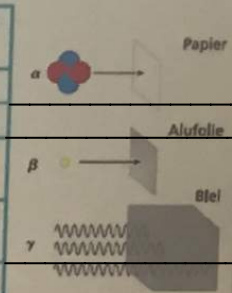


PSE: 1. Alkalimetalle & Wasserstoff 2. Erdalkalimetalle 3. Erdmetalle 4. Kohlenstoffgruppe
5. Stickstoffgruppe 6. Chalkogene 7. Halogene 8. Edelgase

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

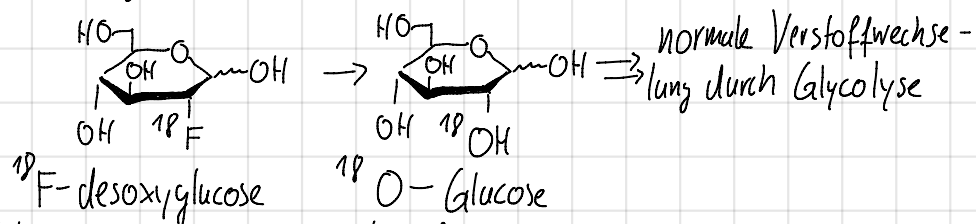
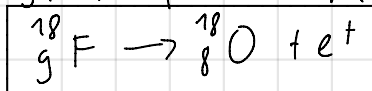
- Atom neutral ($n_p = n_e$); Ion geladen ($n_p \neq n_e$)
- Atomkern:
 - $d \approx 10^{-15} \text{ m}$ (1 femtometer) – positiv geladen – $n_n \geq n_p$
 - Protonen & Neutronen – Hauptanteil an Masse des Atoms
- Atomhülle
 - $d \approx 10^{-10} \text{ m}$ – Aufenthaltsort der e^- – negativ geladen
 - kein signifikanter Anteil an der Masse des Atoms
 - bestimmt chemische Eigenschaften des Atoms
- das Elementsymbol $\begin{matrix} A \rightarrow \text{Massenzahl } (n_p + n_n) \\ Z \rightarrow \text{Ordnungszahl } (n_p) \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} A \\ Z \end{matrix}} \right\} \text{wird direkt bestimmt durch } Z$
- Angabe relative Atommasse in u (atomare Masseneinheit)
- Masse $^{12}_6\text{C} = 12,000 \text{ u}$ nach Definition
 $^1_1\text{H} \approx 1 \text{ u}$; eigentlich $1,0078 \text{ u}$ (Differenz entspr. Massendefekt)
- die Stoffmenge n = Anzahl der Moleküle in einer bestimmten Portion
 $[n] = \text{mol} \leadsto 1 \text{ mol} = \text{Stoffportion in g, die } 6,022 \cdot 10^{23} \text{ Teilchen enthält}$
 $6,022 \cdot 10^{23} = \text{Avogadro-Zahl } N_A = \text{Anzahl der Atome in exakt } 12,000 \text{ g } ^{12}_6\text{C}$
 $= \frac{12,000 \text{ g}}{19,92 \cdot 10^{-24} \text{ g/Teilchen}} \text{ Masse eines } ^{12}_6\text{C-Atoms}$
- Isotope: Elemente mit gleichem Z aber unterschiedlichem A
 - unterschiedl. Namen nur für H-Isotope: ^1_1H Protium 99,99% $^2_1\text{H} (= \text{D})$ Deuterium 0,01% $^3_1\text{H} (= \text{T})$ Tritium Spuren
 - einige Isotope durch radioaktiven Zerfall medizinisch relevant, Ursache Radioaktivität: Verhältnis Protonen : Neutronen, alle Isotope d. schweren Elemente ab Po u. Tc sind radioaktiv
 - radioaktive Strahlung

Strahlung	Zerfallsvorgang	Veränderte Eigenschaften des neu entstandenen Kerns			Reichweite	
		Ordnungszahl	Massenzahl		Luft	Gewebe
α	Abspaltung von Heliumkernen $^4_2\text{He} = 2\ ^1_1\text{p} + 2\ ^1_0\text{n}$	-2	-4	α	cm	μm
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	cm-m	cm
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	km	–
γ	Abstrahlung von Energie (= Photonen)	± 0	± 0			

– $e^+ + e^- \rightarrow \gamma$ -Strahlung

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

~ $^{18}_9\text{F}$ ist β^+ -Strahler (Umwandlung Proton in Neutron + Positron e^+)



• Atomkern: Isotopenchemie, radioaktive Zerfallsprozesse, Kernfusion

Elektronenkülle: chemische Eigenschaften, chemische Bindung, Reaktivität

• Quantenmechanik - Schrödinger & Heisenberg (1920er)

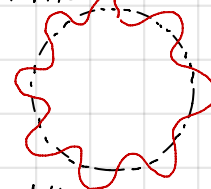
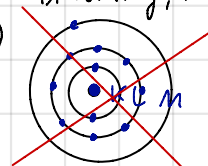
- Quantenzahlen

~ e^- haben Wellen- & Teilchencharakter

~ e^- auf diskreten Energieniveaus (gequantelt) Bohr'sches Atommodell

~ Quantenmechanik: e^- als Welle & Beschreibung dieser durch Schrödinger-Gl.

~ Aufenthaltswahrscheinlichkeiten = Orbitale



Elektron als stehende Welle

- Klassifizierung der Orbitale durch Quantenzahlen

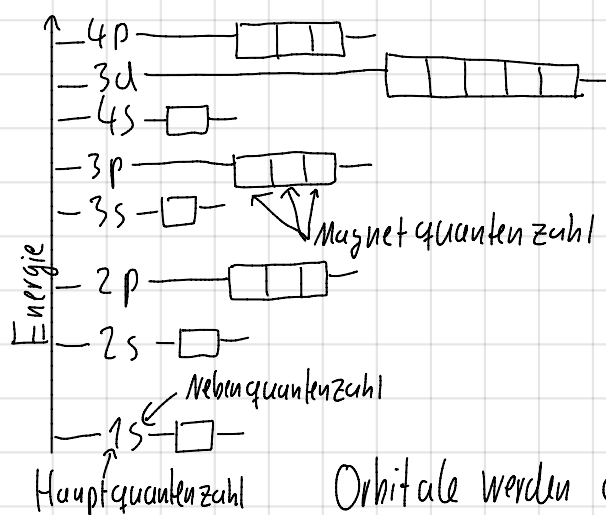
(1) Hauptquantenzahl n ($\hat{=}$ Schale K, L, M)

(2) Nebenquantenzahl l (räuml. Gestalt, s-, p-, d-Orbital), $l = (0, \dots, (n-1))$

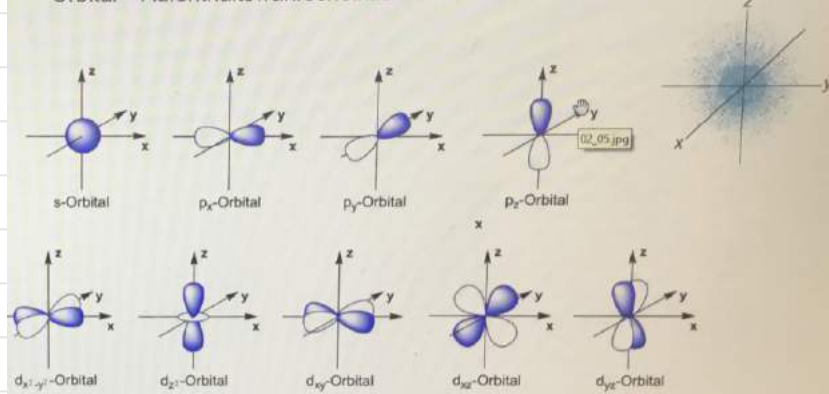
(3) Magnetquantenzahl m (Orientierung d. Orbitals im Raum, z.B. p_x, p_y, p_z), $m = (-l, \dots, +l)$

(4) Spinquantenzahl s (Spin des e^- + 1/2 oder - 1/2)

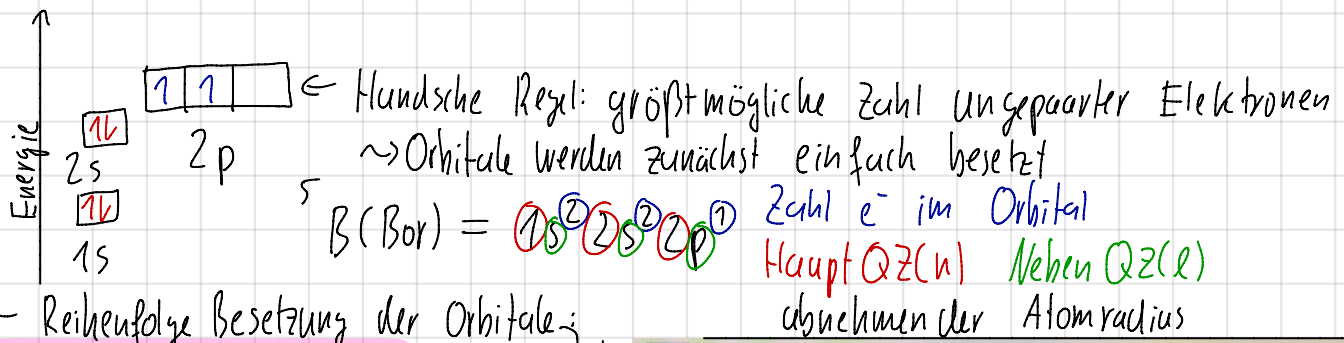
$\rightarrow l=0 \text{ bis } (n-1)$			$\rightarrow m = -l \text{ bis } +l$		
n	Mögliche Werte für l	Bezeichnung der Unterschale	Mögliche Werte von m	Anzahl Orbitale in Unterschale	Gesamtzahl Orbitale in Schale
1	0	1s	0	1	1
2	0	2s	0	1	4
	1	2p	1, 0, -1	3	
3	0	3s	0	1	9
	1	3p	1, 0, -1	3	
	2	3d	2, 1, 0, -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	9	



Orbital - Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons zu 95%

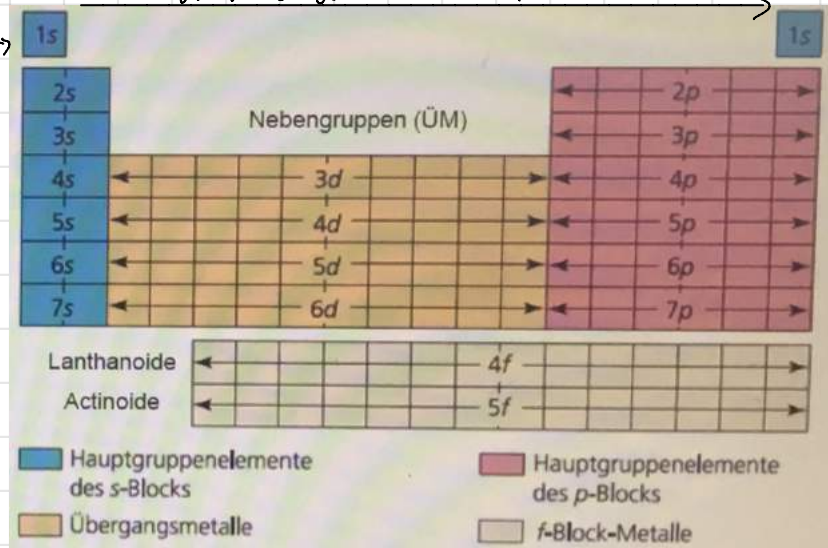


Orbitale werden entsprechend ihres Energiegehalts von unten nach oben besetzt.



- Reihenfolge Besetzung der Orbitale:
- biologisch essenzielle Elemente:
- Grundelemente: H, C, N, O
- Mengenelemente: Na, Mg, K, Ca, P, S, Cl
- Spurenelemente:
 V (Vanadium), Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn (Zink), Si, Se, I, F

zunehmender Atomradius

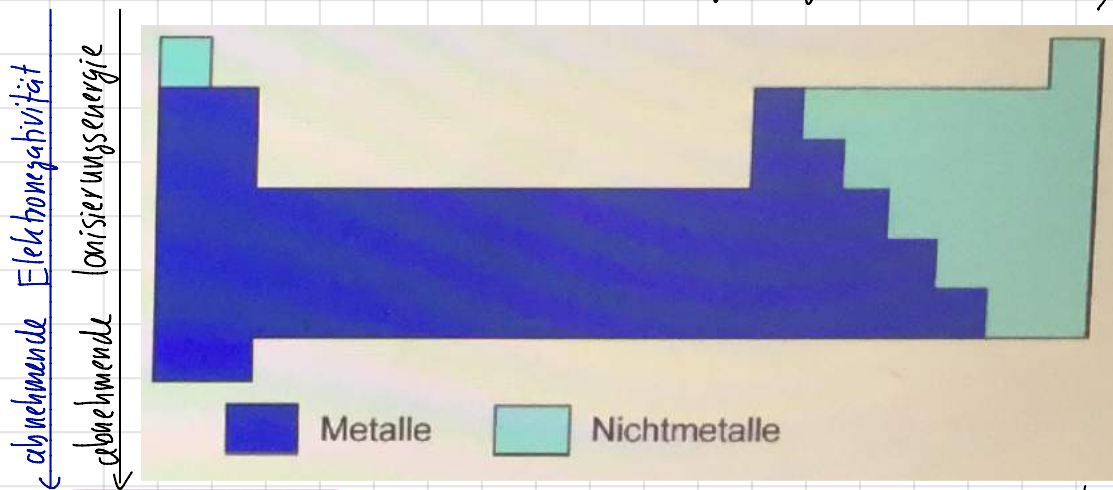


Aufbau des PSE - Trends

zu -

zunehmende Elektronegativität

zunehmende Ionisierungsenergie



Elektronegativität: empirischer Maß für das Bestreben eines Elements e^- an sich zu binden

- Anionen-Kationen: Anionen deutlich größerer $\varnothing$ als Element, Kationen deutlich kleiner
- Spektroskopie: elektromagn. Strahlung nach auf steigender Wellenlänge:

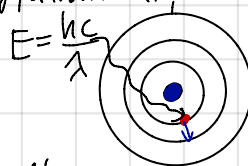
Gamma-, Röntgenstrahlung, ultraviolett, sichtbarer Bereich 400nm (blau) - 750nm (rot), Infrarot, Mikro-, Radiowellen

Absorption (Energieaufnahme)

Grundzustand

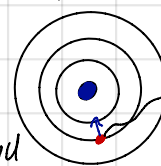
elektromagn. Str.

Absorption
Atom,
Molekül



Emission (E-abgabe)

angeregter Zustand



Absorptionsspektrum (Feststoffe), einzelne Linien bestimmter Wellenlängen fehlen im kontinuierlichen Spektrum

Emissionsspektrum (Fluoreszenz, Flammenfärbung)
 einzelne Linien bestimmter Wellenlängen

- Quantifizierung: Lambert-Beersches Gesetz: Grundlage für qualitative Analyse

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot d$$

$\uparrow$ Absorption $\uparrow$ einfallendes / ausfallendes Licht
 $\uparrow$ molarer Absorptionskoeff. (Wellenlängenabhängig)
 $\uparrow$ Schichtdicke $\uparrow$ Konzentration

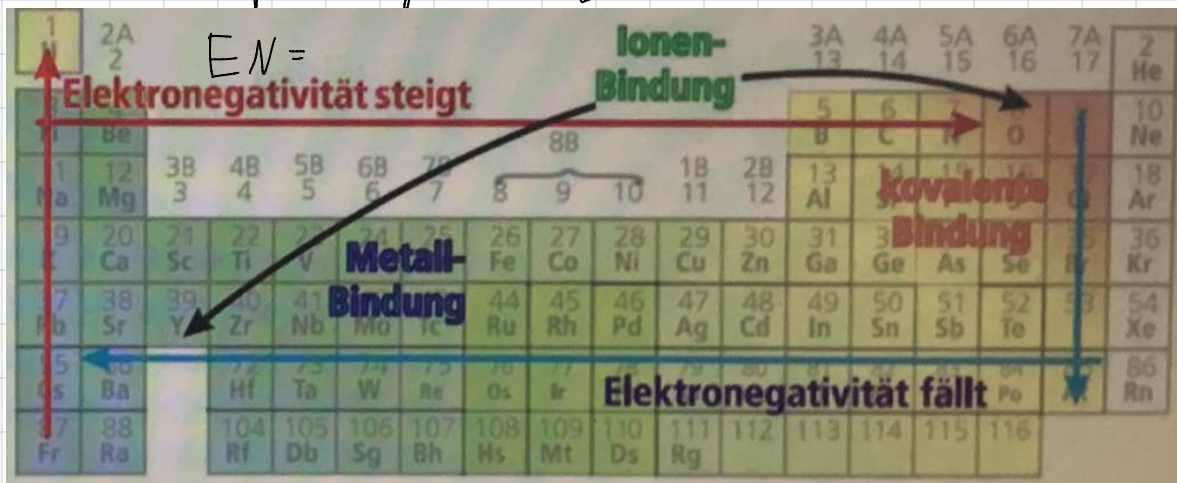
- Pulsoxymetrie $\rightarrow$ nicht invasive Messung der Sauerstoffsättigung im Blut

