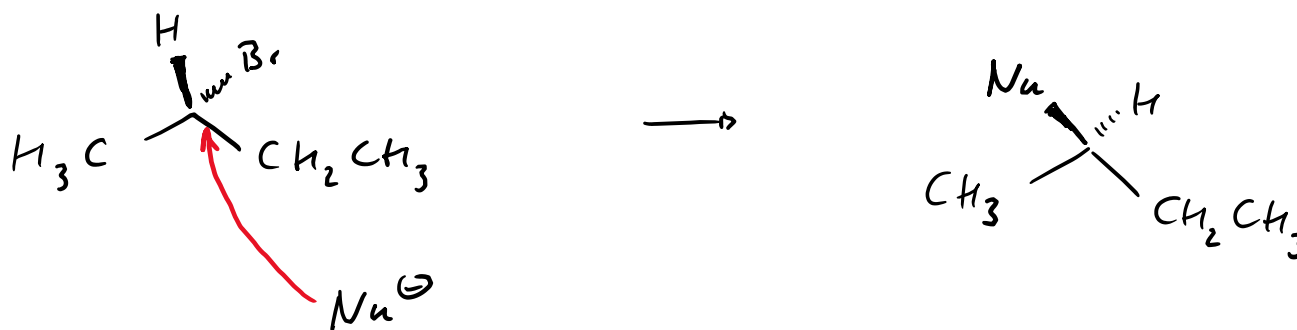
$$v = k \cdot [\text{H}_3\text{C}-\text{Br}] \cdot [\text{OH}^{\ominus}]$$



9. Einfache funktionelle Gruppen

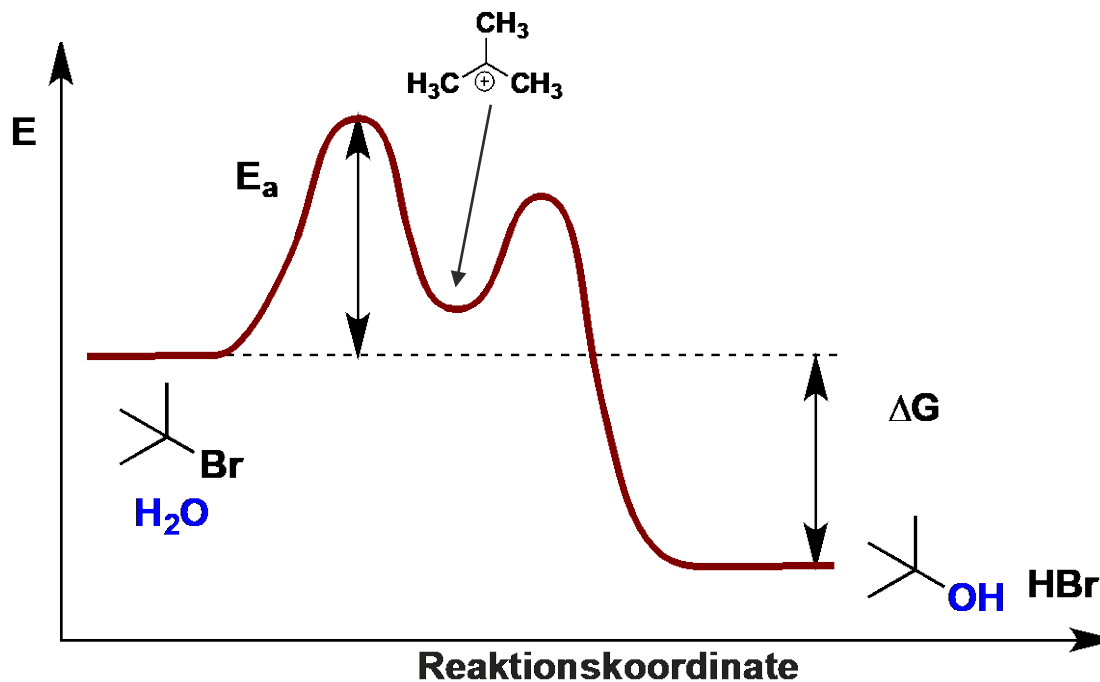
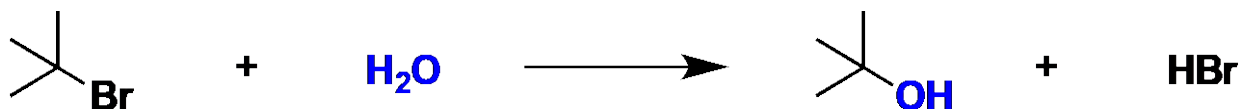
9.3. S_N2 -Reaktion

- Einfluss der Sterik:
 - S_N2 Reaktion: am besten mit Substraten mit primären Alkylketten
 - Substrate mit sekundären Alkylketten können reagieren, aber viel langsamer
 - bei chiralen Substraten mit sekundären Alkylketten → Inversion der Konfiguration:



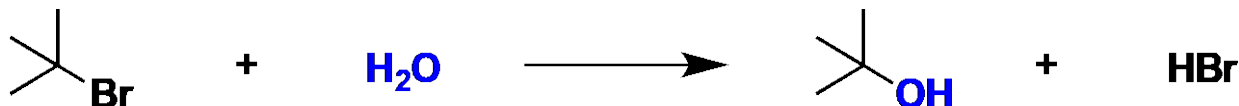


- S_N1 : Mechanismus, Übergangszustand, Energieprofil

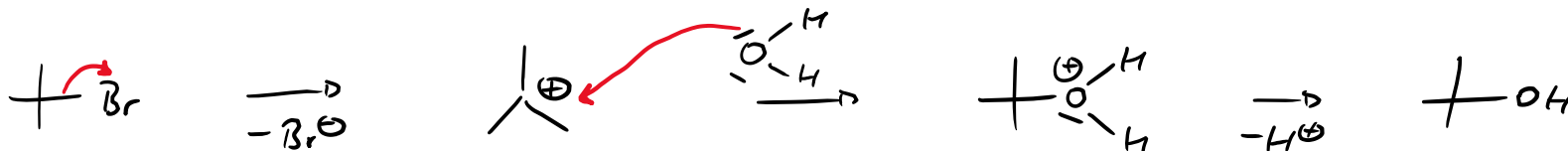




- S_N1 : Mechanismus, Übergangszustand, Energieprofil



- zweistufige Reaktion: eine Zwischenstufe!
- Reaktion 1. Ordnung: Geschwindigkeit hängt nur vom Substrat ab
- Mechanismus und Geschwindigkeit:



$$v = k \cdot [\text{Substrat}]$$

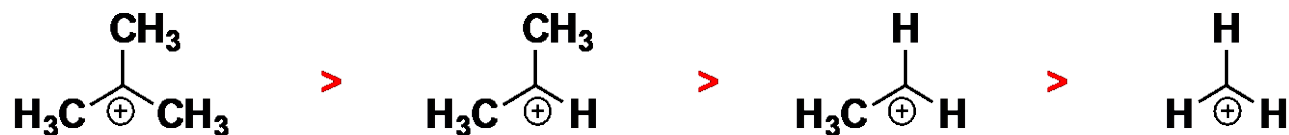
$$v = k \cdot [\text{tert-Br}]$$



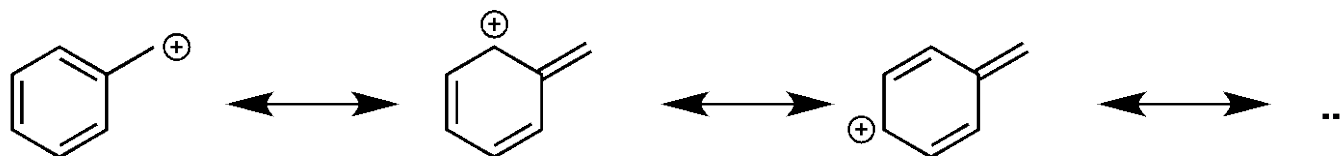
- Einfluss der Struktur: Reaktivität hängt von der Stabilität der Zwischenstufe (Carbokation) ab

- Stabilisierung durch:

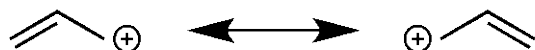
1. Alkylgruppen



2. Konjugation:

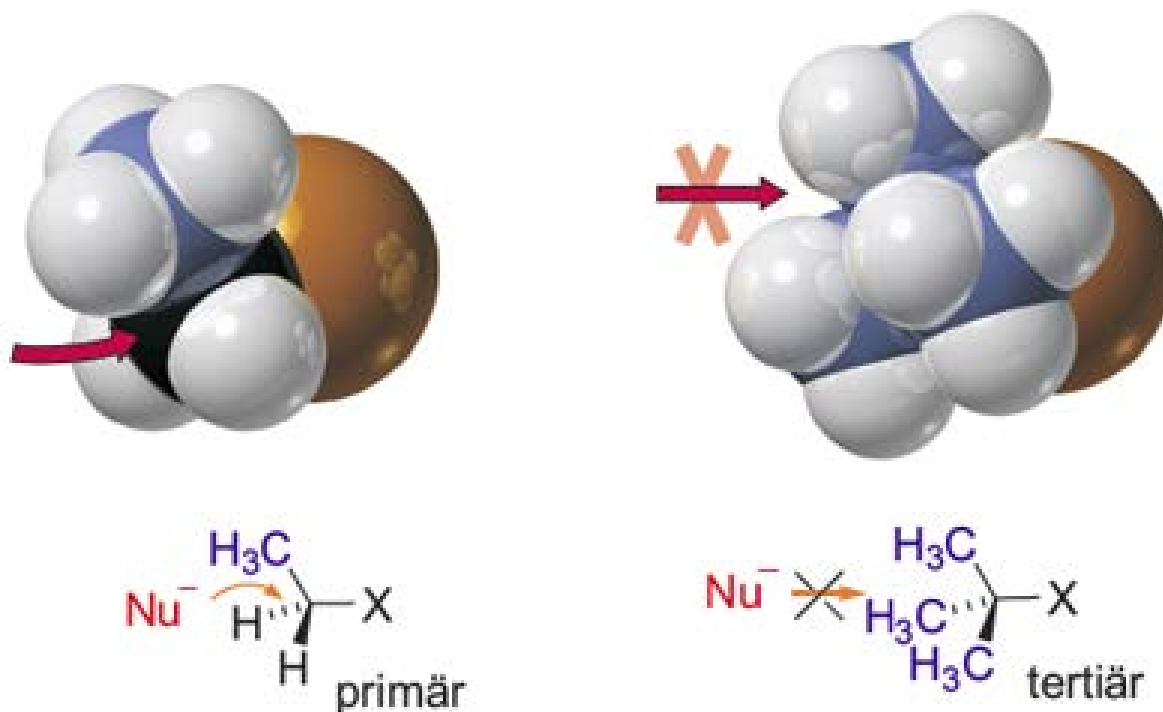


Benzylikation



Allylikation

Vergleich S_N1 vs. S_N2 – sterische Effekte:



Aus: Prentice-Hall, Inc. (1995–2002)



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.4. S_N1 -Reaktion

	S_N1 -Reaktion	S_N2 -Reaktion
Reaktionsverlauf	mehrstufig	einstufig
langsamster Schritt	monomolekular	bimolekular
zeitliche Abfolge der Bindungsänderungen	erst Bindungsbruch, dann Bindungsneubildung	Bindungsbruch und Bindungsneubildung gleichzeitig
Zwischenstufe	Carbeniumion	keine
Kinetik	1. Ordnung $v = k \cdot [RX]$	2. Ordnung $v = k \cdot [RX] \cdot [Nu^-]$
Stereochemie	Racemisierung	Inversion der Konfiguration
entscheidender Faktor	Stabilität des Carbeniumions	Sterische Zugänglichkeit des angegriffenen elektrophilen C-Atoms
Substrate	tertiär und sekundär	Methyl-, primär und sekundär

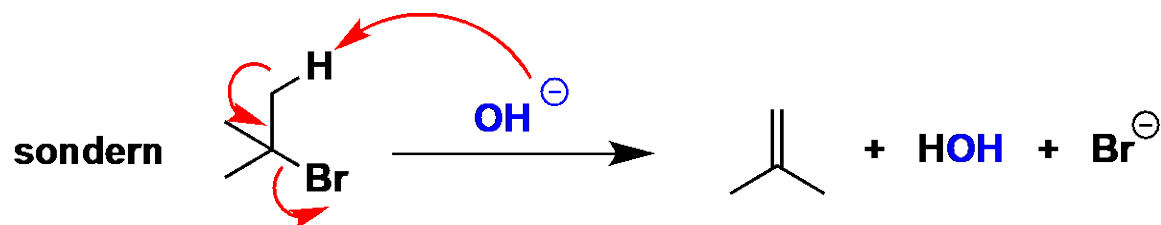
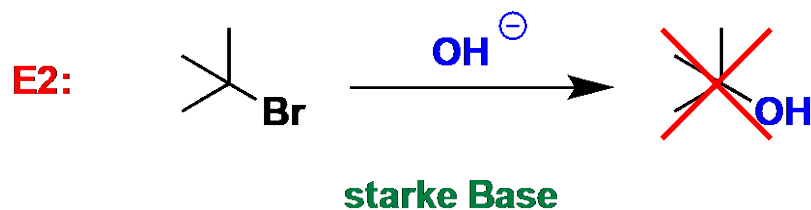
Tabelle 10.5: Vergleich zwischen S_N1 - und S_N2 -Reaktion



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.5. Eliminierungen

- worum geht es?
 - manchmal keine Substitution:

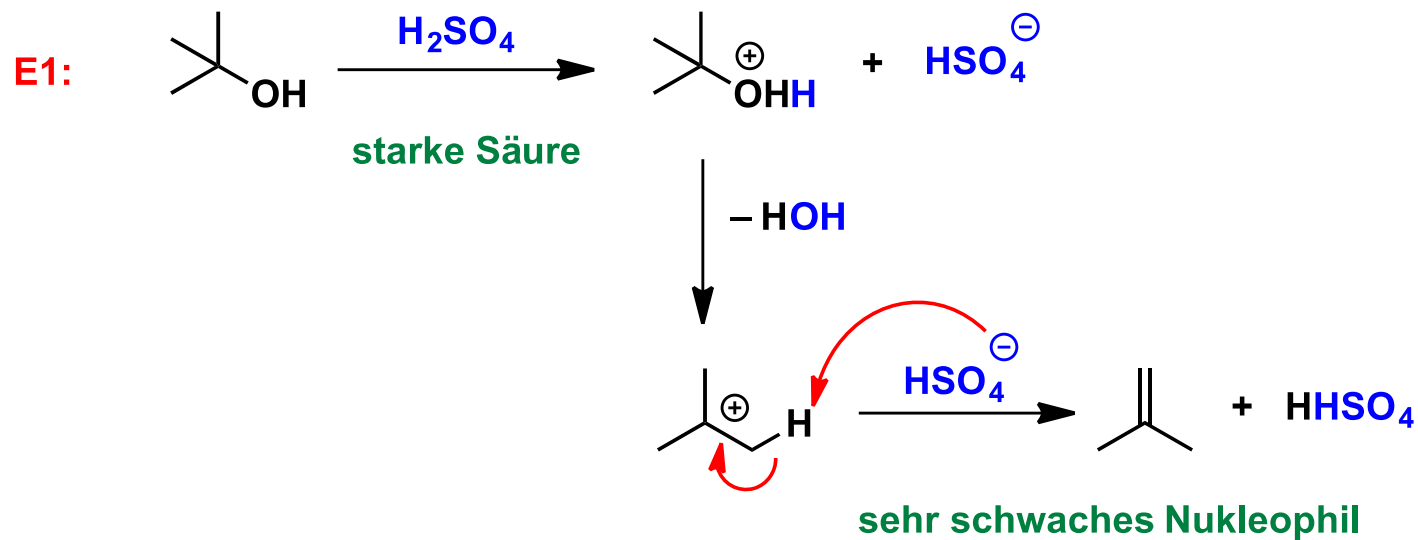




9. Einfache funktionelle Gruppen

9.5. Eliminierungen

- worum geht es?
 - manchmal keine Substitution:

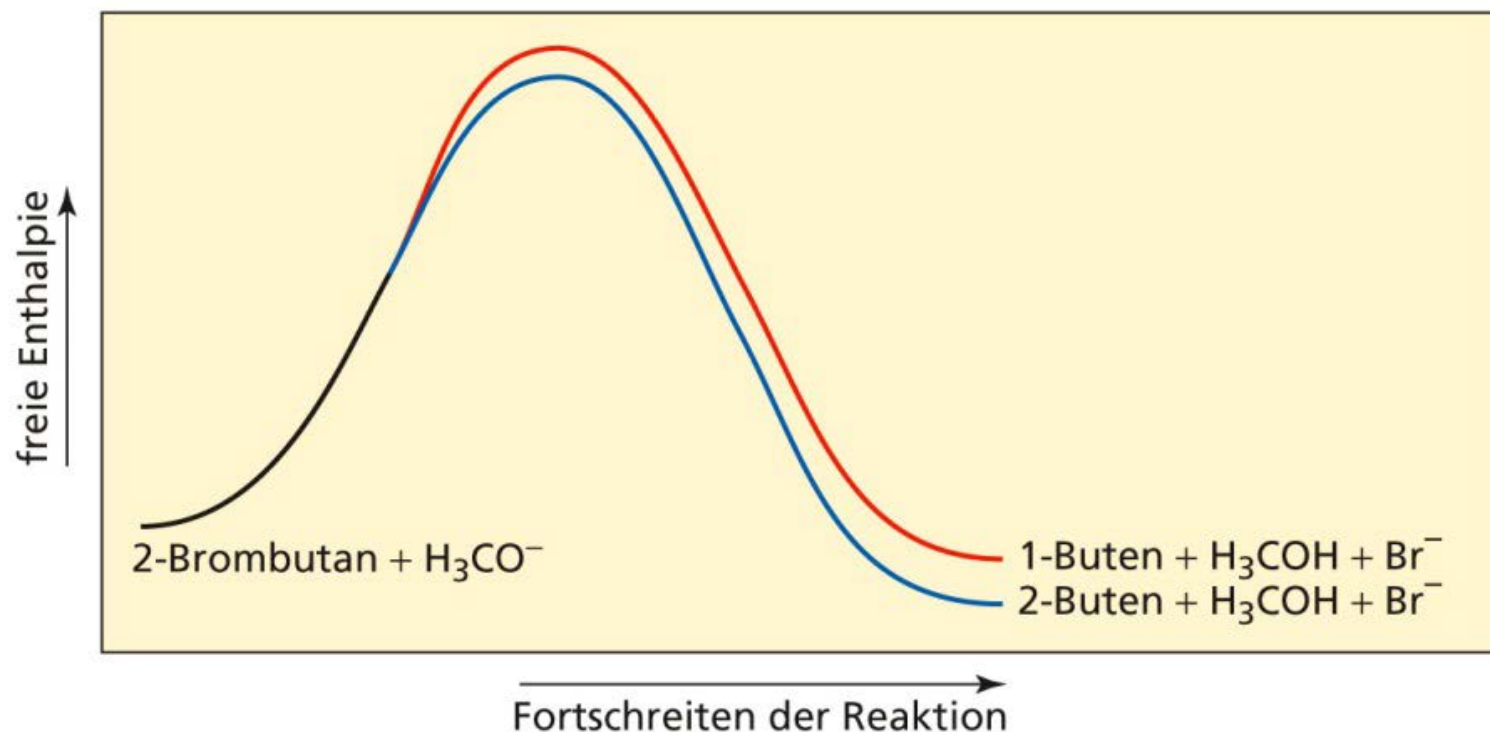
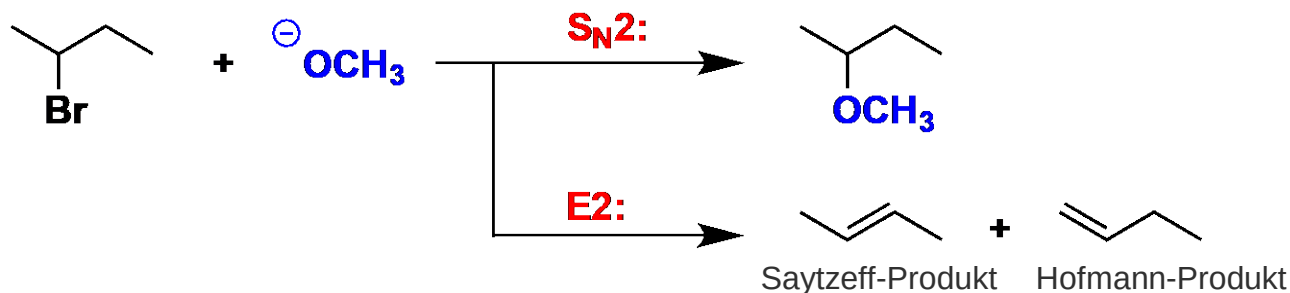




9. Einfache funktionelle Gruppen

9.5. Eliminierungen

- Energiediagramm E2:

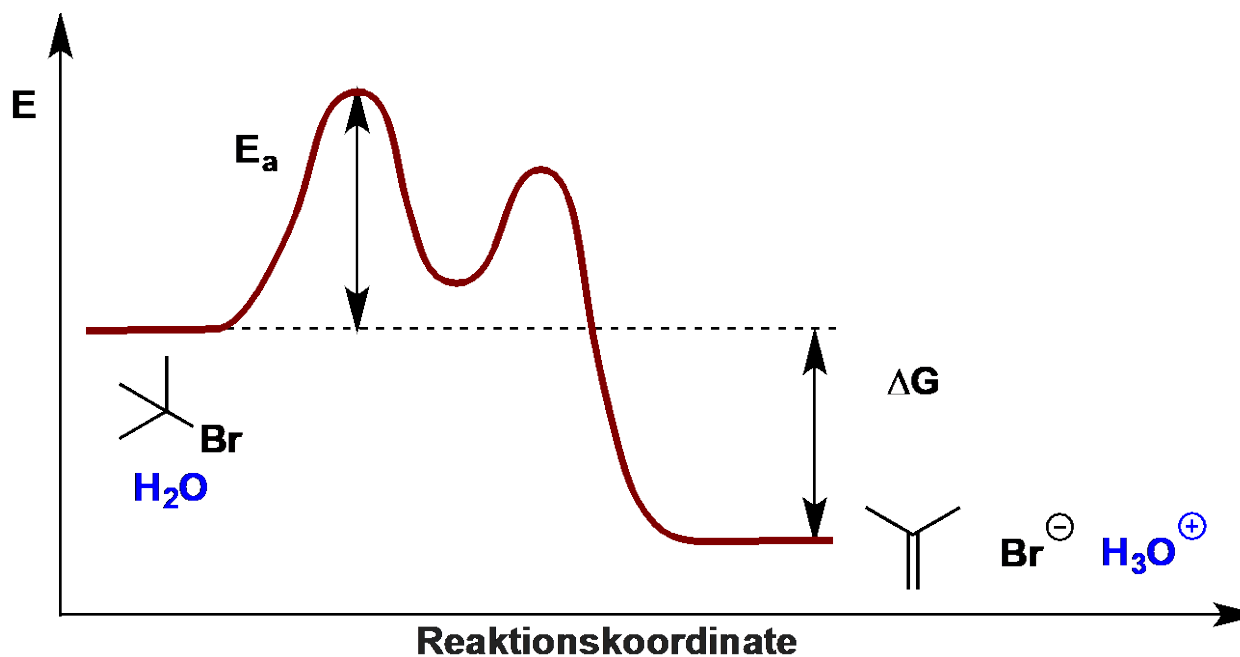
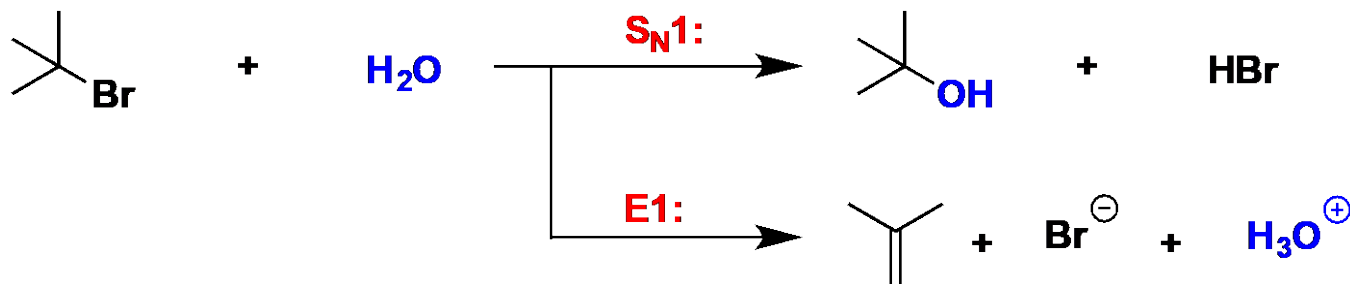




9. Einfache funktionelle Gruppen

9.5. Eliminierungen

- Energiediagramm E1:





9. Einfache funktionelle Gruppen

9.5. Eliminierungen

	E1-Reaktion	E2-Reaktion
Reaktionsverlauf	mehrstufig	einstufig
langsamster Schritt	monomolekular	bimolekular
Zwischenstufe	Carbeniumion	keine
zeitliche Abfolge der beiden Bindungsbrüche	nacheinander, erst C-X, dann C-H	gleichzeitig
Kinetik	1. Ordnung $v = k \cdot [\text{RX}]$	2. Ordnung $v = k \cdot [\text{RX}] \cdot [\text{B}^-]$
Reaktionsbedingungen	häufig unter sauren oder neutralen Bedingungen	starke Base notwendig
Einschränkungen	nur wenn stabiles Carbeniumion gebildet wird	anti-periplanare Anordnung von H und X notwendig
Substrate	tertiär und sekundär	Methyl-, primär, sekundär und tertiiär (also alle)

Tabelle 10.6: Vergleich zwischen E1- und E2-Reaktion



Einführung in die Chemie für Medizintechnik

Kapitel 9: Funktionelle Gruppen (Teil 2)

Vorlesung: Dr. Markus Kramer (Akad. ORat)
Praktikum: Dr. Jochen Neumaier



Inhalt

- 9.6. Carbonylverbindungen und Carbonsäurederivate:
Einleitung, Nomenklatur**
- 9.7. Reaktivität**
- 9.8. Exkurs: Elektronischer Einfluss funktioneller Gruppen**



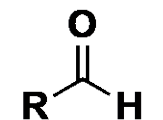
9. Einfache funktionelle Gruppen

9.6. Carbonylverbindungen

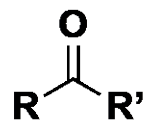
Übersicht



Carbonylverbindungen

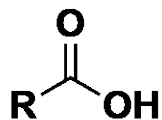


Aldehyd

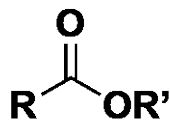


Keton

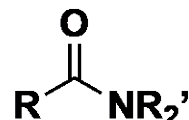
Carbonsäurederivate



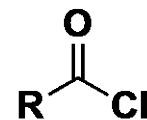
Carbonsäure



Ester



Amid



Carbonsäurechlorid

9.6. Carbonylverbindungen

OCC(O)C=OCOc1cc(O)ccc1C=O
CC(=O)[C@H]1CC[C@@H]2[C@@]1(CC[C@H]3[C@H]2CC=C4[C@@]3(CC[C@@H](C4)O)C)CNC(CS)C(=O)O[illegible]CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)O