$\rightarrow$ Absorption Oxy- & Desoxyhämoglobin

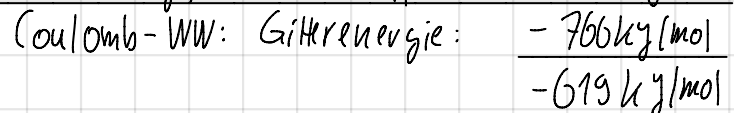
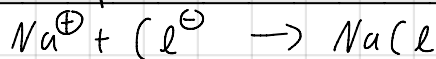
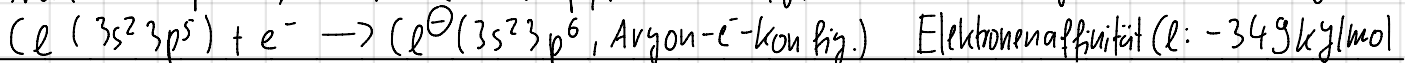
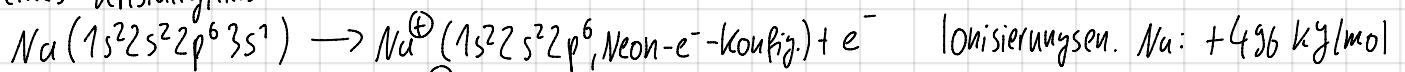
$$SpO_2 = \frac{HbO_2}{HbO_2 + Hb}$$

chemische Bindung

- die Oktettregel: alle Atome (außer Edelgasen) bestrebt durch Ausbildung einer chem. Bind. mit anderen Atomen formal über 8 (für H 2) Außenelektronen zu verfügen
 $\rightarrow$ gilt nur für Elemente der 1. & 2. Hauptgruppe, Aufweitung f. Nebengruppenelemente & Hauptgruppenelemente ab der 3. Periode möglich
 $\rightarrow$ Triebkraft: stabile Edelgaskonfig (8 Außenelektronen) $1s^2 \sim He$ $ns^2 np^6 \rightarrow$ ab Periode 2
- Moleküle: definierte Teilchen aus mind. 2 Atomen, durch chem. Bind. miteinander verknüpft
 $\rightarrow$ außer Edelgase alle Elemente nicht atomar sondern als Molekül



- die ionische Bindung: Reaktion unter e^- -Abgabe & e^- -Aufnahme mit Ausbildung eines Kristallgitters



- $\rightarrow$ Auflösung ionische Bindung: Überwindung d. Gitterenergie durch Wasser, Hydratisierung d. Anions/Kations durch anlagern d. positiv/negativ geladenen Seite des H_2O -Moleküls
- $\rightarrow$ Ausbildung v. Ionen nur zw. Metallen & Nichtmetallen möglich, Grund: hohes ΔEN
- $\rightarrow$ Eigenschaften von Salzen:

o hoher Schmelzpunkt (NaCl: $801^\circ C$) o hoher Siedepunkt (NaCl: $1465^\circ C$)

o nichtleitend im Kristall, leitend in der Schmelze

o hart & spröde wegen elektrost. Anziehung / Abstoßung zw. Ionen des Gitters

- $\rightarrow$ Nomenklatur kationen: Metalle: „-ion“, bei mehreren Kationen des Elements zusätzl. Angabe der Ladung in römischen Ziffern, z.B. Eisen(III)ion Fe^{3+}

Nichtmetalle: Name d. Stammsubstanz + „-iumion“: Ammoniumion: NH_4^+ ; Hydroniumion: H_3O^+

~ Nomenklatur Anionen:

einatomige & einfache zweiatomige „-id“: Cl^- : Chlorid; CN^- : Cyanid; OH^- : Hydroxid
 mehratomige Anionen d. Sauerstoffsäuren „-it“ (Sauerstoffärmer) oder „-at“ (Sauerstoffreicher)
 z.B. SO_3^{2-} : Sulfit; SO_4^{2-} : Sulfat

mehr als zwei Oxi-anionen ~ präfixe „Hypo-“ (weniger O_2 als -it), „Per“ (mehr O_2 als -at)
 z.B. ClO^- : Hypochlorit, ClO_2^- : Chlorit, ClO_3^- : Chlorat, ClO_4^- : Perchlorat
 zufügen von H^+ -Ionen ~ Vorsilbe „Hydrogen-“, z.B. PO_4^{3-} : Phosphat; $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ (Di-)Hydrogenphosphat

~ Nomenklatur Salze ~ zsm. gesetzt aus Name Kation ohne „-ion“ & Anion

NaCl : Natriumchlorid; CuBr_2 : Calciumbromid; FeCl_2 : Eisen(II)-chlorid; NH_4Cl : Ammoniumchlorid
 MgSO_4 : Magnesiumsulfat; NaHCO_3 : Natriumhydrogencarbonat

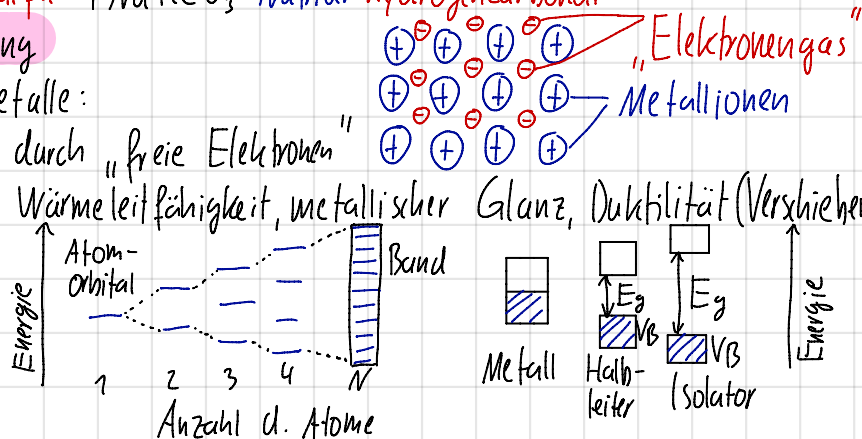
• die metallische Bindung

~ Eigenschaften der Metalle:

hohe elektr. Leitfähigkeit durch „freie Elektronen“

im Elektronengas, hohe Wärmeleitfähigkeit, metallischer Glanz, Duktilität (Verschieben Gitterebenen)

~ Orbitale überlappen
 => Bändermodell



Metalle: energiereichste e^- besetzen ein teilweise gefülltes Band, Halbleiter & Isolatoren haben eine Bandlücke, die das vollständig gefüllte & das leere Band trennt & durch Symbol E_g dargestellt wird

~ Metalleinklassung nach: 1. Dichte: Leichtmetalle ($\rho < 4,5 \text{ g/cm}^3$, Na, Mg); Schwerm. ($\rho > 4,5 \text{ g/cm}^3$, Cr, Fe, Au)
 2. Schmelztemp.: niedrig ($< 600^\circ\text{C}$, Sn, Cd), mittel ($600 - 1000^\circ\text{C}$, Al); hoch schmelzend ($> 1700^\circ\text{C}$, Mn, Fe)
 3. Oxidierbarkeit: unedel (leichte e^- -Abgabe, bilden leicht Oxide, Na, Mg)

edel (schwere e^- -Abgabe, bilden schwer Oxide, Cu, Ag, Au, Pb)

~ Metalle bestehen aus einer Atomsorte, Legierungen sind homogene Gemische mehrerer Metalle

• die kovalente Bindung $\text{H}^\bullet + \bullet\text{H} \rightarrow \text{H}:\text{H} \rightarrow \text{H}-\text{H} = \text{H}_2$

~ Lewis-Schreibweise: Atome können sich einzelne Valenze- durch Ausbildung einer chem. Bind. teilen, Triebkraft: Edelgaskonfig. $|\underline{\text{Cl}}\cdot + \cdot\underline{\text{Cl}}| \rightarrow |\underline{\text{Cl}} - \underline{\text{Cl}}| = \text{Cl}_2$

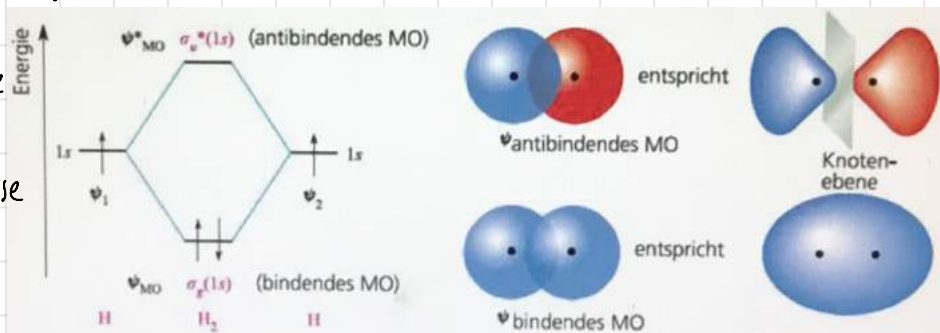
~ polare Atombindung: großes ΔEN zw. Bindungspartnern, unsymm. e. Ladungsverteilung des bindenden Elektronenpaares, z.B. HCl : $EN_{\text{H}}: 2,2$, $EN_{\text{Cl}}: 3,0$: $\delta^+\text{H} \blacktriangleleft \text{Cl} \delta^-$
 Halogensäuren, abnehmende EN d. Halogens => abnehmende Partialladung: HF , HCl , HBr , HI

Ionenbindung $\oplus \quad \ominus$: Verpolte IB $\oplus \quad \ominus$: polarisierte kovalente B. $\delta^+ \quad \delta^-$: unpolare koval. B.

Kation Anion:

~ MO-Theorie: Beschreibung Bindungsverhältnisse in Molekülen, Molekülorbitale (MOs) = Linearkombination von Atomorbitalen (AOs)

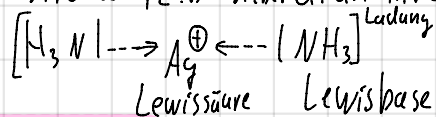
O_2 : Rotationsachse bezügl. Bindungsachse
 H_2 : Rotationsachse
 H_2 : Ebene Knotenflächen entlang Bindungsachse
 H_2 : Knotenebene
 H_2 : π -Orbital



- die koordinative (dative) Bindung

→ ein Bindungspartner bringt beide e^- in die chemische Bindung

→ Lewis-Base (LB): Elektronendonator; Lewis-Säure: Elektronenakzeptor, Formalladungen an beteiligten Atomen, z.B.: Silberdiamminkomplex

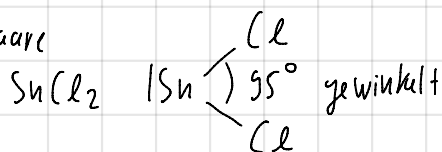
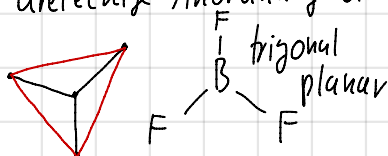
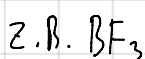


- Molekülstrukturen: VSEPR (valence shell electron pair repulsion) - Theorie

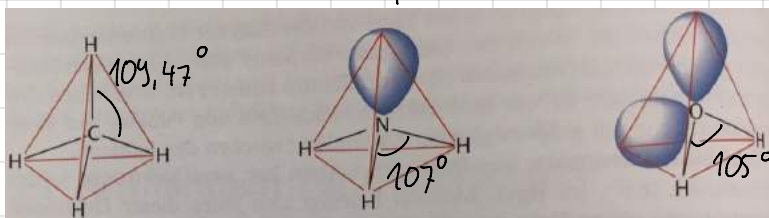
→ 2 e^- -Paare: Molekül linear, wenn keine einsamen e^- -Paare am Zentralatom



→ 3 e^- -Paare: dreieckige Anordnung d. e^- -Paare



→ 4 e^- -Paare: tetraedisch, Tetraederwinkel $109,47^\circ$

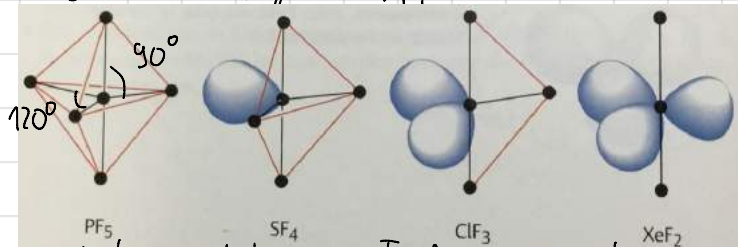


tetraedisch

trigonal - pyramidal

gewinkelt

→ 5 e^- -Paare: trigonal - bipyramidal



trigonal bipyramidal

T-förmig

linear

→ 6 e^- -Paare: oktaedrisch



Oktaeder

Quadratische Pyramide

Quadrat

quadratisch planar

→ Verschiedene Atome beteiligt → elektronegativeres stößt anderes stärker ab

- Aggregatzustände

chemische Bindung (kovalent, ionisch, metallisch) → intramolekulare Wechselwirkungen

Aggregatzustände (fest (s), flüssig (fl) o. gasförmig (g)) → intermolekulare WW

- Verhältnis E_{kin} (ungerichtete therm. Bew.) & zu molekularen Kräften E_{inter} ist entscheidend für Aggregatzustand

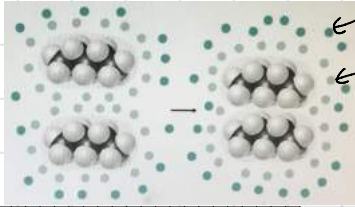
$E_{kin} \gg E_{inter}$ → gasförmig; $E_{kin} \approx E_{inter}$ → flüssig; $E_{kin} \ll E_{inter}$ → fest

- Zwischenmolekulare WWen: → elektrost. WWen (Dipol-Dipol o. Ionen-Dipol)

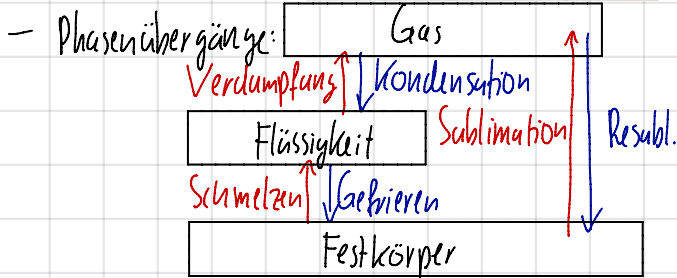
→ Wasserstoffbrückenbindungen (spezielle Dipol-Dipol WW) → hydrophobe Wechselwirkungen

→ Van-der-Waals-WWen (Dipol-Dipol oder Ionen-Dipol)

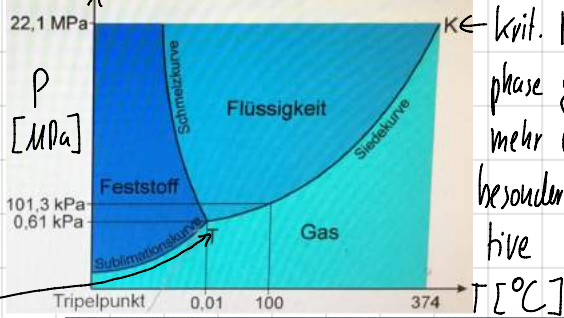
- Wasserstoff (H-)Brücke = spezielle Dipol-Dipol WW
 ~ H-Br. häufig, wenn H an elektronegatives Element gebunden ist (N, O, F, S)
 ~ großer Einfluss auf physikal. Eig. (Schmelzpkt., Siedepkt.), Struktur Eis ~ H-Br.-Netzwerk
 ~ Dichteanomalie d. Wassers, Dichte bei 4°C
- Van-der-Waals-WWen
 ~ Ladungsfluktuationen in der Elektronenhülle unpolarer Moleküle führen zu induziertem Dipol
 ~ V-d-W-WWen typisch für langkettige Kohlenwasserstoffe, stärker bei größeren Molekülen
 ~ verzweigtere Moleküle ~ kleinere Oberfläche ~ weniger V-d-W-WWen ~ abh. v. Molekülstruktur
- hydrophobe WWen



← H₂O-Moleküle im Lsgsinneren ~ günstig
 ← H₂O-Moleküle an der Grenzfläche ~ ungünstig



Phasendiagramm d. Wassers



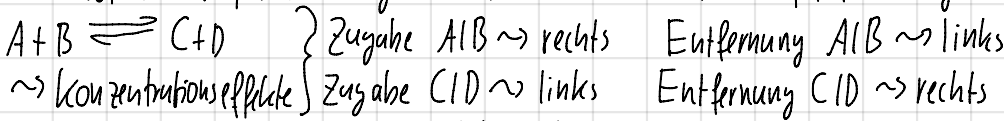
← krit. Pkt. ~ Flüss. & Gasphase gleiche Dichte & nicht mehr unterscheidbar
 besonders: Schmelzkurve negative Steigung

T: Tripelpkt.: alle drei Phasen gleichzeitig im Ggw.

- Phasendiagramm CO₂: sublimiert bei Normaldruck
- heterogene Stoffmischungen = Dispersion, Grenzfall kolloidale Lsg.en (dispergierte Teilchen 3-200 nm)

das chemische Ggw.

- Prinzip des kleinsten Zwangs (Le Chatelier): bei Störung eines chem. Ggw.s durch Änderung T, p, Konz. verschiebt sich Ggw. entgegen dieser Störung
 ~ endotherme R., T ↑ => Ggw. zu Produkten ~ exoth. R., T ↑ => Ggw. zu Edukten



~ Änderung Druck p & Volumen V nur bei Änderung der Anzahl an Gasteilchen relevant

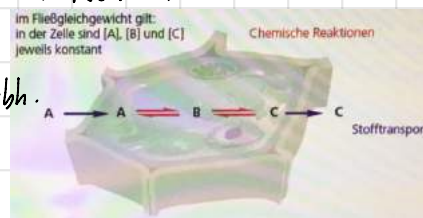
- Fließbgw.: kein thermodyn. sondern Fließbgw., Zelle = offenes System, Fl.ggw. $\Leftrightarrow$ A genau so schnell zu-, wie C abgeführt, Stationärkonz. v. B von Stofftransportgeschw. A & C abh.

heterogene Phasengleichgewichte

- Verhalten von Stoffen in Mehrphasengemischen

~ Verteilungsgleichgewicht = dynamisches Ggw. ~ der makroskopische Zustand d. Systems ändert sich nicht, alle mikroskopischen Prozesse kompensieren sich in der Summe

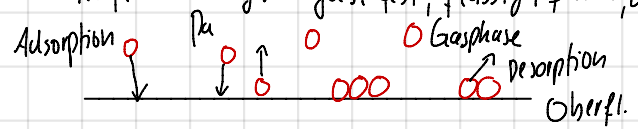
- Gleichgewichtskonstante $K(T) = \frac{\text{Teilchenkonz. in Phase 1}}{\text{Teilchenkonz. in Phase 2}} = \text{konstant}$



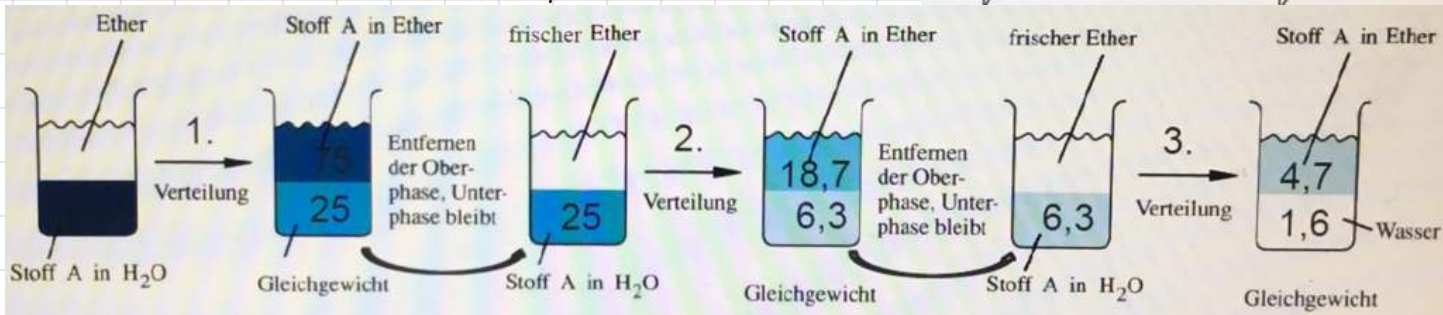
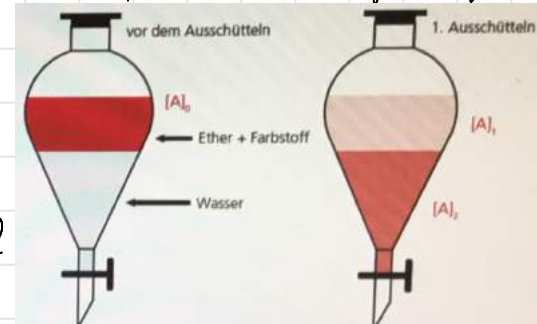
- Löslichkeit von Gasen in Flüss.: Henry-Dalton-Gesetz: $k = \frac{\text{Partialdruck Gas } p_A}{\text{Konzentration A in Flüss.}} \Rightarrow p_A = k \cdot [A]$
 k = Henry-Konstante, Temperaturabhängig

~ Taucherkrankheit: erhöhte N₂-Löslichkeit im Blut ~ 10m Tiefe ca. 1 bar Druckunterschied ~ bei zu schnellem Auftauchen Bläschenbildung in Gefäßen ~ Gefäßschäden & Embolien

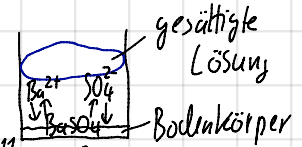
- Absorption: im Phaseninneren, z.B. Lösen eines Stoffes in flüssiger Phase
Adsorption an Oberflächen (WW eines Stoffes mit fester Oberfläche: Ggw. gasl fest, flüssig / fest), abh. von
 ~ Konz. oder Partialdruck d. Stoffes A
 ~ WW v. A mit Oberfl. ~ Oberfl. d. Adsorptionsmittels
 ~ Anwendung in der Stofftrennung (Chromatographie), feste Phase = Zellulose, HPLC - Hochleistungsflüssigkeitschromatographie



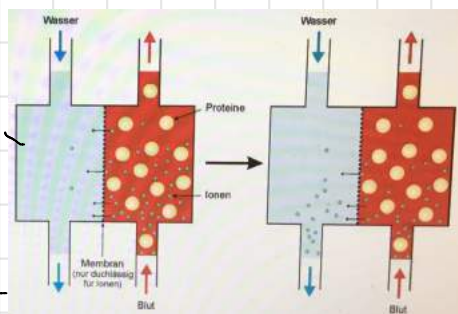
- Verteilungsgleichgewichte flüssig/flüssig, Anwendungen: Stoffreinigung, BBB
 Nernst'sches Ver- $k = \frac{[A]_{p_1}}{[A]_{p_2}}$ p : Phasen, k : Verteilungskoeffizient
 teilungsgesetz $[A]$: Konz. von A in mol/l
 bei $T = \text{konst.}$ ist das Verhältnis der Konzentration eines Stoffes zw. 2
 Phasen (nicht mischbaren Lösemitteln) konstant, z.B. $k = 3:1$



- ~ nach 3 mal extrahieren (jeweils gleichen V wie H₂O) 98,4% in Etherphase, nur noch 1,6% in H₂O
- analog für Gase: Henry-Dalton-Gesetz: bei geg. Temp. ist Verhältnis der Konz. eines Gases in einer Flüss. zum Partialdruck des Gases über der Flüssigkeit konstant; z.B.: Atmung: Partialdruck v. O₂ wichtig
- häufig relevante Verteilung zw. wässriger & lipophiler Phase, Maß für Lipophilie eines Stoffes ist der Verteilungskoeff. ($\lg(K_{OCH/H_2O})$); $k = \frac{[A]_{\text{Octanol}}}{[A]_{\text{Wasser}}}$ ~ je größer $\lg P$, umso lipophiler ist ein Stoff
- Stofftrennung: Destillation, Voraussetzung: Stoffgemisch A & B mit unterschiedl. Siedepunkten der Reinstoffe
 ~ Phasenübergang flüssig-gasförmig ~ der leichter flüchtige Stoff reichert sich im Destillat an
 ~ Vakuumdestillation: Dest. unter vermindertem Druck
- Stofftrennung: Sublimation, wie Dest., nur mit Phasenübergang fest-gasförmig, Durchführung im Vakuum
- Gefriertraktion: Sublimation von H₂O, Verdampfungsenthalpie hält Wasser in der festen Phase, schwerflüchtige Substanzen bleiben als Pulver im Kolben zurück, schonende Methode zur Trennung thermolabiler Verbindungen
- Lösung von Salzen (fest-flüssig-Verteilungsggw.) ~ Salze dissoziieren in Wasser zu hydratisierten Ionen
 ~ Grund für Lösl.: Ionen-Dipol-WW ~ Solvation: Umhüllung Molekül/Ion durch (sg.)mittelmoleküle
 ~ Hydratisierungsenergie vs. Gitterenergie des Kristalls, z.B. $\text{NaCl(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
 ~ $L_p = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$, $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$
 ~ Bestimmung der gelösten Stoffmengenkonzentration an Ba^{2+} -Kationen möglich
 ~ z.B. 10 ml LiF: 2 mol/l ~ $c_{\text{F}^-} = 1 \text{ mol/l}$ Fällung bei Mischung?
 10 ml CaO: 0,01 mol/l ~ $c_{\text{Ca}^{2+}} = 0,005 \text{ mol/l}$; $L_{p\text{CaF}_2} = 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3/\text{l}^3$
 $L_p = [\text{F}^-]^2 [\text{Ca}^{2+}] = \dots < L_{p\text{CaF}_2}$ ~ keine Fällung
 ~ schwerlös. Salze in Medizin: Knochen/Zähne: Hydroxylapatit: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$
 Nierensteine: Calciumoxalat Fluorapatit: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$
- Diffusion entlang Konzentrationsgradienten: passive Diff., Wanderung Moleküle hohe zu niedrige Konzentration, Ausbildung aktiver Konz.gradienten: Energie & semipermeable Membranen notw.



- Verteilungsggw. in Gegenwart von Membranen ① Dialyse physiologische Elektrolytlösung
 ~ in homogenen Lösungen: passive Diffusion entlang Konz.-gradienten



- ~ Diff. durch semipermeable Membran = Dialyse
- ~ Blutreinigung = Trennung hochmolekularer Blutkomponenten (Proteine) und unerwünschten Stoffwechselprodukten (z.B. Harnstoff)

② Osmose: Membran ausschließlich für Lösemittel (z.B. H_2O) durchlässig

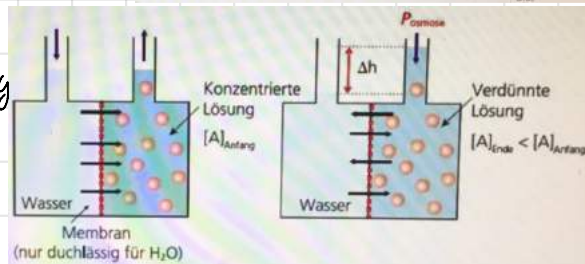
- ~ Wanderung Lösemittelmoleküle von reiner Phase zu konzentrierter Lsg.

- ~ Konzentrationsgradient vs. hydrostatischem Druck

- ~ im GlW herrschender Druck: osmotischer Druck

- ~ Van't Hoff'sches Gesetz: $\pi_{os} = [A] \cdot R \cdot T$ nur Anzahl Teilchen zählt, nicht deren chemische Natur

- ~ Bsp. Erythrozyt: hypotone Lsg.: $\pi_{os, Lsg.}$ niedrig ~ nimmt Wasser auf, isotonische Lsg.: normale Form
 hypertone Lsg.: $\pi_{os, Lsg.}$ hoch ~ Wasserabgabe (Stechapfel-Form)

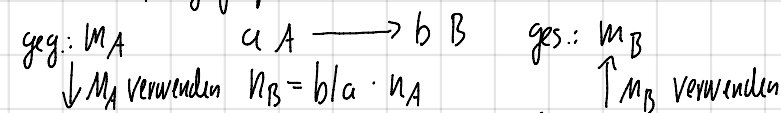


chemische Reaktionen

- $n A + n B$ (Edukte/Reaktanten) $\rightarrow n C + n D$ (Produkte) n : stöchiometrische Faktoren

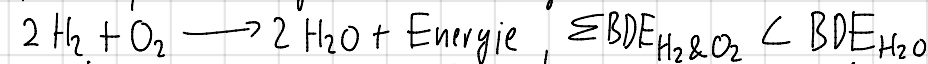
- ~ n bestimmt Anzahl beteiligter Moleküle ~ Stoffmenge n in Mol ~ Massen m in g ($m = n \cdot M$)

- ~ Erhaltungsgrößen bei chem. Reaktionen: Zahl der Atome, Masse, Ladung



n_A Koeff. v. A & B aus ausgeglichener Gl. n_B

- Thermodynamik: energetische Betrachtungen chemischer Reaktionen



- ~ chem. Binden im Wasser enthalten weniger Energie als chem. Binden im H_2 & O_2

- Thermodynamik (TD) einer Reaktion beschreibt Änderung der Energiezustände d. Moleküle während der Reaktion

- Kinetik einer Reaktion beschreibt Geschw. mit der sich Konz. der Edukte & Produkte ändert, also mit welchem Tempo Ggw. erreicht wird

- 1. HS d. TD: Energie kann weder erschaffen, noch vernichtet werden

Erscheinungsformen Energie: E in chem. Binden (chem. E), therm. E (Wärme), Elektromagn. Strahlung, Elektr. E (Redox-Reaktionen), mech. Energie (E_{kin} & E_{pot})

$[E] = \text{Joule (J)}$; $1 J = 0,24 cal$; $1 cal = 4,19 J$; $1 J = 1 Nm = 1 Ws$

- Offenes System: Energie & Stoffaustausch mit Umgebung

geschl. Sys.: Energieaustausch mit Umgebung

abgeschl. Sys.: Kein E- & Materieaustausch mit Umgebung

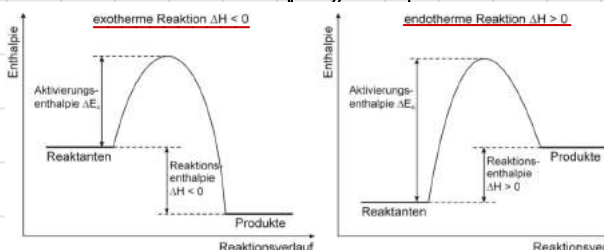


- Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^\circ$: entspricht Reaktionsenthalpie, die bei Bildung 1 Mol einer chem. Verb. aus Elementen in ihrer stabilsten Modifikation unter Standardbedingungen frei wird

- $\Delta_f H^\circ$ von Elementen in ihrer stabilsten Modifikation = 0

- Grund für freiwilliges Ablaufen endothermer Prozesse wie endotherm. Lösen von Salzen, Verdampfung von H_2O

~ Entropie S



- S = Maß f. Unordnung eines Zustandes $\rightarrow$ 2. Triebkraft einer Reaktion (nehen $\Delta H < 0$) ist zu-
nahme der Unordnung des Systems $\rightarrow \Delta S > / < 0 \Rightarrow$ Unordnung nimmt zu/ab $\Rightarrow$ günstig/ungünstig
- 2. HS der TD: bei Prozess in abgeschlossenen System muss sich Reaktionsentropie erhöhen o. konst. bleiben $\Delta S \geq 0$
 $\Delta S = 0$: reversibler Prozess; $\Delta S > 0$: irreversibler Prozess
- 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 (aufgenommen/abgegebene Wärmemenge)
- $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$; $k > 1$: Ggw. rechts, $k = 1$: Ggw. in
der Mitte, $k < 1$: Ggw. liegt links

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

Redox-Reaktionen

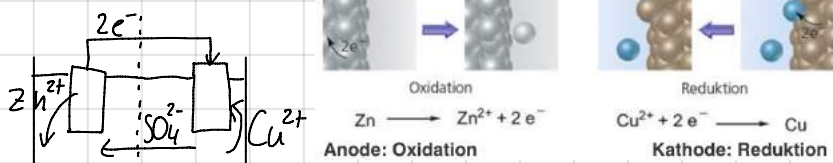
- Oxidation: e^- -Abgabe; Reduktion: e^- -Aufnahme
Oxidationsmittel: wird reduziert, nimmt e^- auf; Reduktionsmittel: wird oxidiert, gibt e^- ab

- freiwillig: elektrochem.

Zelle, z.B. Batterie,
unedlere Metalle

werden oxidiert

- z.B. Daniell-Element



$\rightarrow$ Elektromotorische Kraft $EMK = 0,35V - (-0,076V) = 1,11V$ - Standard-Wasserstoff-Elektrode $\rightarrow$ Cu-Kathode wird dicker, Zn-Anode zerfressen

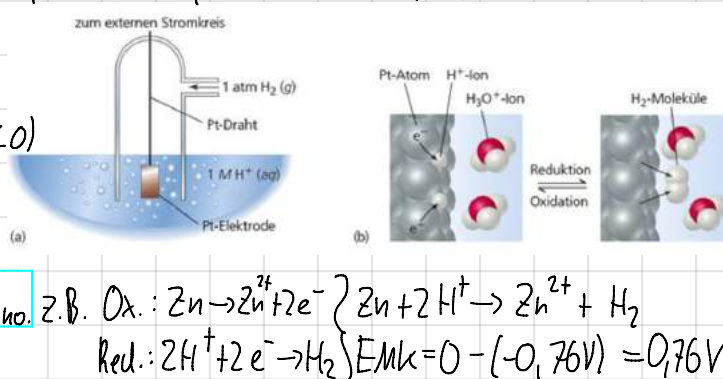
- F: stärkstes Ox.mittel

Li: stärkstes Red.mittel

- unedle Metalle ($\Delta E^\circ < 0$)

lösen sich in Säure
unter Bildung v. H_2

$EMK = E_{kath.} - E_{ano.}$



- unedle Metalle reagieren mit HCl, edle Metalle reagieren nicht mit HCl

- nicht rostendes Eisen: hoher Cr-Anteil $\rightarrow$ Bildung Chromoxidschicht (CrO_4), Passivierung durch Zink (Opferanode)

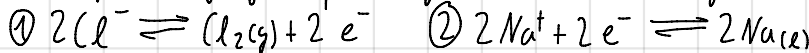
- Zahn: Amalgamfüllung (Metalle im Amalgam: Sn, Cu, Ag, Hg) $\left\{ \begin{array}{l} Sn + 2e^- \rightleftharpoons Sn \quad E^\circ = -0,14V \\ Hg + 2e^- \rightleftharpoons Hg \quad E^\circ = +0,84V \end{array} \right.$
bei Nachbarschaft zu Au-Füllung $\rightarrow$ Lokalelement

- Daniell-Element nur 0,1 M Zn^{2+} : Nernst: $E = E_0 + \frac{R \cdot T}{z} \lg \frac{[Ox. Form]}{[red. Form]}$ z: Anzahl übertragene e^-
 $R \cdot T \approx 0,06V$

$\rightarrow E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V + 0,06V/2 \cdot \lg [0,1 mol/L] / [1 mol/L] = -0,79V \rightarrow EMK = 0,35V - (-0,79V) = 1,14V$

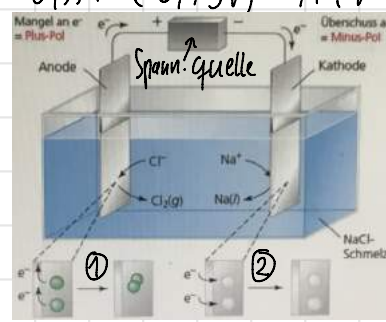
- elektrochem. Messung des pH-Werts $\rightarrow$ Glaselektrode

- von außen angelegte Spannung bewirkt Umkehrung der Redoxreaktion



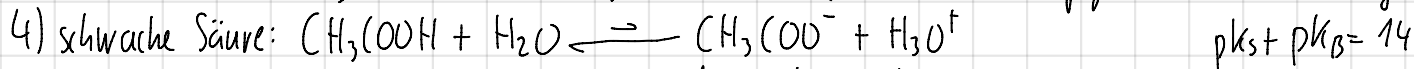
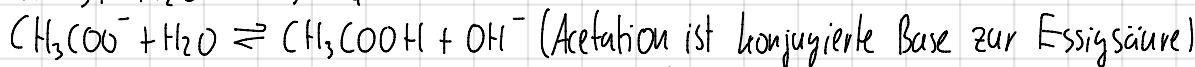
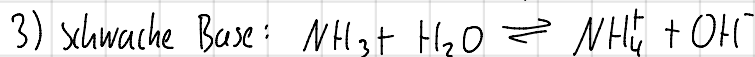
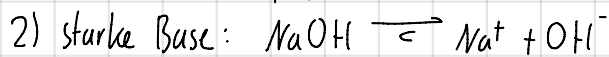
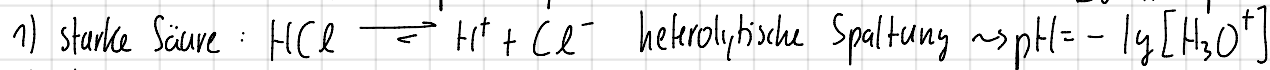
Übertragenes Teilchen	Säure/Base	Redox
Donor	Proton	Elektron
Akzeptor	Säure	Reduktionsmittel
	Base	Oxidationsmittel
Angabe der Stärke	Relativ zu den Säure-Base-Eigenschaften des Wassers	Relativ zu den Redox-eigenschaften von Wasserstoff
Donor-/Akzeptorstärke eines Stoffes (unter Standardbedingungen)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