4 |



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.6. Carbonylverbindungen

Nomenklatur – Übersicht (R = organischer Rest)

Funktionelle Gruppe (Formel)	Verbindungsklasse	Präfix	Suffix
RCHO	Aldehyd	Formyl-	-al
RCOR'	Keton	Oxo-	-on
RCOOH	Carbonsäure	Carboxy-	-säure
RCOOR'	Ester	Alkoxycarbonyl-	-säure -ylester



Wichtige Carbonsäuren

Trivialname Systematischer Name	Formel	Vorkommen/Bedeutung
Oxalsäure Ethandisäure	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$	Entsteht <i>in vivo</i> aus Ascorbinsäure (Vitamin C, ► Kapitel 12.1.2) (Gefahr der Bildung von Nierensteinen, ► Kapitel 4.9)
Malonsäure Propandisäure	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	Hemmstoff des Citratcyclus, aktivierte Malonsäure (Malonyl-Coenzym A) ist Baustein der Fettsäurebiosynthese
Bersteinsäure Butandisäure	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	Metabolit im Citratcyclus, Lebensmittelzusatzstoff E363
Glutarsäure Pentandisäure	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	Baustein für Polyester (► Kapitel 12.2)
Äpfelsäure 2-Hydroxybutandisäure	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{H}$	Lebensmittelzusatzstoff E296, Metabolit im Citratcyclus



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.6. Carbonylverbindungen

Wichtige Carbonsäuren (Fortsetzung)

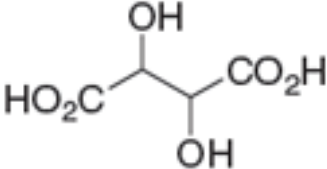
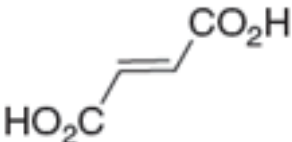
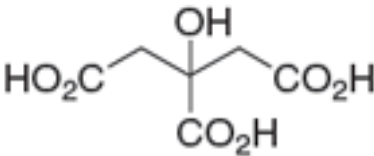
Weinsäure 2,3-Dihydroxybutandisäure		Lebensmittelzusatzstoff E334
Maleinsäure Z-Butendisäure		Baustein von Polymeren
Fumarsäure E-Butendisäure		Metabolit im Citratcyclus
Citronensäure 2-Hydroxypropan-1,2,3-tricarbonsäure		Metabolit im Citratcyclus

Tabelle 11.3: Beispiele für Di- und Tricarbonsäuren



Nomenklatur – Regeln:

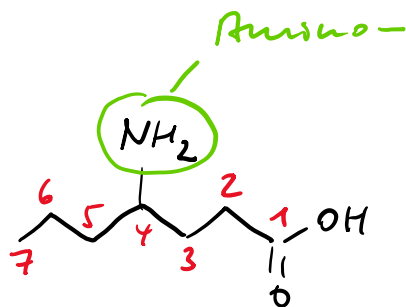
- **Regel 1:** Man sucht die längste C-Kette im Molekül, welche die funktionelle Gruppe enthält. Die C-Atome werden derart nummeriert, dass die funktionelle Gruppe mit höchster Priorität (!!!) eine möglichst niedrige Zahl erhält.
- **Regel 2:** Die funktionellen Gruppen werden in der Regel durch die Endung des Namens charakterisiert: -al (Aldehyd-Gruppe), -on (Keton-Gruppe), -amin (Amino-Gruppe), -säure (Carbonsäure-Gruppe). Nur die Gruppe mit höchster Priorität wird mit der Endsilbe genannt (andere Gruppen dann mit Vorsilben in alphabetischer Reihenfolge).
- **Regel 3:** Gleiche funktionelle Gruppen werden durch griech. bzw. lat. Zahlwörter zusammengefasst (di-, tri-, tetra- ...).
- **Regel 4:** Die Stellungen der funktionellen Gruppen werden durch Zahlen vor den Endungen -amin, -ol, -thiol usw. angegeben.
- **Priorität:** Carbonsäuren > Ester > Carbonsäurechloride > Amide > Aldehyde > Ketone > Alkohole > Thiole > Amine > Ether > Alkene > Alkine > Halogenverbindungen



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.6. Carbonylverbindungen

Nomenklatur:



Carbonsäure > Amin

→ - Säure

→ Heptansäure

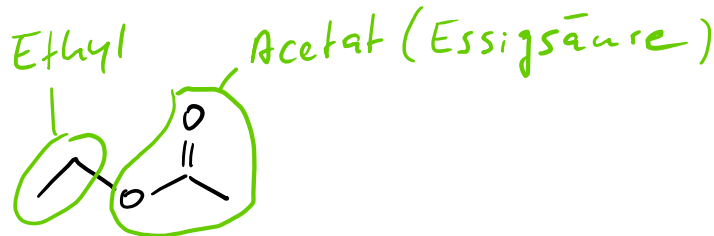
4-Aminohexansäure



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.6. Carbonylverbindungen

Nomenklatur:



→ Ester

1) Ethylacetat

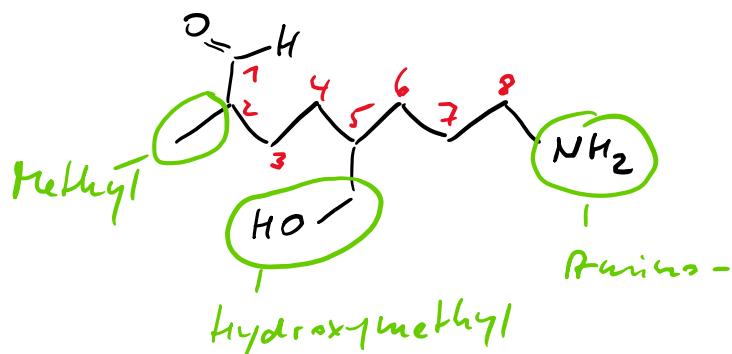
2) Essigsäureethylester



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.6. Carbonylverbindungen

Nomenklatur:



→ Aldehyd > Alkohol > Amin

→ -al

→ Octanal

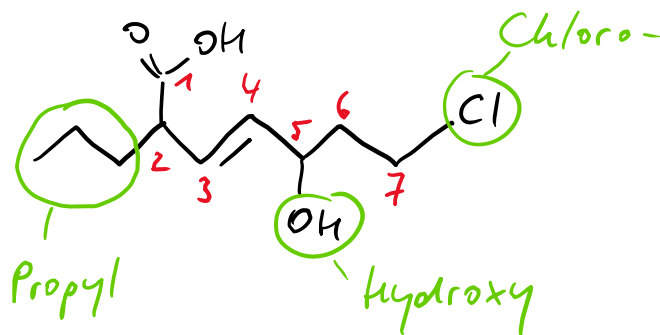
8-Amino-5-(Hydroxymethyl)-2-methyloctanal



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.6. Carbonylverbindungen

Nomenklatur:



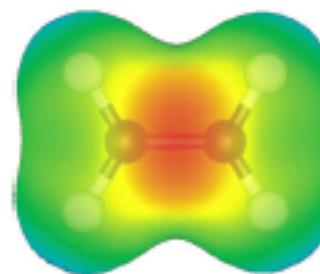
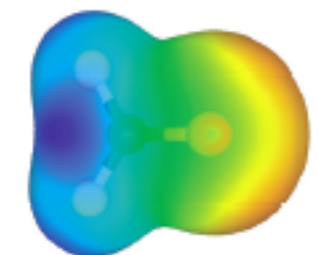
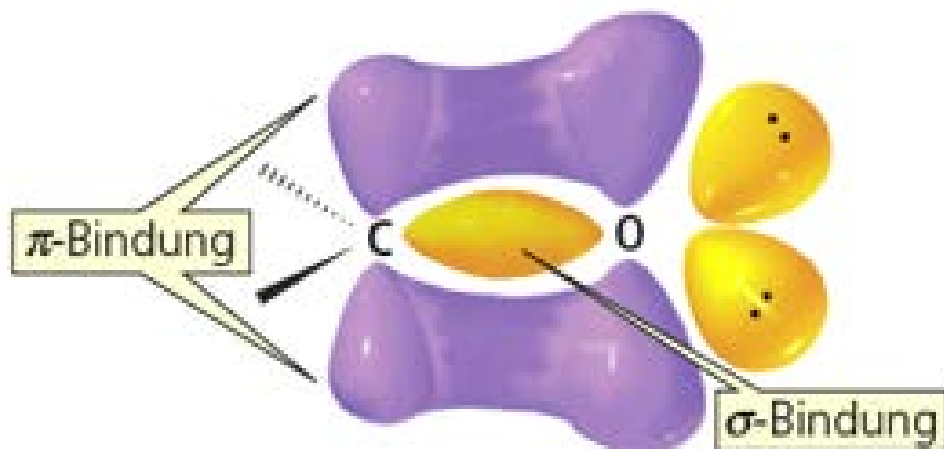
→ Säure > Alkohol > Chloralkane

→ -Säure

→ (E)-hept-3-ensäure

(E)-7-Chlor(o)-5-hydroxy-2-propylhept-3-ensäure

Carbonylgruppe: Orbitale



Formaldehyd $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ enthält eine polare $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung, Ethen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ eine unpolare $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung.