Red	Ox	+ z e ⁻	E° in V
Li(s)	Li ⁺ (aq)	+ 1 e ⁻	-3,04
Na(s)	Na ⁺ (aq)	+ 1 e ⁻	-2,71
Al(s)	Al ³⁺ (aq)	+ 3 e ⁻	-1,66
Zn(s)	Zn ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,76
S ²⁻ (aq)	S(s)	+ 2 e ⁻	-0,51
Fe(s)	Fe ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,41
Ni(s)	Ni ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,23
Pb(s)	Pb ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	-0,13
H₂(g) + 2H₂O(l)	2H₃O⁺(aq)	+ 2 e⁻	0
Cu(s)	Cu ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	+0,35
4 OH ⁻ (aq)	O ₂ (g) + 2 H ₂ O(l)	+ 4 e ⁻	+0,40
2 I ⁻ (aq)	I ₂ (s)	+ 2 e ⁻	+0,54
Ag(s)	Ag ⁺ (aq)	+ 1 e ⁻	+0,80
Hg(l)	Hg ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	+0,85
2 Br ⁻ (aq)	Br ₂ (l)	+ 2 e ⁻	+1,07
Pt(s)	Pt ²⁺ (aq)	+ 2 e ⁻	+1,2
6 H ₂ O(l)	O ₂ (g) + 4 H ₃ O ⁺ (aq)	+ 4 e ⁻	+1,23
2 Cl ⁻ (aq)	Cl ₂ (g)	+ 2 e ⁻	+1,36
Au(s)	Au ³⁺ (aq)	+ 3 e ⁻	+1,41
2 F ⁻ (aq)	F ₂ (g)	+ 2 e ⁻	+2,87



Säure - Base - Ggw.reaktionen

- Säure $\rightarrow$ Brønsted $\sim$ Protonendonator $\searrow$ Lewis $\sim$ Elektronenpaarakzeptor (hat e^- -Lücke)
- Base $\rightarrow$ Brønsted $\sim$ Protonenakzeptor $\searrow$ Lewis $\sim$ Elektronenpaardonor



$$K = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]} \sim K_s = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \sim K_B = \frac{[H_2O]}{[H_3O^+]} \sim pH = \frac{1}{2}(pK_s - \lg C_0)$$

Acetat-Ion Hydroniumion

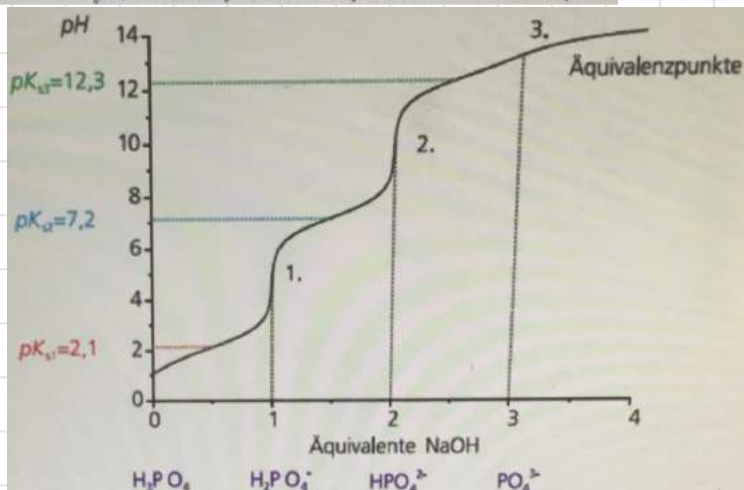
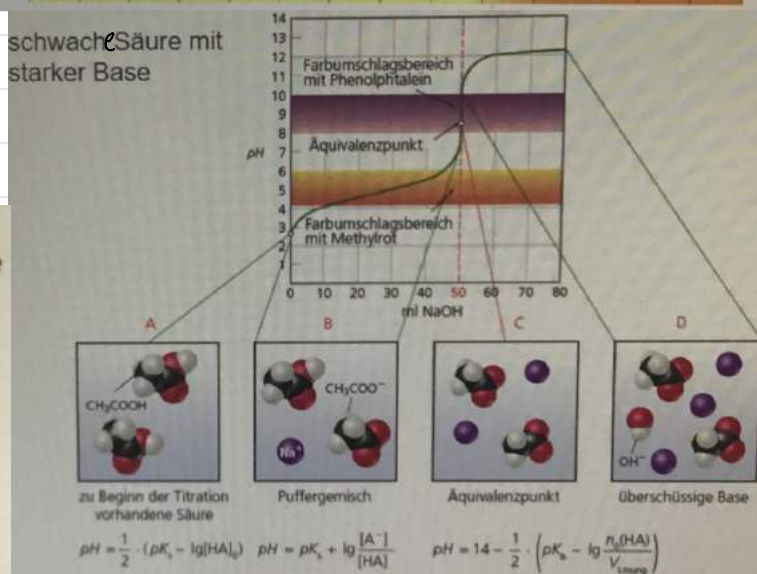
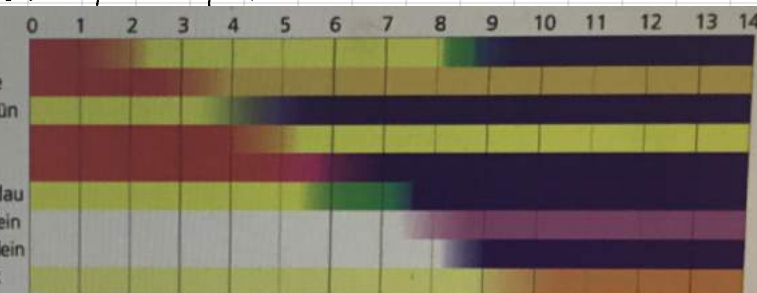
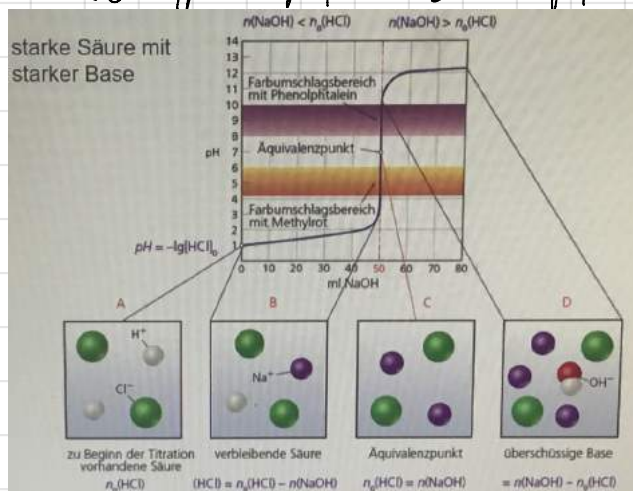
- Ampholyt: Teilchen, das sowohl als Säure als auch als Base reagieren kann, Bsp.: Autoprotolyse-gleichgewicht des Wassers: $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$; $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ mol/l} \sim pH + pOH = 14$
 K_w : Ionenprodukt des Wassers

- starke Säuren: HCl, HBr, HI, HNO_3 (Salpetersäure), H_2SO_4

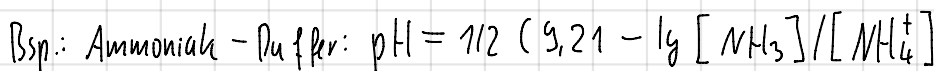
starke Basen: Hydroxide der Alkali- & Erdalkalimetallkationen

(mittelschwache Säuren: H_3CCOOH, H_3PO_4, HF ; schwache Basen: Ammoniak NH_3)

- $HClO$: hypochlorige; $HClO_2$: chlorige; $HClO_3$: Chlorsäure; $HClO_4$: Perchlorsäure

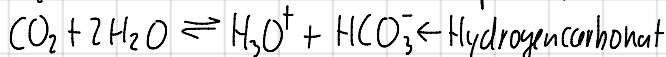
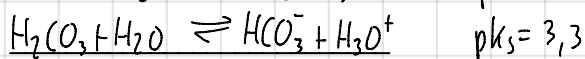
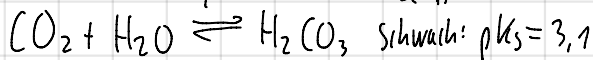


- Henderson Hasselbalch-Gleichung: $pH = \frac{1}{2}(pK_s - \lg \frac{[Konj. Base]}{[Säure]})$



- Kohlensäure - Puffer

~ 99,8% des gelösten CO_2 liegt nicht als H_2CO_3 vor, sondern als hydratisiertes $\text{CO}_{2(aq)}$



~ Puffergleichung: $\text{pH} = 6,4 + \lg [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2]$

für Blut: $7,4 = 6,4 + \lg(10/1)$ für 25°C

$7,4 = 6,1 + \lg(20/1)$ für 37°C

• **Komplexverbindungen**, z.B. Kupfer-II-tetraamin-Komplex

- Komplex: Veränderung Farbe, Redox-Eigenschaften, Löslichkeit

- z.B. Hämoglobin, Platin Komplexe in der Krebstherapie, Vitamin B_{12}

• **Einführung in die organische Chemie**

- Organische Chemie = Chemie der Kohlenstoffverbindungen

- Wöhler'sche Harnstoffsynthese $\text{NH}_4^+ \text{OCN}^- \xrightarrow{\Delta T} \text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ Harnstoff
Ammoniumcyanat

- typische organische Verbindungen: Zucker, Fette, Aminosäuren, RNA/DNA, Arzneistoffe, Drogen, Polymere (z.B. Polyester)

- Bindungsverhältnisse im Kohlenstoff

~ stabile Verbindungen: C bildet vier kovalente Bindungen aus, einfaches organisches Molekül

~ Methan ist Tetraeder, Tetraederwinkel: $109,5^\circ$, Bindungslänge C-H-Einfachbindung ~ 109 pm

sp^3 -Hybridisierung: 4 Bindungspartner, 4 Einfachbindungen, tetraedrische Geometrie ~ Methan 120°

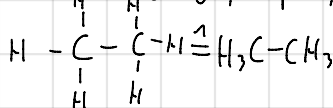
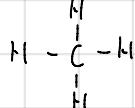
sp^2 -Hybr.: 3 Bindungspartner, 2 Einfachbindungen, 1 Doppelbindung, trigonal planare Geometrie $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

sp -Hybr.: 2 Doppelbindungen oder 1 Dreifach- & 1 Einfachbindung, lineare Geometrie $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ oder $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

- Stoffgruppen & Nomenklatur

■ Alkane ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)

- homologe Reihe: Methan (CH_4), Ethan (C_2H_6), Propan, Butan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan



■ Cycloalkane (C_nH_{2n})

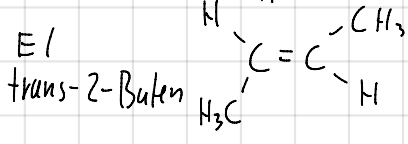
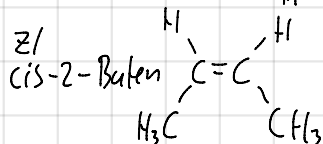
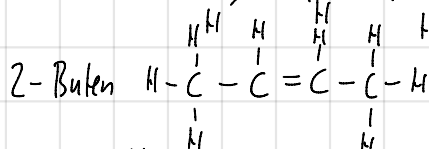
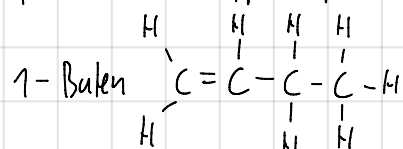
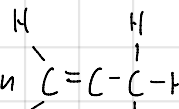
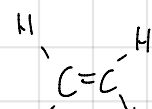
- funktionelle Gruppe: cyclisch, ab Cyclopropan: $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$; Cyclobutan $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$; ...

Cyclohexan

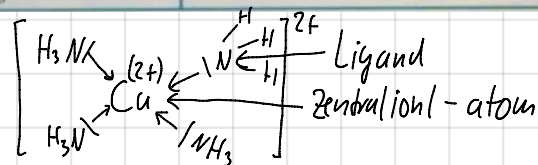


■ Alkene (Olefine, C_nH_{2n})

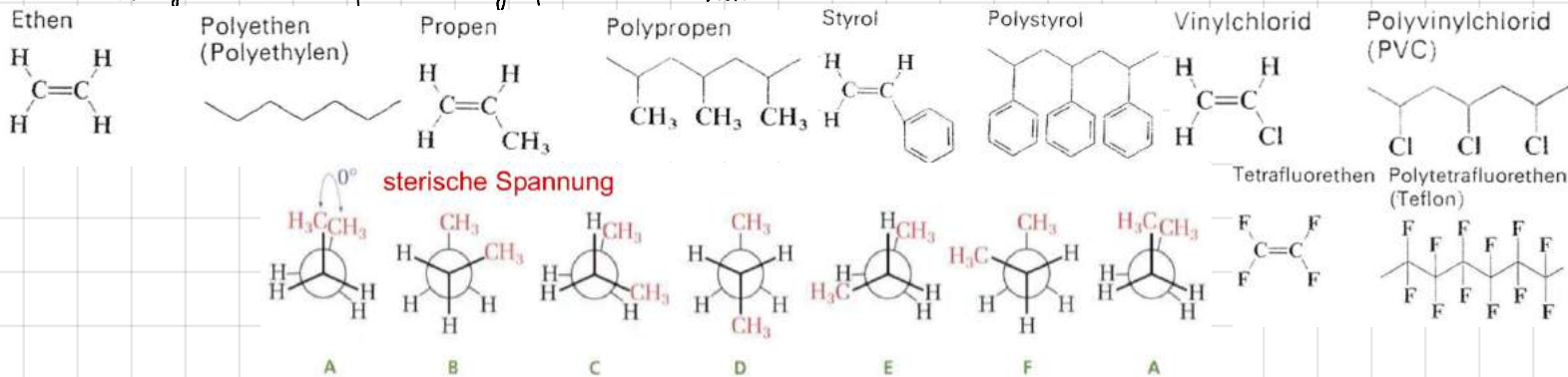
- funktionelle Gruppe: Doppelbindung, ab Ethen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$; Propen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$



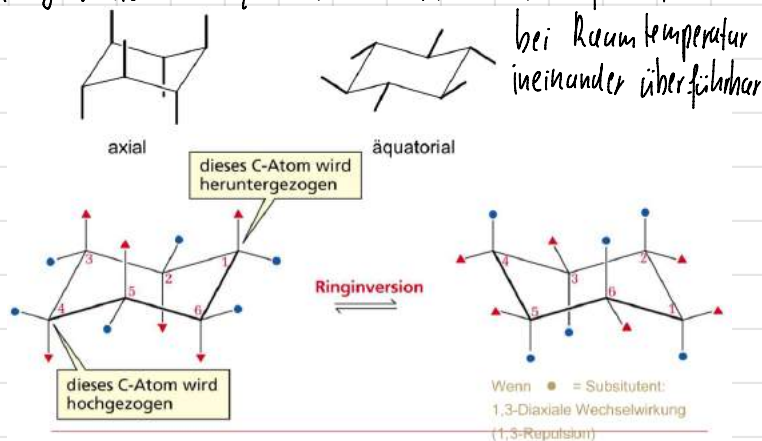
Dihydrogenphosphat/ Hydrogenphosphat $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 7,2/6,8	Wichtige Puffersubstanzen in der Biochemie (→ Kapitel 6.9)
Hydrogenphosphat/Phosphat $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ 12,3/1,7	Als Hydroxylapatit Bestandteil der Knochen, als Fluorapatit Bestandteil des Zahnschmelzes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



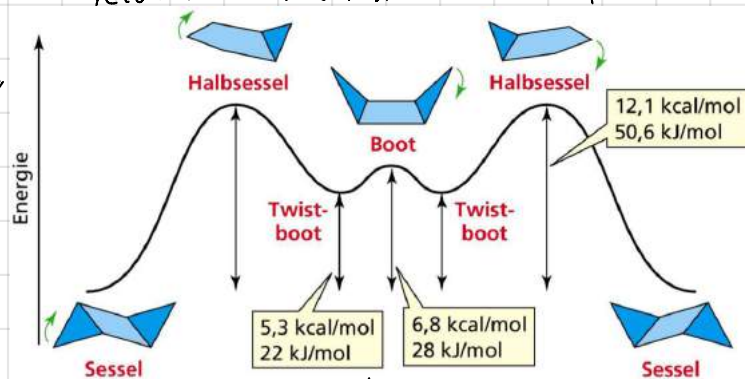
- entlang C-C-Einfachbindung: freie Drehbarkeit



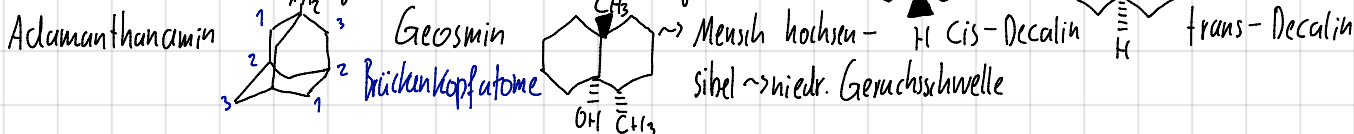
- Ringinversion von Cyclohexan in der Sesselkonformation



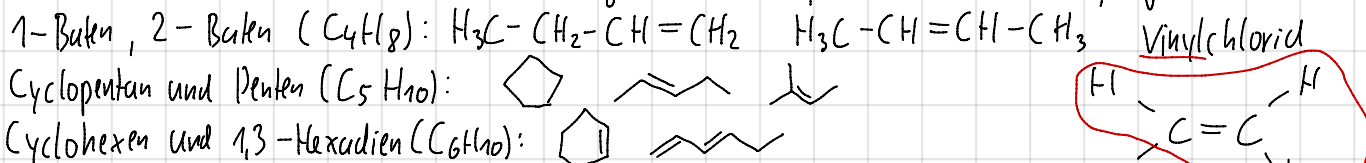
- Cyclohexan: Interkonversion von Konformeren



- Decalin: anellierte Sechsringe (nutzen 2 C-Atome gemeinsam)

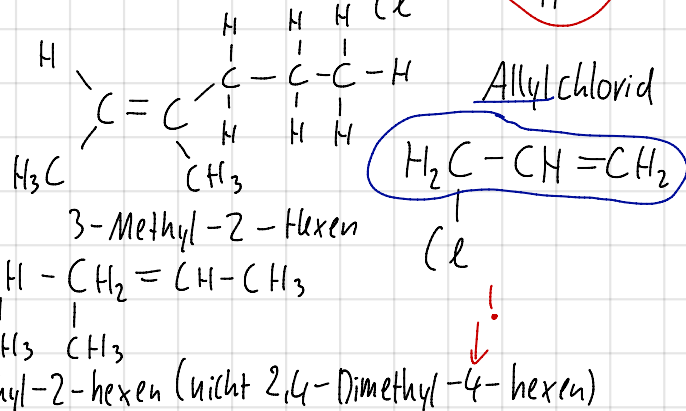


- Alkene - Nomenklatur: Konstitutionsisomere ~ gleiche Summenformel, andere Reihenfolge d. Atome & Bindungen



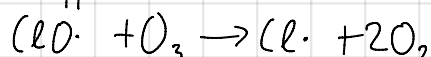
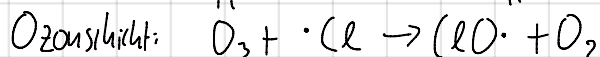
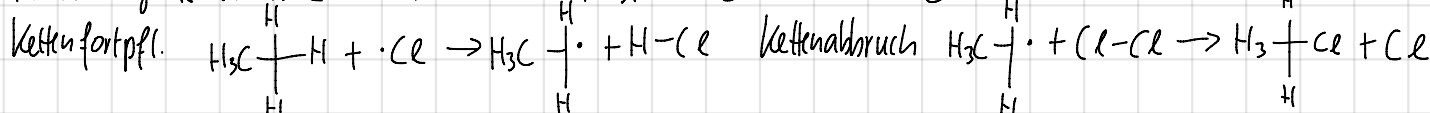
- Nomenklatur

1. längste Kette
2. funktionelle Gruppen
3. möglichst kleine Zahlen f. Gruppen & Substituenten
4. Alphabet
5. Räuml. Anordnung (cis-trans-Isomerie)



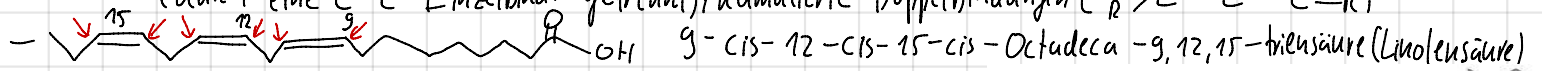
Halogenalkane (CnH(2n+1)Hal) z.B. Chlormethan (Methylchlorid)

- Herstellung: Radikalische Substitution

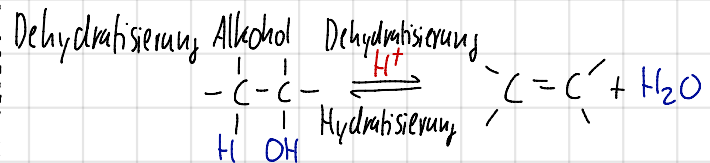
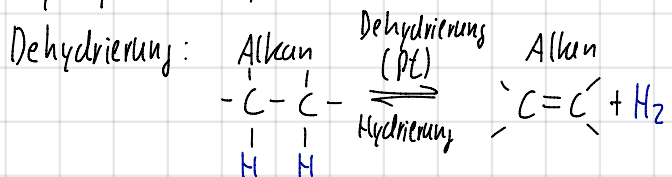
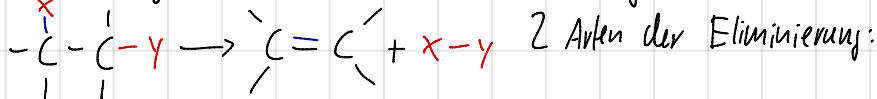


- Radikale: durch UV-Licht gebildet, aus Peroxiden, werden abgefangen durch unreaktive Radikale (Iod, Vitamin C/E)

- Alkene: isolierte Doppelbindungen (durch mind. zwei Einzelbindungen getrennt), konjugierte Doppelbindungen (durch eine C-C-Einzelbind. getrennt), kumulierte Doppelbindungen ($C^R=C=C=C^R$)



- Herstellung von Alkenen durch Eliminierung



- Additionsreaktionen an Alkenen

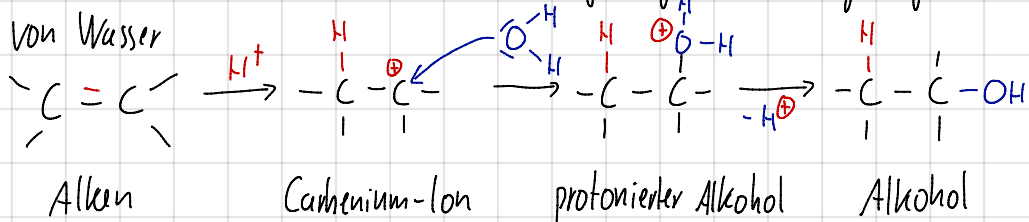
Alken	Reagenz	Produkt	Reaktionstyp
$\text{C}=\text{C}$	$\text{H}-\text{H}$ Wasserstoff	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$ Alkan	Hydrierung
$\text{C}=\text{C}$	$\text{Br}-\text{Br}$ Brom	$\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$ 1,2-Dibromalkan	Bromierung
$\text{C}=\text{C}$	$\text{H}-\text{X}$ Halogenwasserstoff (X = I, Br, Cl)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{X} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$ Halogenalkan	Hydrohalogenierung
$\text{C}=\text{C}$	$\text{H}-\text{OH}$ Wasser	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \end{array}$ Alkohol	Hydratisierung

- verantwortlich für Reaktivität der Alkene:

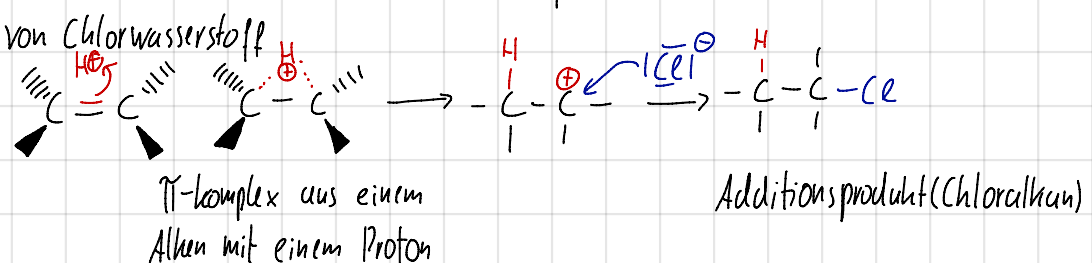
π -Bdg. der C=C-Doppelbdg.

- bevorzugte Reaktion: Addition (Reagenz X-Y lagert sich unter Aufhebung d. π -Bdg. an C-Atome der Doppelbdg. an und überführt so die ungesättigte in eine gesättigte Verbindung)

→ z.B. Addition von Wasser



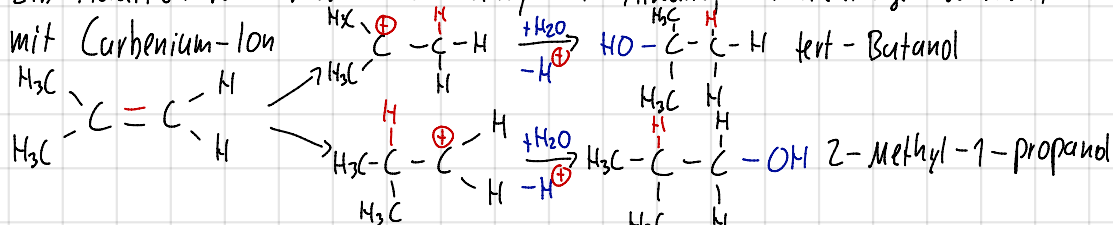
→ z.B. Addition von Chlorwasserstoff



- Elektrophile: z.B. Proton (H^+), Brom-kation (Br^+), Bortrifluorid (BF_3) oder Aluminiumtrichlorid (AlCl_3), aber auch zur Komplexierung befähigte Ionen der Übergangsmetalle (Ag^+ , Hg^{2+}) können π -Komplexe bilden

→ Elektrophile sind Elektronenpaarakzeptoren (Lewis-Säuren)

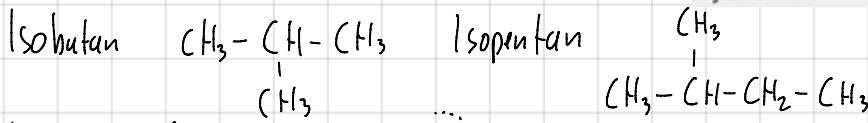
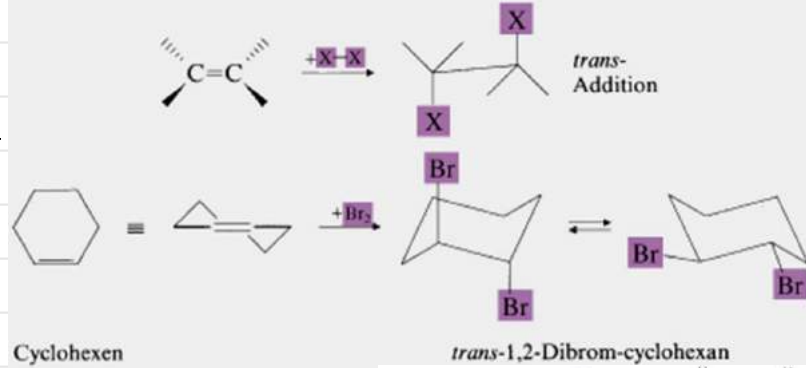
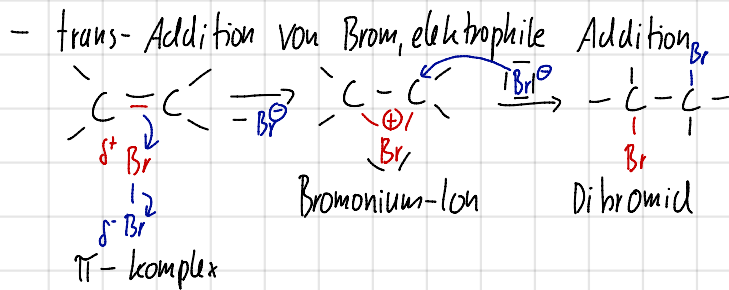
→ z.B. Addition von Wasser an unsymm. Alkene zwei Richtungen denkbar, abh. von Zwischenprodukt



Alkylreste stabilisieren an einem positiv geladenen C-Atom die Ladungen besser → Kationen bilden sich an tertiären C-Atomen (mit 3 weiteren C-Atomen verbunden) leichter, als an sekundären & primären, folglich entsteht aus 2-Methyl-1-propen bevorzugt tert-Butanol

→ Markownikow-Regel: das Nucleophil greift das höher substituierte C-Atom an

- Nucleophile: z.B. Hydroxid-Ion (OH^-), Alkoholat-Ion (RO^-), Halogenid-Ionen (Cl^- , Br^- , I^-), Cyanid-Ion (CN^-), Wasser (H_2O), Alkohole (R-OH), Amine (R-NH_2), Alkene; besitzen stark elektronegatives Atom (O, N, Cl, ...), an diesem befindet sich min. ein freies Elektronenpaar → Elektronenpaardonatoren (Lewis-Basen)



- Industrielle Gewinnung d. Alkane: Neopentan

→ Erdgas, Erdöl, Kohle: fossile Energieträger & wichtigste Rohstoffe d. industriellen OC

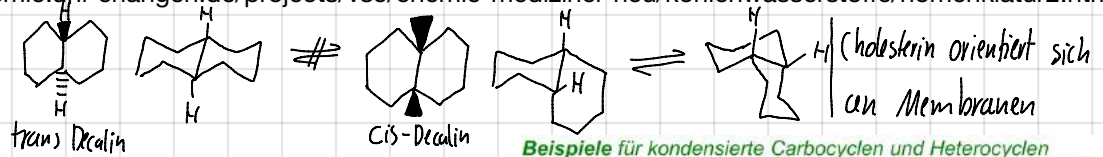
→ Alkane auf Basis von Kohle: katalytische Hydrierung von Kohle („Kohleverflüssigung“) oder Kohlenmonoxid

→ Erdgas, Kohle - je nach Lagerstätte unterschiedl. Zsm.setzung: Erdgas (Methan-Butan), Petroleum: durch Destillation werden mehrere Fraktionen voneinander getrennt

→ Cracking-Verfahren: für benötigte Treibstoffe werden höhersiedende Fraktionen d. Erdöls (langkettige Kohlenwasserstoffe) in kürzerkettige Alkan-Gemische überführt; thermisches (crackn. 470-500°C (20-50 bar) über freie Radikale entstehen kurze Ketten

<http://www2.chemie.uni-erlangen.de/projects/vsc/chemie-mediziner-neu/kohlenwasserstoffe/nomenklatur2.html>

- Decalin Sesselkonformation



- bei der Nomenklatur: höhere Ordnungszahl

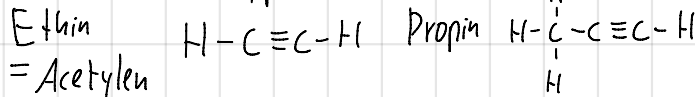
hat höhere Priorität → Z-1-Brom-2-chlor-1-propen

→ cis-trans-Isomerie = Konfigurationsisomerie

- Alkene = Olefine, da Ethen bei Reaktion mit Chlor ölige Substanz bildet, Ethen = Pflanzenhormon: Samenkeimung, Blütenentwicklung, Reifen v. Früchten (z.B. Tomaten & Bananen)

■ Alkine ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$)

- funktionelle Gruppe: Dreifachbindung, eine σ -Bindung, zwei π -Bindungen



- Anwendung: Schweißgas (Flammen bis 3000°C), Medikamente (Cytostatika, z.B. Doxorubicin, Caliche-amylin, Anti-Krebswirkstoff, z.B. an Antikörper gekoppelt

- Bildung von Alkinen durch Dehydrierung von Alkenen

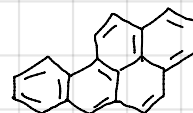
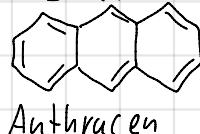
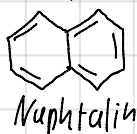
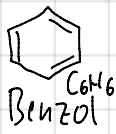
- cyclische Alkine mit Ringen von 5 o. 6 Atomen sind wegen 180°-Winkel sehr gespannt → eher instabil

■ Aromaten

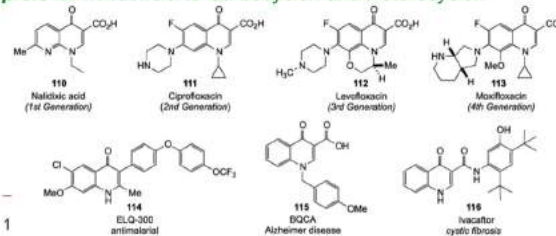
- funktionelle Gruppen: cyclisch, konj. Doppelbindungen, Hückel-Regel: Cyclisches Molekül mit $4n+2$ π -Elektronen besonders stabil, π -Elektronen = delokalisierte Elektronen

- Nomenklatur

Formeln



Beispiele für kondensierte Carbocyclen und Heterocyclen



- Anwendungen: aromatische Aminosäuren: Phe, Tyr, Trp; Medikamente: ASS; Farbstoffe

- Mesomerie

- Substituierte Benzole

- Benennung aromatischer Substituenten

- mehrfach substituierte Benzol

- Aromaten: elektrophile Substitution

- Benzopyren: pentacyclischer Kohlenwasserstoff, sehr karzinogen, in Zigarettenrauch, Autoabgas

Paracetamol
engl. Acetaminophen

Adrenalin, Notfallmedikament, Sympathikus (adrenerg), Erhöhung Blutdruck, Erhöhung Herzfrequenz
Zugabe zu Lokalanästhetikum: vasokonstriktisch für Betäubung länger am Wirkort.

Methylphenidat = Ritalin, Hemmt präsynaptische Wiederaufnahme von Dopamin
= chemische Disziplinierung von Kindern, die andere Hilfe benötigen

Phenprocoumon
= Marcumar

Dopamin, beim Parkinson-Syndrom im Striatum (Region im Großhirn) verringert.

Stand: 09.05.201

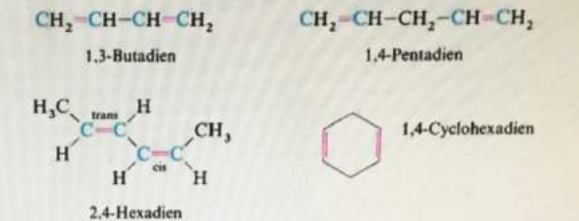
Benzopyren-Diolepoxid: eigentlicher Carcinogen

Sympathomimetika = Steigerung Herzfrequenz, Erschlaffung Bronchialmuskulatur, z.B. Therapie Asthma bronchiale

Isoprenalin, wegen rascher O-Methylierung nur kurz wirksam

Orciprenalin, Verschiebung der OH-Gruppe aus der 4-Stellung in die 5-Position = längere Wirkdauer

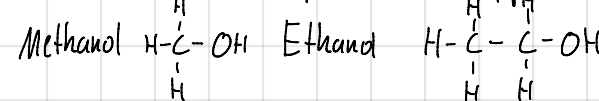
Pirbuterol, Phenylrest nicht essentiell, kann durch Heterocyclen getauscht werden



- Alkadiene = Diene, konjugierte Doppelbindungen ~ 15 kJ/mol stabiler

Alkane ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)

- funktionelle Gruppe: OH-Gruppe



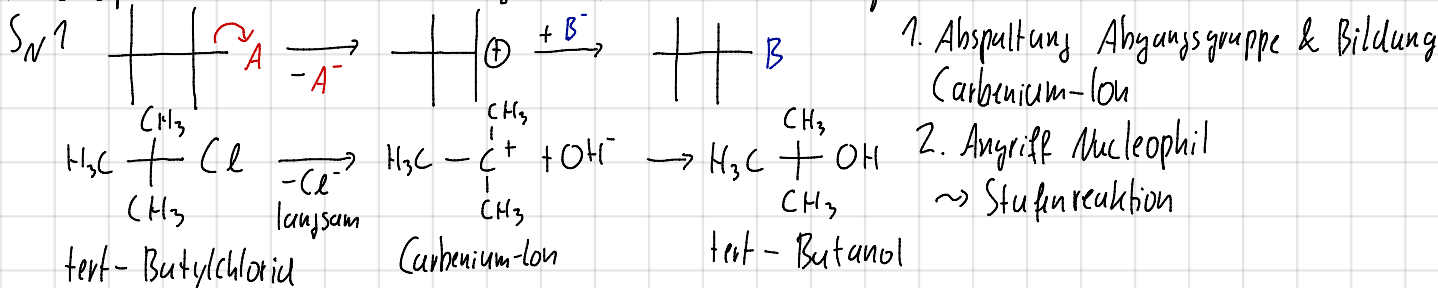
- Konstitutions- / Strukturisomere gleiche Summenformel, andere Reihenfolge d. Atome & ihrer Bindungen

- primäre Alkohole $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$ - sekundäre Alkohole $\text{R}-\text{CH}(\text{H})-\text{OH}$ - tertiäre Alkohole $\text{R}-\text{C}(\text{H})_2-\text{OH}$

Ether ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{OC}_n\text{H}_{2n+2}$)

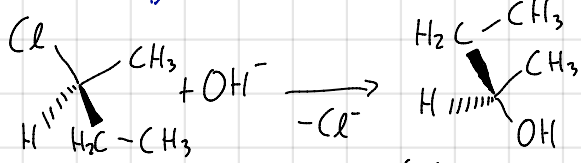
- funktionelle Gruppe: R-O-R-Gruppe Dimethylether $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ Ethylether $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$

- Nucleophile Substitution: Darstellung von Alkoholen aus Halogenalkanen





→ Angriff des Nucleophils & Austritt der Abgangsgruppe in einem Schritt → Synchronreaktion



(S)-2-Chlorbutan

(R)-2-Butanol da sich Ionen bilden

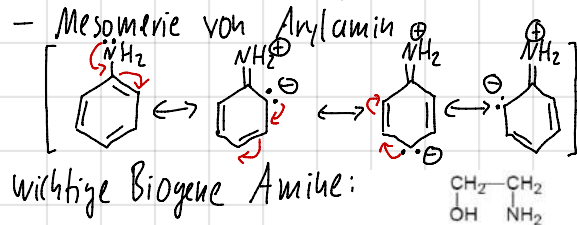
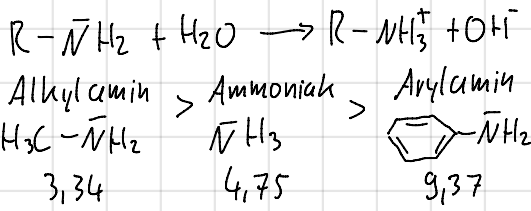
→ tertiäre Alkylhalogenide reagieren eher nach S_N1 , primäre eher nach S_N2

→ von Lösungsmittel abhängig, in sehr polaren eher S_N1

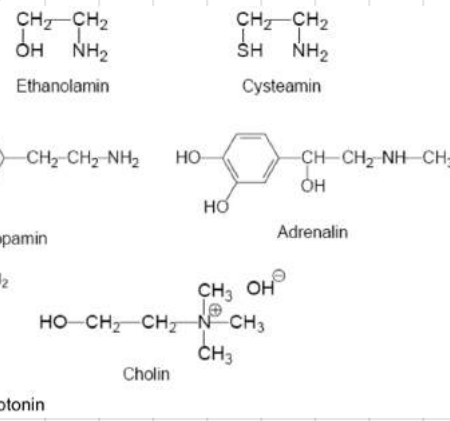
■ Amine ($C_nH_{2n+1}NH_2$)

- funktionelle Gruppe: NH_2 -Gruppe Methylamin, H_3C-NH_2 Ethylamin, $H_3C-CH_2-NH_2$
Methanamin Ethanamin

- Konstitutionsisomere: primäres Amin $R-NH_2$ → Prim. Aminogruppe $-NH_2$ sekundäres Amin $RNH-R$ $H_3C-N(CH_3)_2$ Dimethylamin
tertiäres Amin NR_3 $H_3C-N(CH_3)_3$ Trimethylamin quartäres Ammoniumsalz $NR_4^+(X^-)$ $[R_1-N(R_2)(R_3)(R_4)]^+ X^-$
→ sek. Aminogruppe $-NHR$ → quartäre Ammoniumgruppe NR_4^+



wichtige Biogene Amine:



← Basizität nimmt durch

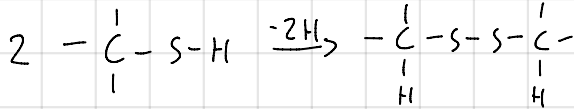
■ Thiole (= Mercaptane) ($C_nH_{2n+1}SH$)

- funktionelle Gruppe: SH -Gruppe
Methylthiol, H_3C-SH Ethylthiol, H_3C-CH_2-SH
Methylmercaptan Ethylmerc.

■ Thioether ($R-S-R$)

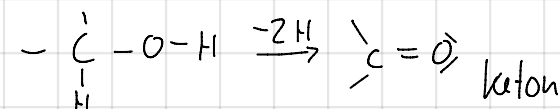
- funktionelle Gruppe: $-S$ -Gruppe Dimethylsulfid, $H_3C-S-CH_3$
Methylthiomethan

- Oxidation von Thiole

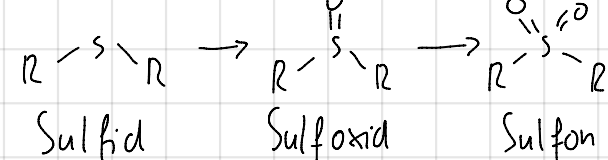


→ Dimerisierung mit Ausbildung einer S-S-Bridge
Oxidation von Ethern nicht ohne Zerstörung des C-Gerüsts möglich

Oxidation von Alkoholen



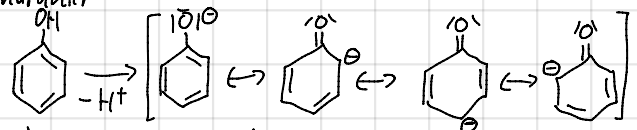
Oxidation von Thioethern zu Sulfoxiden & Sulfonen



- Alkohole reagieren als Säuren & Basen → amphoterer Charakter

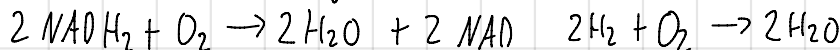
→ Phenol: Alkohol mit hoher Acidität ($pK_s = 10$)

aufgrund Mesomeriestabilisierung d. Phenolat-Anions



→ Phenole = Verbindung aus aromatischem Ring (Arene) & 1 oder mehreren daran gebundenen OH-Gruppen

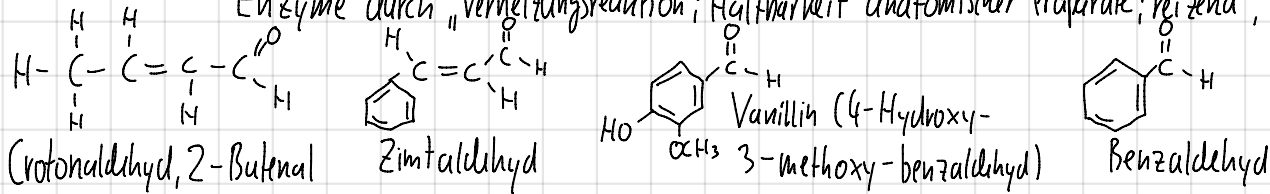
- Redoxreaktionen - die energieliefernde Reaktion, Kraftwerke der Zellen: Energie aus Knallgasreaktion



H: gebunden über $NADH_2$ ($E^0 = -320 mV$; im wässr. Milieu: O_2/H_2O ($E_0 = 0,816 mV$); $\Delta H_R = -220 kJ/mol$)

Aldehyde (alcoholus dihydrogenatus)

- funktionelle Gruppe: $R-C(=O)-H$ Gruppe: Methanal $H-C(=O)-H$ = Formaldehyd, Ethanal H_3C-CHO = Acetaldehyd, Propanal H_3C-CH_2-CHO = Propionaldehyd
- Formaldehyd = Formalin, Sup. $-21^\circ C$, im Gebrauch als ca. 35%-ige Lsg.; tötet Bakterien; denaturiert Proteine; hemmt Enzyme durch „Vernetzungsreaktion“; Hygltharkeit anatomischer Präparate; reizend, cancerogen

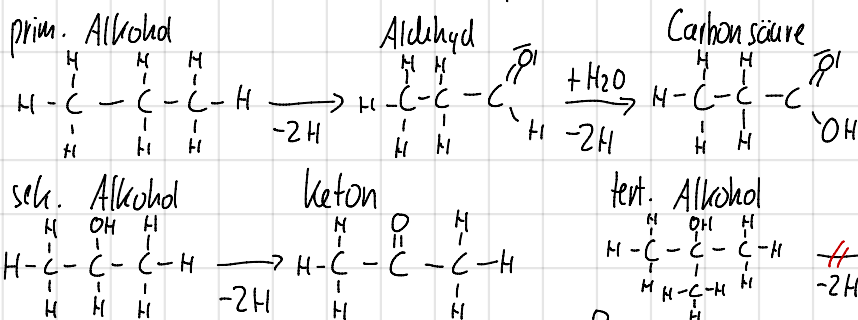


- Carbonylgruppe: stark polarisierte Bindung, $C=O$ -Doppelbindung, sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom, freie e^- am Sauerstoffatom, σ - & π -Bindung

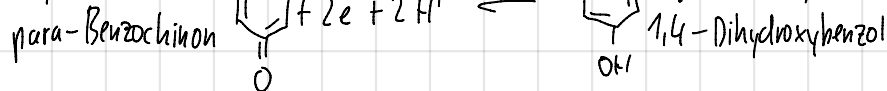
Ketone ($R-C(=O)-R$)

- funktionelle Gruppe: $R-C(=O)-R$: Propanon, Aceton, Butanon, Ethyl-methylketon, Dimethylketon
- konstitutionsisomere zu den Aldehyden: Cyclohexanon, Acetophenon
- konstitutionsisomere: 2-Pentanon, 3-Pentanon, Phenylketonurie: gestörter Phenylalanin-Stoffwechsel $\leadsto$ geistige Retardierung ab dem 4. Lebensjahr

- Oxidationen von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen

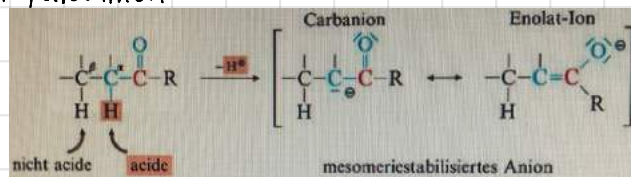


- Redoxsystem: Chinon und Hydrochinon



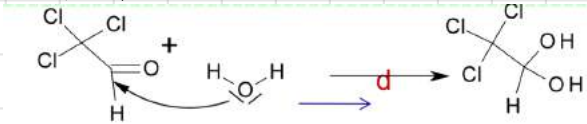
Coenzym Q10, ein para-Benzochinon $\xrightarrow{+e^- + H^+}$ Semichinon-Radikal $\xrightarrow{+e^- + H^+}$ Hydrochinon

- Keto-Enol-Tautomerie: Polarisierung Carbonylgruppe strahlt auf benachbartes C-Atom aus $\leadsto$ am α -C-Atom geb. H-Atome (2-ständige H-Atome) $\leadsto$ deutliche Acidität (pK, 19-21) & können durch starke Basen abgelöst werden, Ursache: Mesomeriestabilisierung gebildetes Anion, Tendenz Enolat wg. EN von O



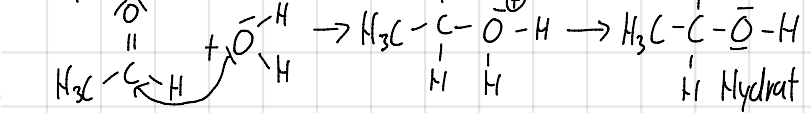
- Reaktionen von Carbonylverbindungen

1. Addition von Wasser

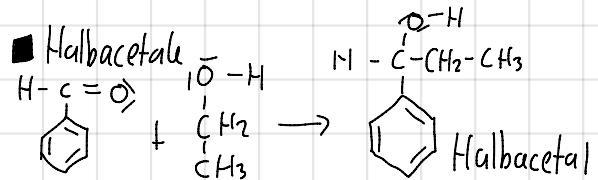
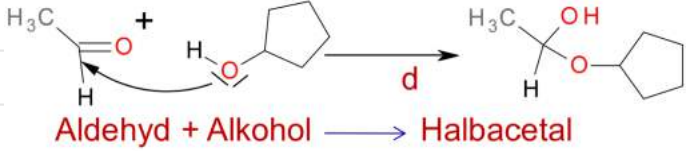


Chloral, eines der ältesten Schlafmittel, gute REM-Phase, Bitter = reaktale Verabreichung, Bedeutung verloren + Wasser $\rightarrow$ Chloral-Hydrat, Eigentlich Wirkstoff nach Reduktion (+2H-H₂O) Trichlorethanol

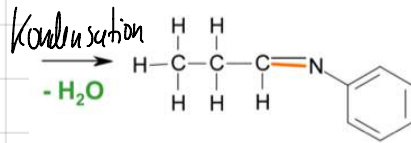
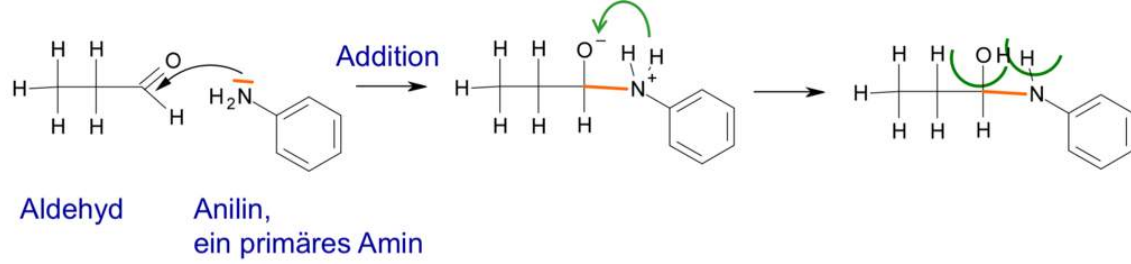
Hydrate



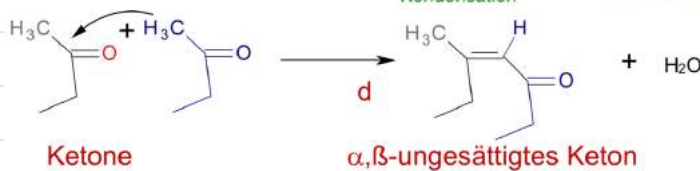
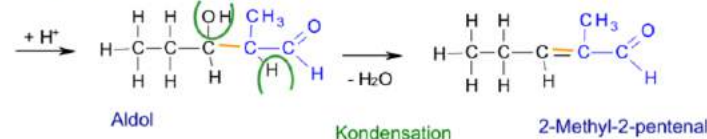
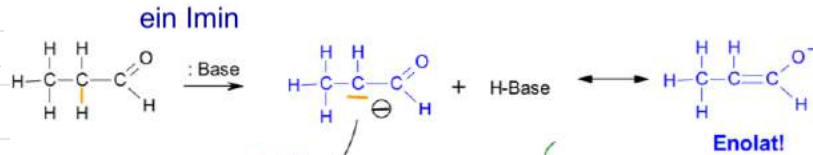
2. Addition von Alkoholen



3. Addition primärer Amine: eine „Narhe“ entsteht, wo „C=O“ $\rightarrow$ neu „C=N“ vgl. Chemie des Sehens



4. Aldolreaktion: Aldol-Addition & -Kondensation



■ Carbonsäuren ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$)

- funktionelle Gruppe: $-\text{COOH}$, Carboxylgruppe

■ Carboxylate, Anionen der Carbonsäuren ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$)

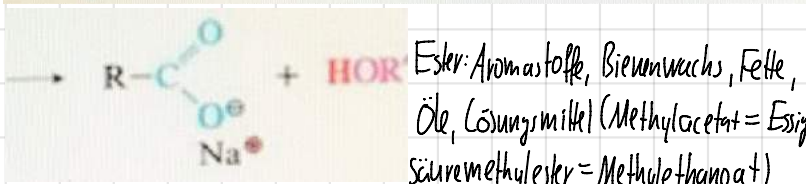
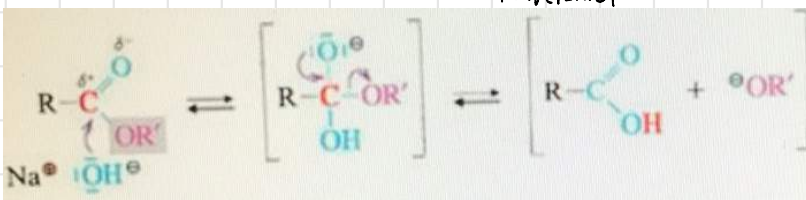
- funktionelle Gruppe: $-\text{COO}^-$, Carboxylat-Anion

- Säurekatalysierte Esterbildung siehe Versuch 6, Säurekatalysierte Esterhydrolyse: reversibel

- Alkalische Esterhydrolyse (=Esterspaltung, Verseifung) = irreversibel

Strukturformel	Name: Säure	Name: Anion
$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Ameisensäure Methansäure	Formiat-Anion
$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}$	Essigsäure, Ethansäure	Acetat
$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Propionsäure, Propansäure	Propionat

C_4	Buttersäure	Butanoat
C_{16}	Palmitinsäure	
C_{18}	Stearinsäure	



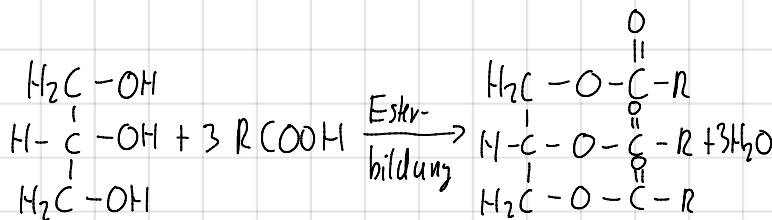
Ester: Aromastoffe, Bienenwachs, Fette, Öle, Lösungsmittel (Methylacetat = Essigsäuremethylester = Methylpropanoat)

Strukturformel	Name: Säure	Name: Anion
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	Oxalsäure	Oxalat
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Malonsäure	Malonat
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Bernsteinsäure	Succinat
$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	Fumarsäure	Fumarat
$\text{HOOC}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{COOH}$	Maleinsäure	Maleinat

$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	Milchsäure	$\text{COO}^--\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ Lactat
$\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Äpfelsäure	$\text{COO}^--\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ Malat
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Citronensäure Anion: Citrat	$\text{COO}^--\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ Brenztraubensäure, Anion: Pyruvat

■ Lipide

■ Triacylglycerine



- Omega-Nomenklatur: erste Doppelbindung vom (w)Ende her gezählt

- Summenformel / Name: Säure

Name: Anion

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ Myristinsäure

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ Palmitinsäure

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ Stearinsäure

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ Ölsäure (9-cis)

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ Linolsäure (9-, 12-cis)

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ Linolensäure (9-, 12- 15-cis)

Palmitat

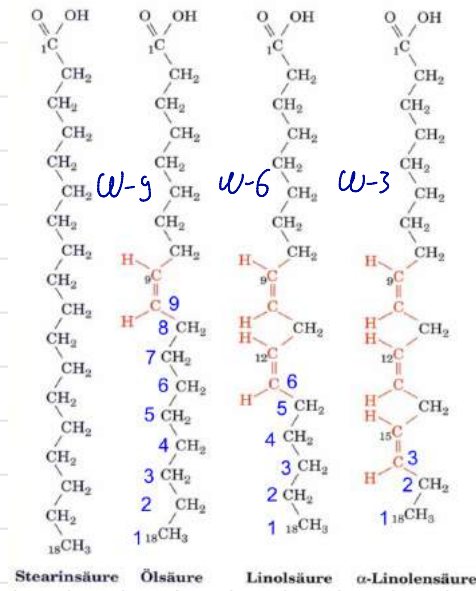
gesättigt

Stearat

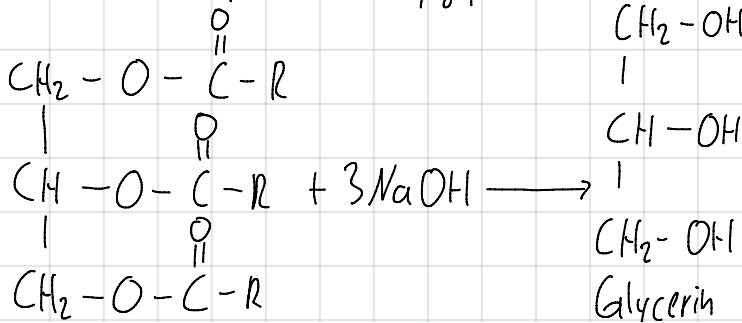
einfach ungesättigt

zweifach ungesättigt

dreifach ungesättigt



- Alkalische Hydrolyse der Triacylglycerine



Natriumsalze der Fettsäuren

Verseifung mit NaOH

~ Kernseife

Verseifung mit KOH

~ Schmierseife

Mizellenbildung von Seifen (= Fett-Säureanionen)

amphiphil:
- polar (Kopfgruppe)
- unpolar (Kohlenwasserstoffschwanz)

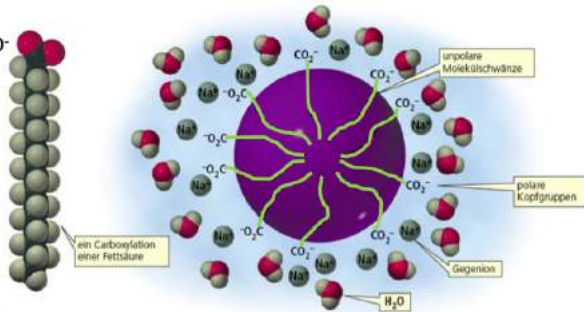
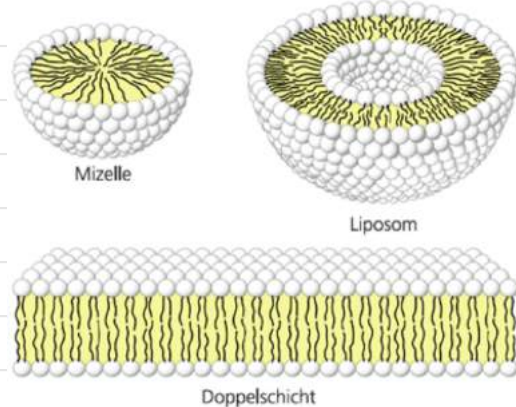
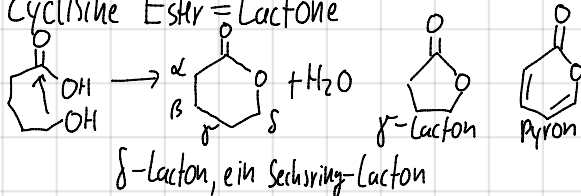


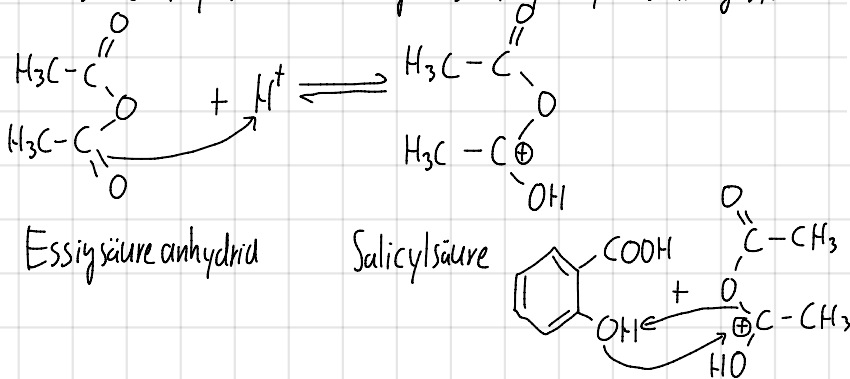
Abbildung 11.6: In wässriger Lösung bilden Seifenmoleküle Mizellen. Die polaren Kopfgruppen (Carboxylatgruppen) der Seifenmoleküle bilden die äußere Hülle der Mizelle aus und zeigen zum Wasser; die unpolaren Molekülschwänze reichen in das Innere der Mizellen hinein. Aus: Brulio, R.Y. (2007)



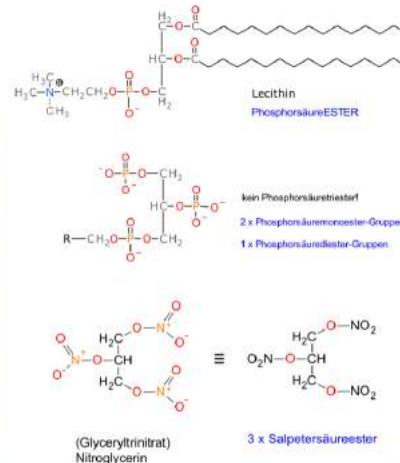
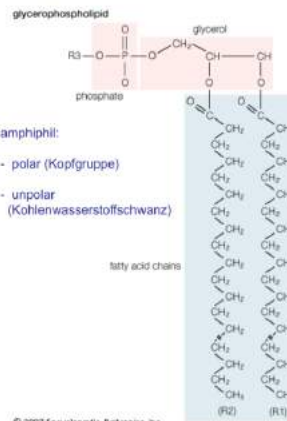
- cyclische Ester = Lactone



- Säurekatalysierte Esterbildung aus Anhydrid, Darstellung ASS



Lipide



© 2007 Encyclopædia Britannica, Inc.

Theorie

Löslichkeitsprodukt (Anwendung MWG)

Versuch 1

- Lösen & Füllen v. Salzen beruhen auf Löslichkeit
- Ionen A^{m+} u. B^{n-} können nur bis bestimmter Konz. in Lsg. gehalten werden
- Wird Konz. überschritten: Niederschlag/Fällung $A_n B_m \rightarrow$ gesättigte Lsg.
- zw. Bodenkörper & Lsg. stellt sich Ggw. ein: $A_n B_m \rightleftharpoons n \cdot A^{m+} + m \cdot B^{n-}$
 $BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$
- Massenwirkungsgesetz (MWG): $K = \frac{[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m}{[A_n B_m]} \rightarrow k = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]}$ $[] = \frac{mol}{l}$
- wenn Konz. d. Bodenkörpers konst.: Löslichkeitsprodukt $K_L = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m$
abh. von Stöchiometrie des Salzes: $AB_2 \rightarrow K_L = [A^{2+}] \cdot [B^{2-}]^2$
- aus Löslichkeitsprodukt berechnen d. Löslichkeit möglich, bei 1:1: $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{K_L}$
 $K_L = c_{eq}(A^+)^m \cdot c_{eq}(B^-)^n$

$$pH = -\lg[H^+]$$

$$pK_L = -\lg K_L \approx 3pOH + 0,3$$

Die Löslichkeit des Salzes $A_n B_m$:

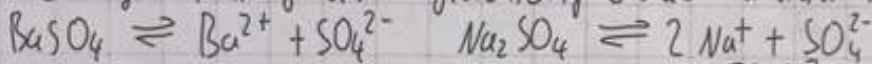
$$L = \frac{c_{eq}(A^+)}{n} = \frac{c_{eq}(B^-)}{m} = \sqrt[n^m \cdot m^m]{K_L}$$

Produkt d. Ionenkonz. in der Lsg., wie im Löslichkeitsprodukt berechnet = Ionenprodukt d. Lsg.

1. Ionenprodukt $< K_L \rightarrow$ Lsg. nicht gesättigt, weitere Substanz kann gelöst werden
2. Ionenprodukt $= K_L \rightarrow$ Lsg. gesättigt, Ggw. gelöste Substanz $\leftrightarrow$ nicht gelöster Feststoff
3. Ionenprodukt $> K_L \rightarrow$ Lsg. übersättigt, metastabil, sehr selten, i. d. R.: Fällung d. Substanz bis K_L

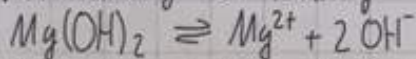
Beeinflussung Löslichkeitsgleichgewichte verschiedener Salze

1. erzwungene Fällung durch gleichionige Zusätze $\rightarrow$ schwerer lösl. Salz fällt aus



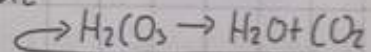
$\rightarrow$ Zugabe Na_2SO_4 zu gesättigter $BaSO_4$ -Lsg. $\rightarrow [SO_4^{2-}]$ wird erhöht und $BaSO_4$ fällt aus, da Löslichkeit v. $BaSO_4$ geringer als von Na_2SO_4 , welches in Lsg. geht $\rightarrow BaSO_4$ fällt aus

2. Verhinderung der Fällung



Verhinderung Fällung durch Zusatz einer Säure ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$), man erniedrigt also einen d. beiden Faktoren aus dem Ionenprodukt $\rightarrow$ Ionenprodukt $< K_L$

$\rightarrow$ Lösl. mancher Salze pH-abhängig



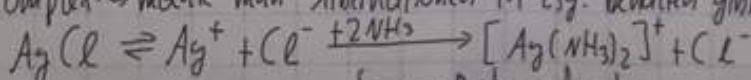
z.B. $BaCO_3 \rightleftharpoons Ba^{2+} + CO_3^{2-}$, Carbonat aus Wasser entfernt: $CO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + 2OH^-$

$\rightarrow$ Abh. d. Lösl. eines Salzes vom pH-Wert immer dann von Bedeutung, wenn Salz Ionen enthält, die Anionen/Kationen schwacher Säuren/Basen sind (OH^- , O^{2-} , CN^- $\rightarrow$ Freisetzung H_2O , OH^- , HCN)

$\rightarrow$ diese können durch starke Säuren/Basen protoniert/deprotoniert werden & damit lösl.ggw. entzogen werden: $CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^- \Rightarrow HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons [H_2CO_3] \Rightarrow [H_2CO_3] \rightleftharpoons CO_2 + H_2O$

3. Komplexierung

Lösl.prod. $AgCl$ nur $K_L = 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/l^2$, $[Ag(NH_3)_2]^+$ dagegen ein in Wasser gut löslicher Komplex $\rightarrow$ möchte man Silberkationen in Lsg. behalten gibt man Ammoniak hinzu $\rightarrow$ Komplex geht in Lsg.



Säure: Protonendonator
Base: Protonenakzeptor

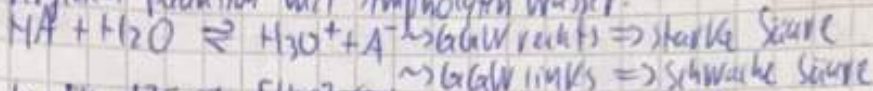
Säure / Base / Puffer

- $c(H_3O^+)$ beeinflusst Verlauf vieler chem. Reaktionen & biochem. Vorgänge
- **Säuren nach Arrhenius:**
 - **Säure** = Wasserstoffverbindungen, die in wässriger Lsg. H^+ -Ionen (Protonen) abspalten & Sauerstoffionen bilden
 $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$
 - **Base** = Substanzen, die in wässr. Lsg. in OH^- und positive Basenreste dissoziieren
 $NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$
 - nur auf Wasser als Lsg. mittel beschränkt, obwohl auch in anderen Flüss. Säure-Base-Reaktionen ablaufen
 - es gibt auch Stoffe, die H^+ & OH^- bilden ohne diese als Gruppe zu besitzen
 - Arrhenius-Base nur auf wenige wässrig-l. Metallhydroxide beschränkt
- **Säuren nach Brønsted & Lowry**
 - **Säuren** = Protonendonatoren
 z.B.: Neutrisäuren $HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_2O$
 Kationensäuren H_3O^+, NH_4^+
 Anionensäuren $HCO_3^-, HSO_4^-, HPO_4^{2-}$
 - **Basen** = Protonenakzeptoren
 z.B.: Neutralbasen NH_3, NR_3, H_2O
 Kationbasen $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+, [Zn(H_2O)_3(OH)]^+, N_2H_5^+$
 Anionbasen $OH^-, Cl^-, HSO_4^-, CN^-, SO_4^{2-}$
 - Reaktion Säure HA mit Base B: Protonenübergang Säure $\rightarrow$ Base
 $HA + B \rightleftharpoons BH^+ + A^-$
 $S_1 \quad B_1 \quad S_2 \quad B_2$
 Rückreaktion: BH^+ als Säure, überträgt Proton auf Base A^-
 $\rightarrow$ Säure-Base-Paar: A^- korrespondierende (konjugierte) Base zu Säure HA
 BH^+ korrespondierende (konjugierte) Säure zu Base B
 z.B. $CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + CH_3COO^-$ CH_3COO^- Acetat
 $S_1 \quad B_1 \quad S_2 \quad B_2$ NH_4^+ Ammoniumion
 - Ampholyt: Reaktion als Säure & Base, z.B. H_2O, HNO_3, HPO_4^{2-}
 z.B. $H_2O + HNO_3 \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$
 $H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
 - Säure-Baseeigenschaften (Lsg. (Protonenaufnahme/-abgabe), nur wenn auch ein Protonendonator/-akzeptor vorhanden ist)
- **Säuren nach Lewis**
 - **Säure**: Elektronenpaarliche, die mit Bindungselektronen bereit sein kann
 $\rightarrow$ leeres Orbital (Akzeptor), das zur Bildung einer kovalenten Bindung ein Elektronenpaar aufnehmen kann: Elektronenpaar-Akzeptor
 - **Base**: besitzt freies Elektronenpaar, das Lewis-Säure zur Bindung bereit gestellt werden kann $\rightarrow$ Elektronenpaar-Donator
 - Reaktion: $F-B + H-N-H \rightarrow F-B-N-H$
 $\rightarrow$ freies e^- -Paar d. Ammoniums stellt e^- zur Verfügung, leeres Orbital des BF_3 -Moleküls kann es aufnehmen
 - Komplexbildung auch Lewis-Säure-Base-Reakt.: $Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$
- **Autoprotolyse**: Protonenübergang zw. H_2O -Molekülen $\rightarrow$ Ionen in untr. Konz.
 $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ GGW liegt völlig auf d. linken Seite
 mit n_{H_2O} : $K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \rightarrow$ Ionenprodukt d. Wassers: $K_W = [H_3O^+][OH^-]$
 $K_W = 10^{-14} \frac{mol^2}{l^2}$ bei 25°C $[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14} \frac{mol^2}{l^2}} = 10^{-7} \frac{mol}{l}$
- $pH = -\log[H_3O^+]$ bzw. $pOH = -\log[OH^-]$
 $K_W = K_s \cdot K_b$ bzw. $pH + pOH = pK_W = 14$
 pH -Skala von 0-14, $pH > 7 \rightarrow$ basisch, $pH = 7 \rightarrow$ neutral, $pH < 7 \rightarrow$ sauer

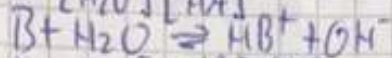
- Lösung mit $[H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/l $\rightarrow pH = -\log(2 \cdot 10^{-5}) = 4,7$
 pH-Wert 10,31 $\rightarrow pOH = 14 - 10,31 = 3,69 \rightarrow \log[OH^-] = -3,69 \rightarrow [OH^-] = 2,1 \cdot 10^{-4}$

Stärke v. Säuren & Basen

Vergleich Reaktion mit Ampholyten Wasser:



$$K = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[H_2O][HA]} \xrightarrow{[H_2O] = \text{const.}} K_s = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \text{Säurekonstante}$$



$$K_B = \frac{[HB^+][OH^-]}{[B]} = \text{Basiskonstante}$$

$pK_{s/B} = -\log K_{s/B}$ $pK_s(HCl) = -6$ $pK_s(HNO_3) = -1,32$ $pK_s(HOAc) = 4,75$
 $pK_s(HCN) = 9,24$ $pK_s(H_2O) = 14$ $pK_s(OH^-) = 24$

starke Säuren mit $pK_s < 1$ sind in Wasser vollständig dissoziiert

$$\rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = -\log[HCl] = -\log[C_0]$$

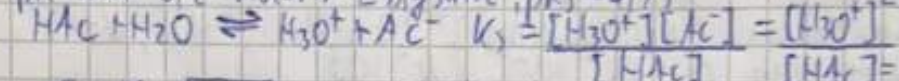
10g HCl-Gas in 200ml H_2O , m HCl = 10g

$$n_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{M_{HCl}} = \frac{10}{36,45} \text{ mol} = 0,274 \text{ mol}; C_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{V_{HCl}} = \frac{0,274 \text{ mol}}{0,2 \text{ l}} = 1,37 \text{ mol/l}$$

$$\rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = -\log[C_{HCl}] = 0,46$$

schwache Säure ($pK_s > 1$) pK_s muss berücksichtigt werden

pH-Wert 0,2-molarer Essigsäure, $pK_s = 4,75$



$$\rightarrow [H_3O^+] = \sqrt{K_s \cdot C_0} \rightarrow pH = 1/2[pK_s - \log C_0] = 1/2[4,75 - \log(0,2)] = 2,72 \quad (1)$$

Puffer

Pufferlösungen = Lsgn, die schwache Säure & ihre konjugierte Base (oder umgekehrt) enthalten, wechseln ihren pH-Wert bei Zusatz kleiner Mengen an starker Säure/Base nur geringfügig

Puffergleichgewichte: ausgehen von der Gleichung für die Produkte einer schwachen Säure in Wasser: $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ Henderson-Hasselbach-Gleichung:

$$K_s = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \rightarrow [H_3O^+] = K_s \frac{[HA]}{[A^-]} \rightarrow pH = pK_s + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

bei $pH = pK_s$: zu gleichen Teilen Säuremoleküle & korrespondierende Anionen

$\rightarrow$ Zugabe starke Säure (z.B. Salzsäure): Anionen treten mit H_3O^+ zu Säure zusammen, in Lsg. überwiegt Säurekonzentration

$\rightarrow$ Zugabe starke Base ($pH > pK_s$): Konzentration an Anionen überwiegt

Titration

maßanalytisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung v. Stoffen in Lsgn

bestimmte Menge Probedlösung wird tropfenweise Maßlsg. (bekannte Konz. v. Reagenz), zugegeben, bis zu bestimmtem Stoff verbracht

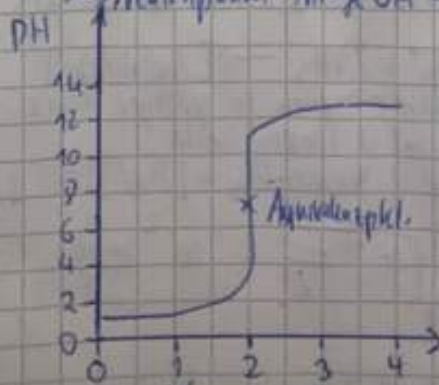
Titrationkurve: Abszisse: Titrationsgrad/Verbrauch an Titrant; Ordinate: pH-Wert

$\rightarrow$ Anfangspunkt: pH-Wert $\hat{=}$ einziger Säurekonzentration

$\rightarrow$ Pufferpunkt: pH-Wert $\hat{=}$ pK_s -Wert, in diesem Bereich verändert sich der pH-Wert bei Zugabe einer Säure/Base nur wenig

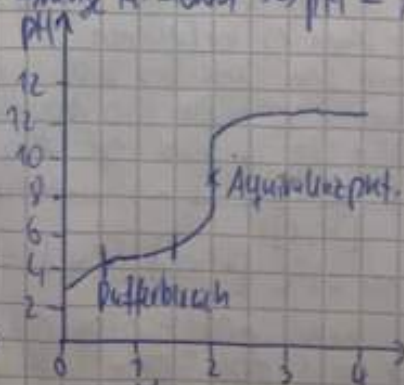
$\rightarrow$ Äquivalenzpunkt: theoretischer Endpt. der Titration, Punkt bei dem die Menge des zugeetzten Titranten der Menge an verbrauchtem Analyt äquivalent ist

$\rightarrow$ Neutralpunkt: Menge $OH^- \hat{=}$ Menge H^+ -Ionen $\rightarrow pH = 7$



V. Abtätung [l]

starke Säure mit starker Base



V. Abtätung [l]

schwache Säure mit starker Base

- Schwache Säure hat höheren Einstiegswert, da Konz. an H_3O^+ , also pH-Wert höher ist
- bei schwacher Säure steigt pH-Wert zunächst schneller an, im Bereich d. Äquivalenzpunktes jedoch weniger stark, weniger stark, da durch Natronlauge Essigsäure-Moleküle in Acetat-Ionen überführt werden $\rightarrow$ Pufferzone
- bei schwacher Säure entspricht Äquivalenzpunkt nicht gleich dem Neutralpunkt am Äquivalenzpkt. ist gesamte Essigsäure exakt neutralisiert $\rightarrow$ reine Natriumacetat-Lsg. mit 500mmol Acetat-Ionen in 100ml. Berechnung des pH-Werts mittels Gleichung (1) und ist > 7

- Indikatoren

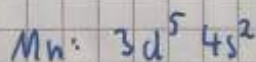
- Erkennung Umschlagspunkt / Neutralpunkt
- häufig organische Farbstoffe, deren ~~pH-Wert~~ Redoxpotential o. Färbepotential Farbe v. pH-Wert, Redoxpotential o. Anwesenheit bestimmter Ionen in Lsg. abhängt
- Abhängigkeit beruht darauf dass Indikator mit der Lsg. in einem chem. Lager steht, Beispiel Phenolphthalein

$$H_2In + H_2O \rightleftharpoons In^{2-} + 2H_3O^+$$
 farblos (pH 0-8,2) rosa (pH 8,2-14)
- Methylrot: pH-mischfärbung: rot; pH-Umkehrhergang: 4,2-6,3; pH hoch: gelb
- Bromkresolgrün: gelb; 5,2-5,5; blau

3.

Redoxchemie

- Oxidation: Abgabe e^- ; Teilreaktion bei der Verbindung e^- abgibt
- Reduktion: Aufnahme e^- ; Teilreaktion bei der Verbindung e^- aufnimmt
- Ox. & Red. immer gekoppelt $\rightarrow$ Redox-Reaktion = e^- -Übertragung zw. zwei Verb.
- Oxidationszahlen (formell Zahlen):
 - Elemente haben OZ 0
 - einatomige Ionen: OZ = Ionenladung
 - Summe OZ einer mehratomigen neutralen Verbindung ist 0
 - Summe OZ einer mehratomigen Ions ist gleich Gesamtladung dieses Ions
 - Fluor (F): höchste EN $\rightarrow$ immer OZ -I in Verbindungen
 - O: immer OZ -II außer in Peroxiden (-I), Superoxiden (-0,5) & mit Fluor (+II)
 - Halogenatome (Cl, Br, I) OZ -I, außer mit O oder Halogen mit höherer EN
 - Metallatome in Verbindungen als Ionen immer OZ = 0
 - Wasserstoff: +I, außer mit elektronegativeren Metallen (Metalle $\rightarrow$ Hydride) oder sich selbst
- Erhöhung OZ $\rightarrow$ Oxidation; Reduktion OZ $\rightarrow$ Reduktion
- Redoxgleichungen aufstellen:
 - Stöchiometrie aller Elemente $\neq$ H bzw. O richtigstellen & Oxidationsstufen bestimmen
 - Zahl der ausgetauschten e^- in Teilgleichungen bestimmen
 - Stöchiometrie für Ladungen richtigstellen, Ladungsansgleich durch H^+ (sauer) o. OH^- (basisch)
 - Stöchiometrie für O richtigstellen, indem auf Seite wo O fehlt H_2O zugegeben wird
 - so Teilgl. multiplizieren, dass e^- ausgeglichen, dann Gl. zu addieren
- Disproportionierung: Element während Redoxreaktion gleichzeitig Oxidations- & Reduktionsmittel, nach Reaktion Oxidationsstufe teils erhöht & teils erniedrigt
- Komproportionierung: Element während Redoxreaktion durch gleichzeitige Reduktion und Oxidation aus einer höheren & einer niedrigeren Oxidationsstufe zu zwei Atomen des gleichen Elements auf die mittlere Oxidationsstufe gebracht/gebildet
- Reduktionsmittel: Stoff, der einen anderen reduziert & dabei selbst oxidiert wird
- Oxidationsmittel: Stoff, der einen anderen oxidiert & dabei selbst reduziert wird



Chromatographie

- chromatographische Methoden = Verfahren zur Trennung v. Stoffgemischen zwischen einer stationären und einer mobilen Phase
- zwei physikalisch-chemische Vorgänge f. chromatographische Trennung ausgenutzt:
 - ungleiche Verteilung aufgrund Löslichkeitsunterschieden der Komponenten in beiden Phasen
 - unterschiedlich starke Adsorption auf unterschiedl. Adsorbens durch die Komponenten an der stationären Phase

- Komponenten eines Stoffgemisches wandern unterschiedl. weit mit mobiler Phase → Trennung
- bei Dünnschichtchromatographie (DC): stationäre Phase = dünne Schicht
- Träger Subst.: Glasplatten, Aluminium- & Polyesterfolien
- Adsorbensmittel/Adsorbens: (Silica) (E), Kieselgel (SiL), Aluminiumoxide (AL), Polymide (PA) = polare Adsorbensmittel oder Umkehrphasen (RP = reversed phases), unpolare, hydrophobe stationäre Phasen

- an Adsorbensmittel werden zur Trennung Verfahren (Adsorbent) entsprechend ihrer Polarität adsorbiert
- Laufmittel (Fließmittel) = mobile Phase → Kohlenwasserstoffe, (halogenierten Kohlenwasserstoffe, Ether, Aceton, Essigsäureethylester, Alkohole, Wasser geeignet)

- Kapillarkräfte entlang Oberfläche d. stat. Phase → mobile Phase wandert auf DL nach oben

- Phasengrenze stationär/mobile: fest/flüssig o. flüssig/flüssig

- chromatographische Trennung zw. fest/flüssig = Adsorptionschromatographie

→ Adsorptionsvorgang durch WW zw. Adsorbens, zu trennenden Substanzen & mobiler Phase (Elutionsmittel) charakterisiert

- chromatographische Trennung zw. flüssig/flüssig = Verteilungschromatographie

→ stat. Phase: Adsorbensschicht mit Feuchtigkeit film (z.B. Wasser aus Laborluft)

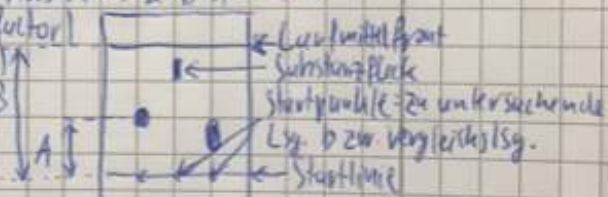
→ Misch-Verteilung

- quantitative Mf. Wanderungsweg: Verbindung bei geg. Adsorbens & bestimmtem

Laufmittel = R_F -Wert (Retentionsfaktor, engl. retention factor)

- R_F : Quotient Laufstrecke Substanz (Startpunkt bis Substanzfleck) und Laufstrecke Laufmittel (Startpunkt bis Laufmittelfront) B

$$R_F = \frac{A}{B} = \frac{\text{Strecke Startpunkt - Substanzfleck}}{\text{Strecke Startpunkt - Laufmittelfront}}$$



- $R_F < 1$ von Länge d. Chromatogramms unabhängig

- Faktoren: Temp., Adsorbens, Laufmittel Konz., Substanz-Lsg., Verteilungskoeff. → bis 10% Schwankungen

- Einsatz DC: Analyse Produktgemische, Verfolgung chem. Reaktionen, Reinheitskontrolle, Ermittlung Bedingungen f. präparative Säulenchromatographie

- Fließmittel (-gemisch) zweckentsprechend auswählen

→ polare Substanzen: starke polare Laufmittel, schwach polar: schwach polares Lsg.-mittel

- Elutionswirkung: Lsg.-mittel durchl. Zirkulationsführung, das WW zw. Substanz & mobiler Phase größer ist als zw. Adsorbens & mobiler Phase

- in versch. Laufmitteln Substanz versch. R_F -Werte → Laufmittel nach steigenden R_F -Werten ordnen → der Reihenfolge Ordnung erkennbar → Zunahme Polarität & zunehmende elektrostatische Wirkung, v.A. SiL- & AL-Phasen → elutrophe Reihe

- Reihen ≡ Verlauf Polarität d. Elutionsmittel verläuft parallel zur Dielektrizitätskonstante (DK)

- Elutrophe Reihen auf Adsorbens bezogen, für hydrophile (polare) Adsorbens wie Aluminiumoxid, Kieselgel → annähernd gleich

- für unpolare Umkehrphasen → Reihenfolge kehrt sich um

- Elutrophe Reihe (AL, SiL): Pentan, Hexan, ... (halogenierte Kohlenwasserstoffe, ... Wasser

- Substanzen höheren R_F -Wert, je tiefer Laufmittel in elutrophe Reihe steht (je polarer Laufmittel)

- geg. Laufmittel bringt zw. Substanzen so, dass weniger polare höheren R_F -Wert besitzt

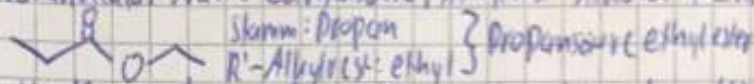
- Einführung -CH₃-Gruppe bei organischen Substanzen → R_F -Wert erhöht, polare Gruppen erniedrigen ihn (-COOH, -SO₃H, -OCH₃)

- mit Laufmittel aus einer Komponente → starke betriebsübliche Trennung → Gemische aus Komponenten

Versuch 6: Veresterung

- Carbonsäure Ester Derivat d. Carbonsäuren, (funktionelles) S: Ethergruppe $R-C(=O)-O-R'$
(R, R': Alkyl, Aryl)

- Nomenklatur Name Carbonsäure, Alkylrest Aldehyd + Endung, Alkylrest

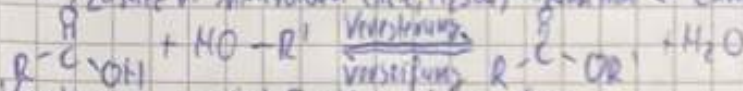


- alt: Namen der zur Alkoholkomponente gehörenden Alkylrestes voransetzen & Namen für Carboxylatrest (RCOO) anhängen, z.B. Ethylacetat

- Darstellung: Veresterung Carbonsäuren mit Alkoholen

~) infolge geringer Carboxylgruppenkonz. reagieren Carbonsäuren mit Alkoholen sehr langsam

→ Zusatz v. Mineralölen (Alk. H₂SO₄) → Reaktion zur Carbonisierung & Wasser möglich



- Verfestigung des Materials, Erhaltung des guten Zust.

- beide Reaktionen sind exotherm

- $$- \text{Geg. Konstante } K = \frac{[E_{\text{Pr}}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Sauer}] \cdot [\text{Alkohol}]}$$

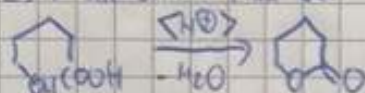
- Um quantitative Überführung d. Ions in Esr zu erreichen $\rightarrow$ Lager auf Seite des Esr verschieben $\rightarrow$ [Esr] muss möglichst groß werden

→ über (Hus) Alkoholl Carbonsäure (Körperflüssigkeit)

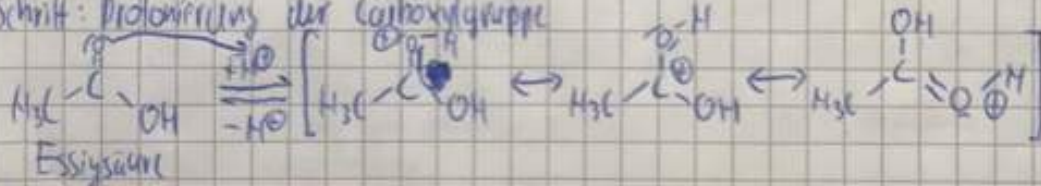
~> kontinuierliche Entfernung Erythrozyten aus Reaktionsgemisch

→ Wasser z.B. durch Wasserfenchelöl (H₂O) oder Abkühlen einer Mischung (Gemisch, aus 2 oder mehr chem. Verb. in bestimmter Flüssigkeit, deren Dampfdruck selber Zusammensetzung hat wie flüssige Phase) hier: H₂O + Lyngmil (linal, linalol, linalylacetat)