9.7. Reaktivität

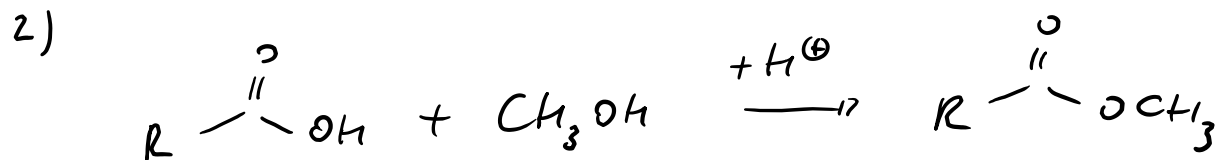
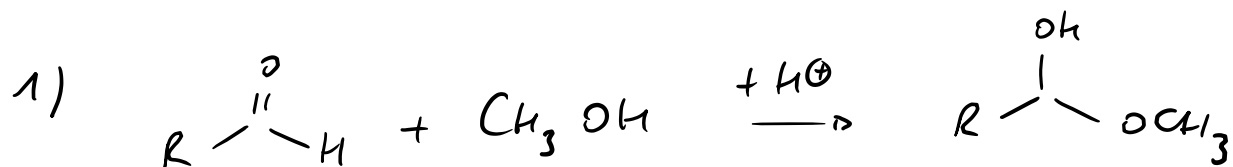

$$\text{R}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{X})(\text{Nu})\text{O}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{X})(\text{Nu})\text{OH}$$

Chemical reaction scheme showing the mechanism of an Aldol condensation. The reactant is an α,β -unsaturated aldehyde with a substituent R and a leaving group X. A base (OH^-) attacks the carbonyl carbon, forming a tetrahedral intermediate. The intermediate then loses the leaving group X^- to form an enolate. The enolate undergoes intramolecular nucleophilic attack on the carbonyl carbon, followed by dehydration to form the final α,β -unsaturated aldehyde product.

Nucleophile Acylsubstitution

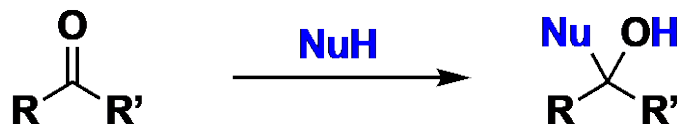


Beispiele:

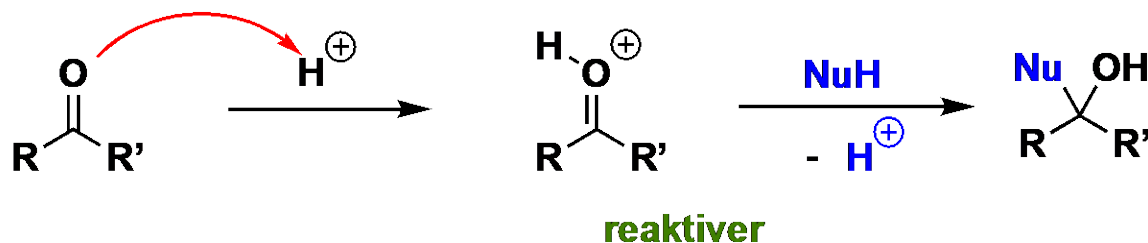




a) Nukleophile Addition



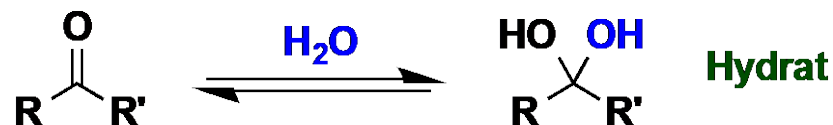
Oft Säure-katalysiert:





a) Nukleophile Addition von Wasser

- Darstellung der *geminalen* Diole = Hydrate
- Gleichgewichtsreaktion



b) Nukleophile Addition von Alkoholen

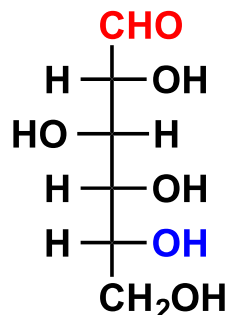
- Darstellung von Halbacetalen



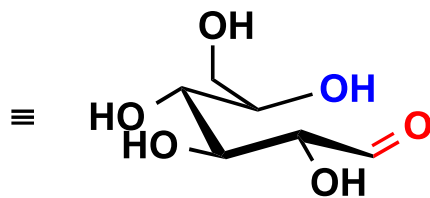


b) Nukleophile Addition von Alkoholen

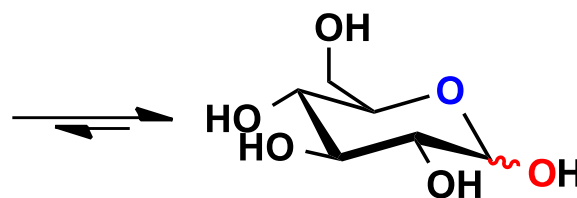
- Halbacetale in der Natur – Saccharide:



D-Glucose

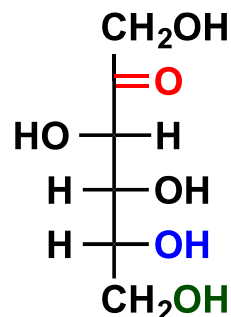


0,2% (in der Lösung)

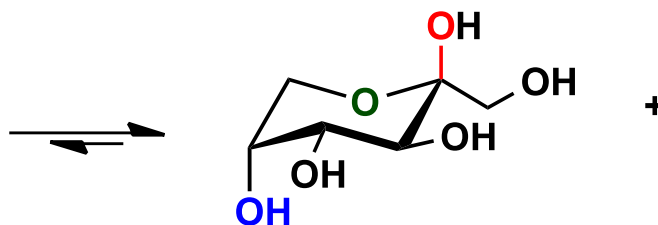


α -D-Glucopyranose: 36%

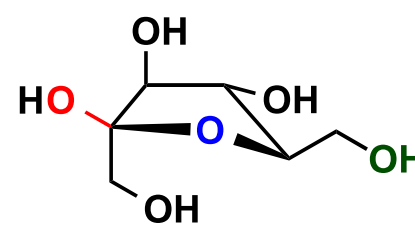
β -D-Glucopyranose: 64%



D-Fructose



β -D-Fructopyranose: 76%

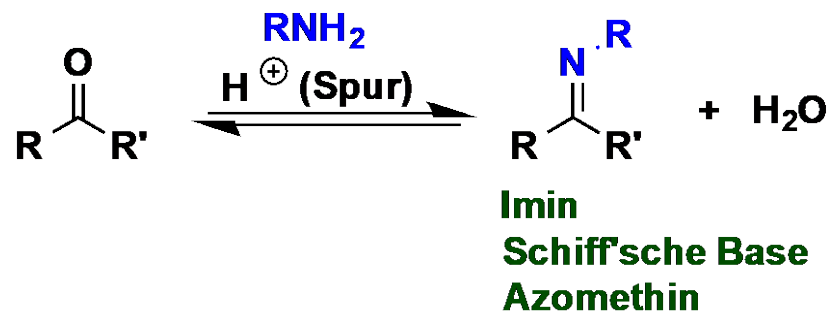


β -D-Fructofuranose: 20%

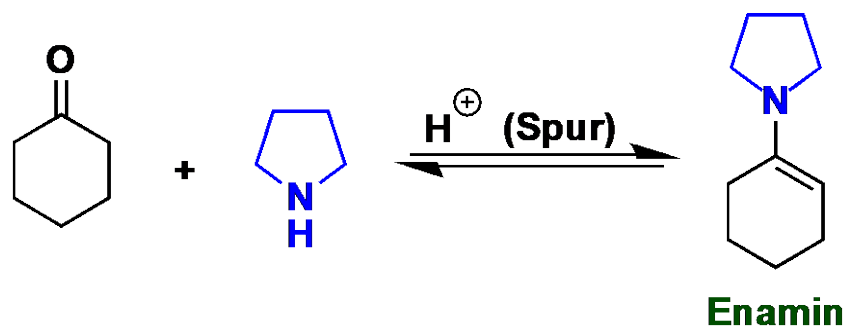


c) Nukleophile Addition von Aminen

- Mit Ammoniak und primären Aminen entstehen Imine:

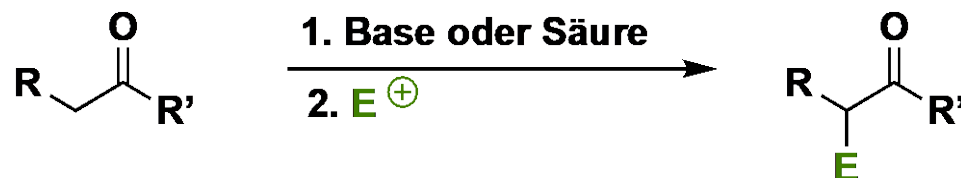


- Mit sekundären Aminen entstehen Enamine:

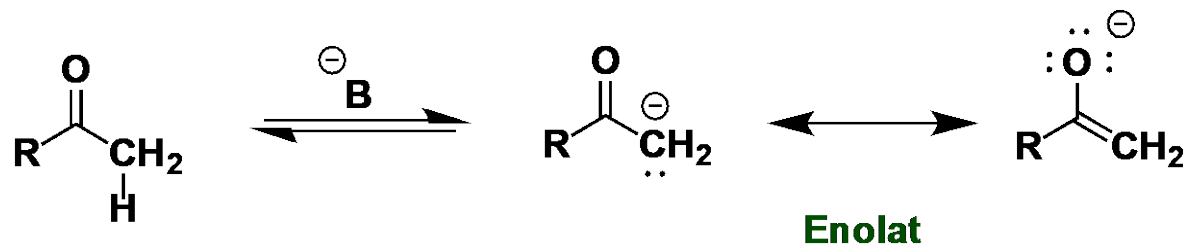




Reaktionen am α -Kohlenstoffatom:



- C-H Acidität: H einer CH-Gruppe ist saurer, wenn
 - a) durch seine Abspaltung ein stabiles Carbanion (= schwache Base) gebildet wird

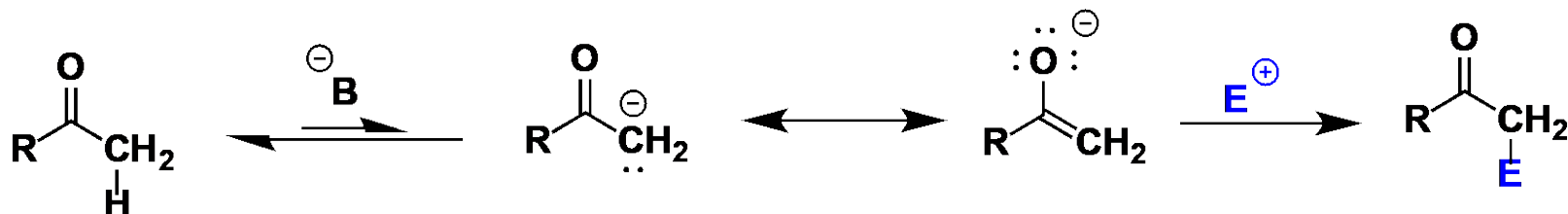


- b) α -CH neben Elektronen-ziehender Gruppe sitzt

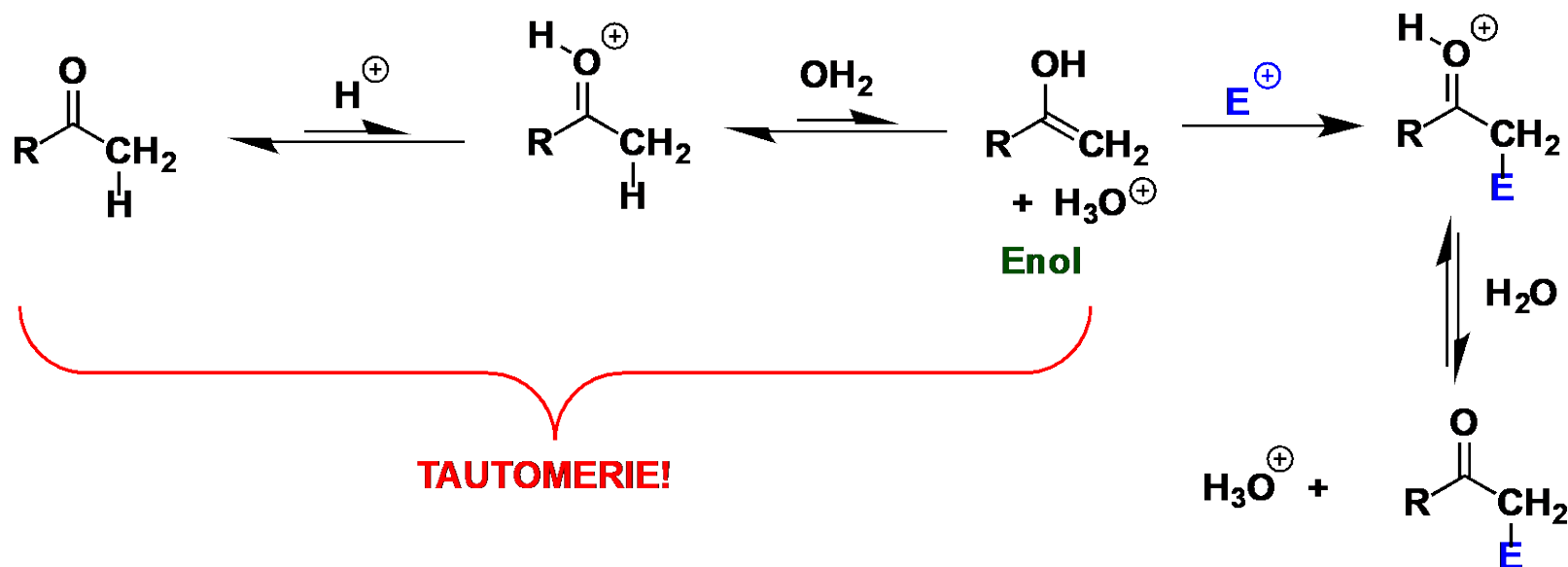


Reaktionen am α -Kohlenstoffatom:

- Basen-katalysierte/vermittelte α -Substitution:



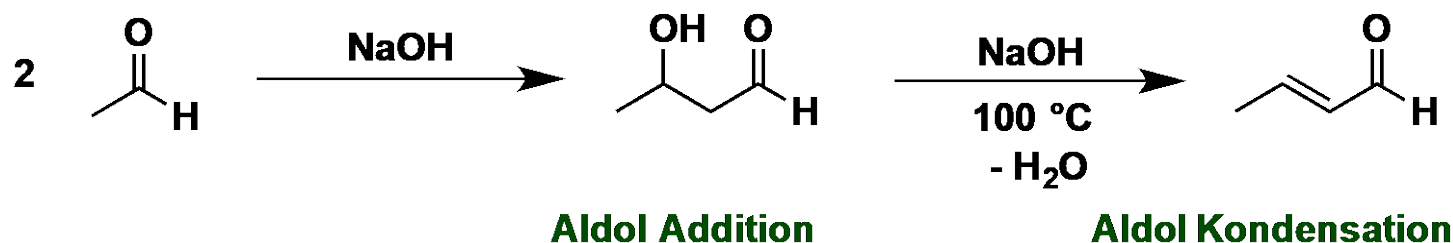
- Säure-katalysierte α -Substitution:



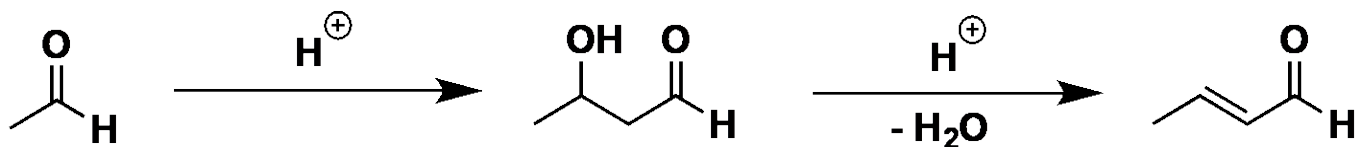


Reaktionen am α -Kohlenstoffatom: Aldol Reaktion

- Die Addition eines Enols oder Enolat-Ions eines Aldehyds oder Ketons an die Carbonylgruppe eines anderen Aldehyds oder Ketons
- Basen-katalysiert: Aldol Addition bei tieferer Temperatur, beim Erhitzen (100 °C) wird Wasser eliminiert:



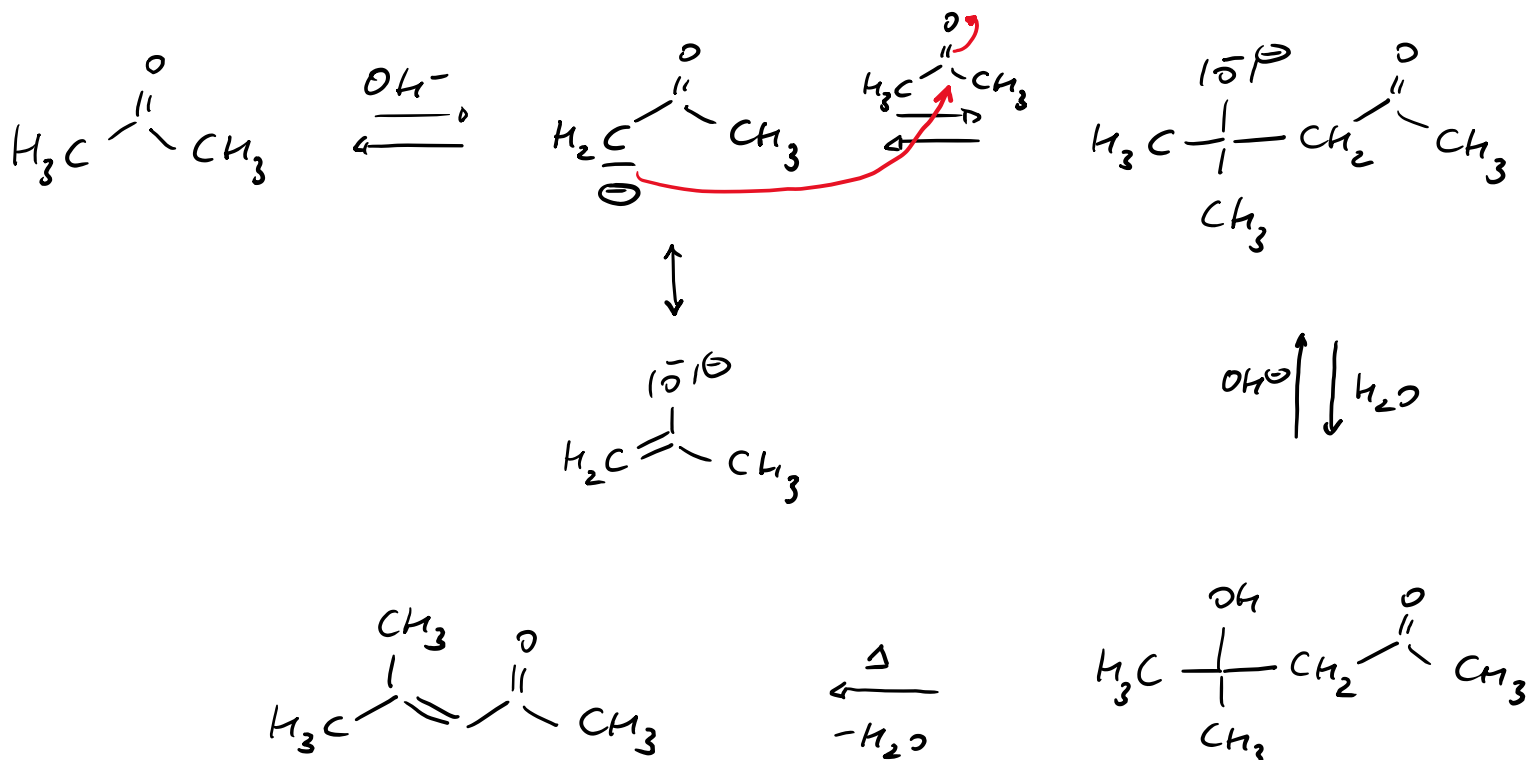
- Säure-katalysiert: meistens mit Eliminierung





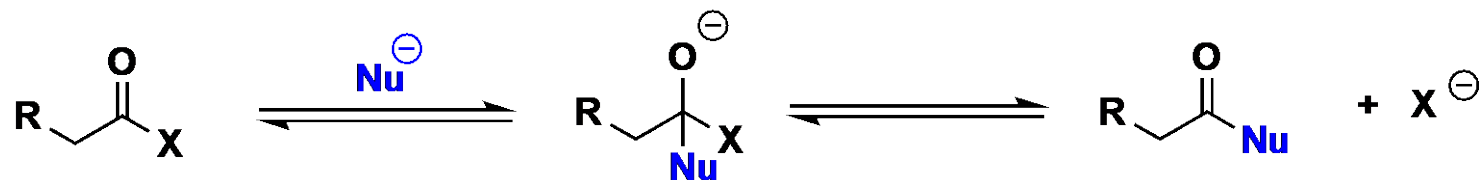
Reaktionen am α -Kohlenstoffatom: Aldol Reaktion

Mechanismus:

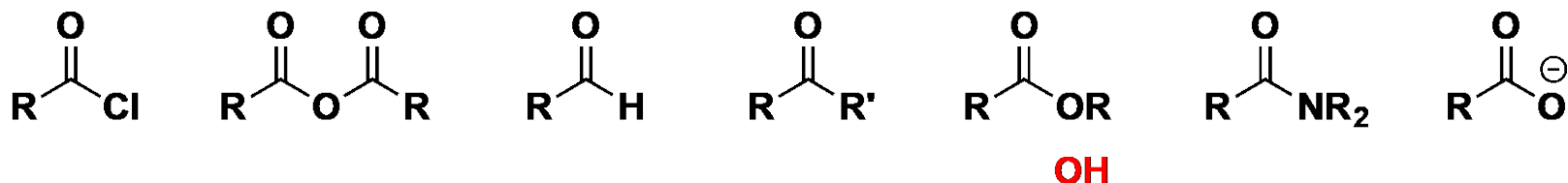




Nukleophile Substitutionen der Carbonsäurederivate (= Additions-Eliminierungs Mechanismus):



tetraedrische Zwischenstufe

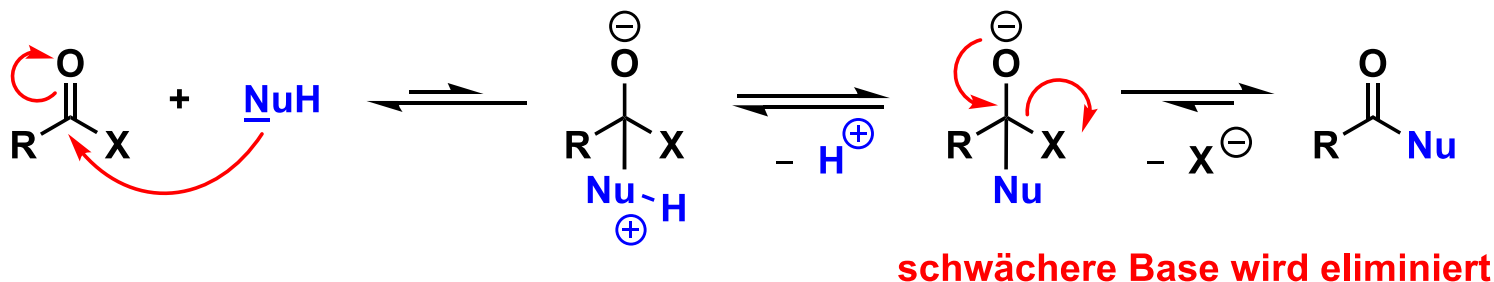


← REAKTIVITÄT →

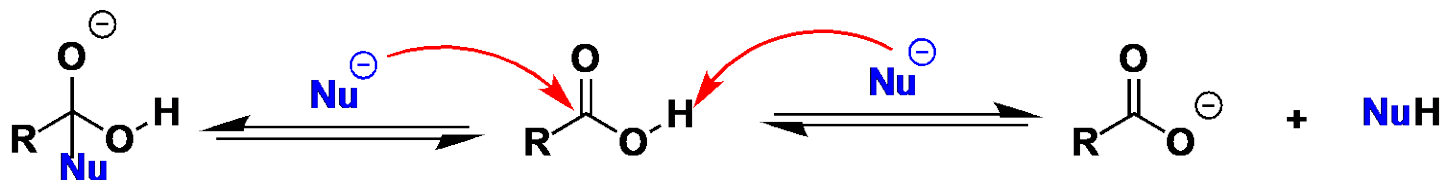
- Reaktionen unter neutralen, basischen und sauren Bedingungen



- Mechanismus unter neutralen Bedingungen:



- keine nucleophile Substitution unter basischen Bedingungen:



reversible nucleophile

Addition: tritt in der Regel selten ein

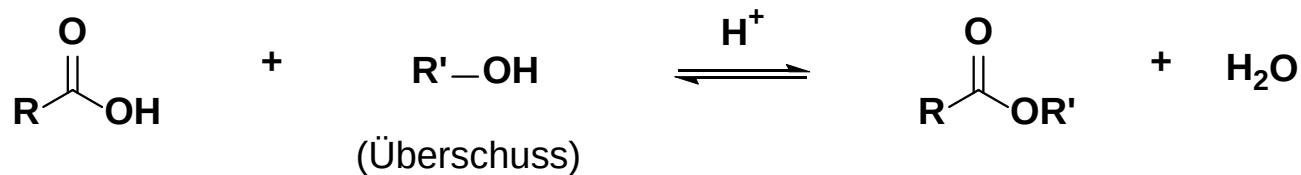
reversible Säure-Base-Reaktion



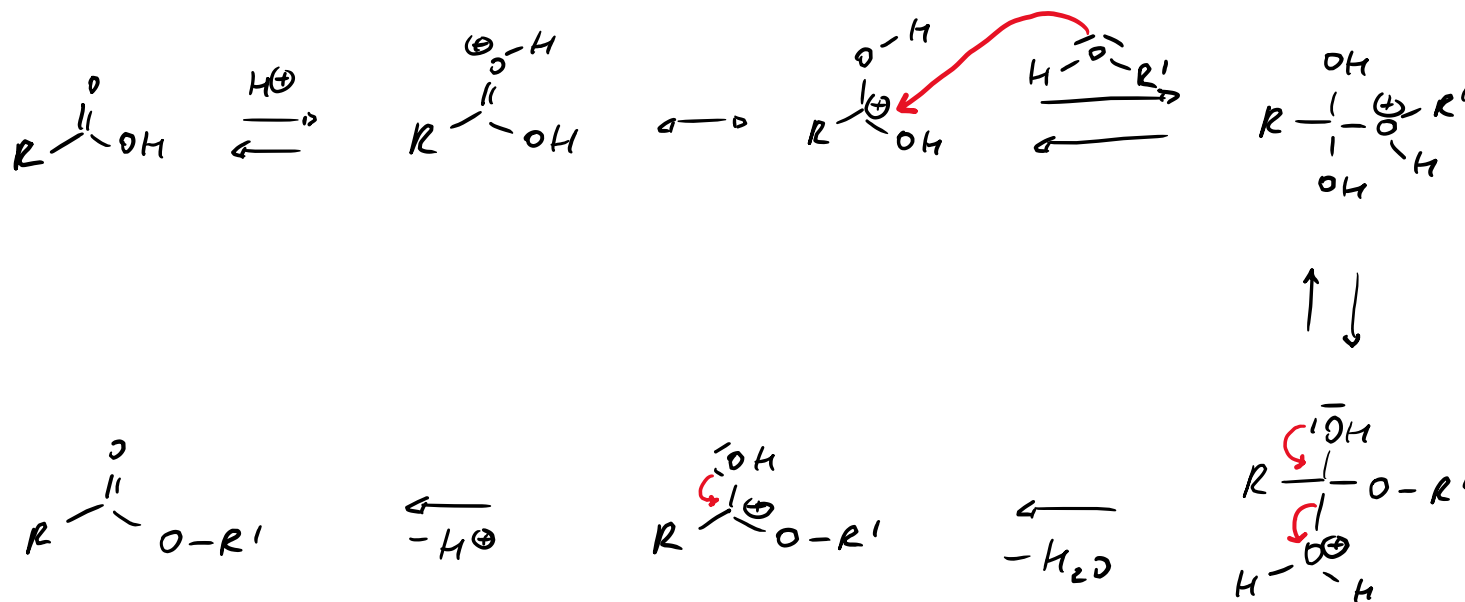
9. Einfache funktionelle Gruppen

9.7. Reaktivität

- unter sauren Bedingungen – Esterbildung:



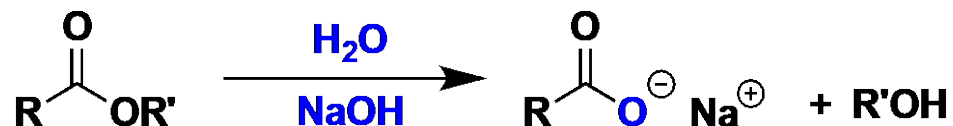
Mechanismus:



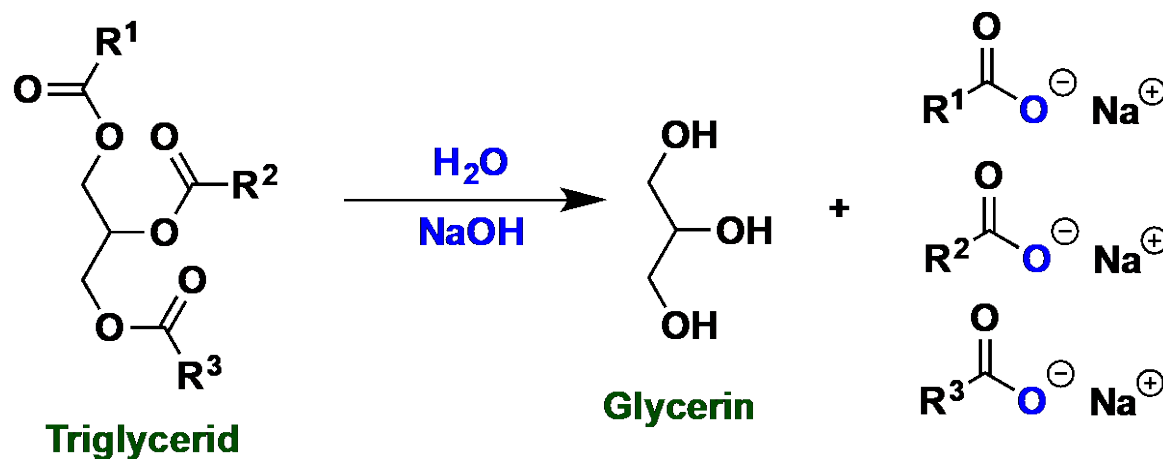


Carbonsäureester

- Basen-vermittelte Hydrolyse (Base = Hydroxid wird verbraucht) = Verseifung:



- Seifen aus Triglyceriden – Kernseife: Natriumsalze, Schmierseife: Kaliumsalze

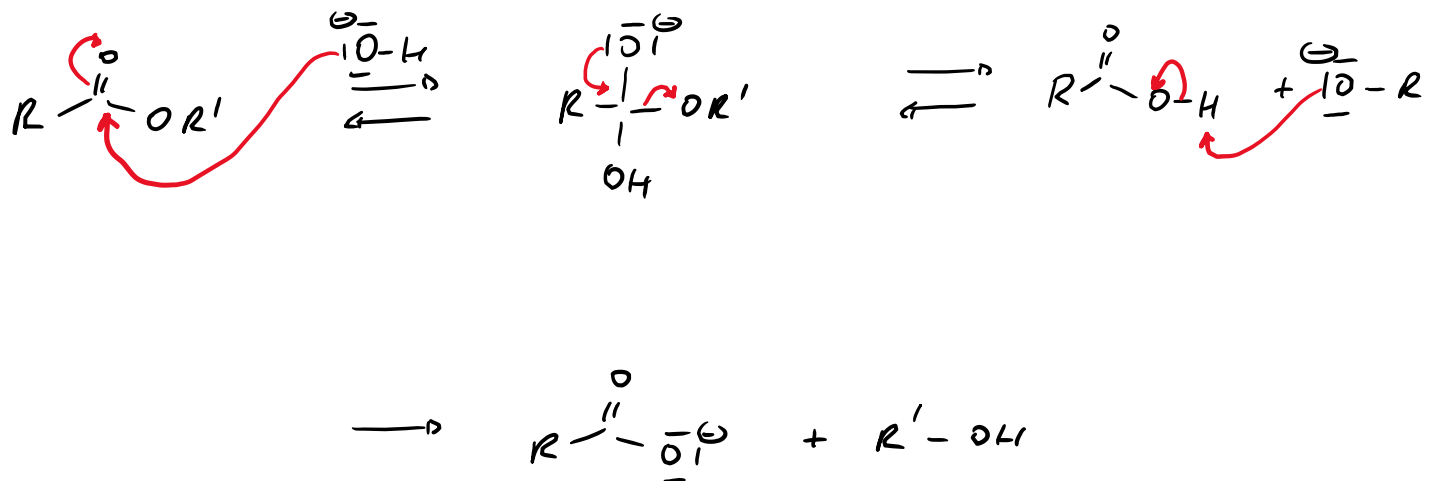




Carbonsäureester

- Basen-vermittelte Hydrolyse (Base = Hydroxid wird verbraucht) = Verseifung:

Mechanismus:

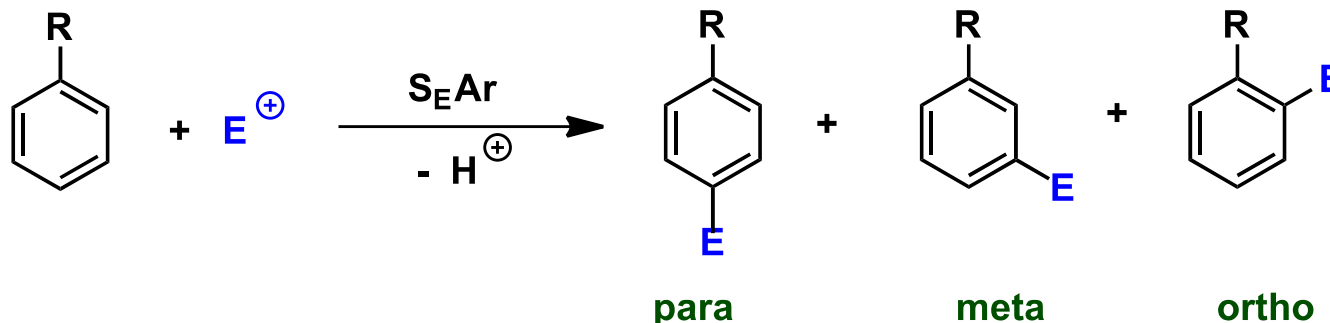




9. Einfache funktionelle Gruppen

9.8. Einfluss funktioneller Gruppen

- Bestes Beispiel: Einfluss auf die elektrophile aromatische Substitution:



elektronische Effekte: Einfluss auf **1. Reaktivität**
2. Regioselektivität

- Effekte der Substituenten:

a) Induktive: beruhen auf der unterschiedlichen Elektronegativität der an einer Bindung beteiligten Atome und wirken über das σ -Gerüst

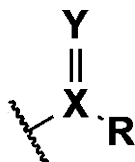
+I: Alkylreste

-I: O-, N-Substituenten, Halogenide

b) Mesomere: wirken über das π -System

+M: Reste mit freiem e⁻-Paar: OH, NH₂, Halogenid

-M:



Y elektronegativer

NO₂, Carbonyl



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.8. Einfluss funktioneller Gruppen

- Bestes Beispiel: Einfluss auf die elektrophile aromatische Substitution:



aktivierend

Desaktivierend

ortho-, para-

meta-



9. Einfache funktionelle Gruppen

9.8. Einfluss funktioneller Gruppen

- Bestes Beispiel: Einfluss auf die elektrophile aromatische Substitution:

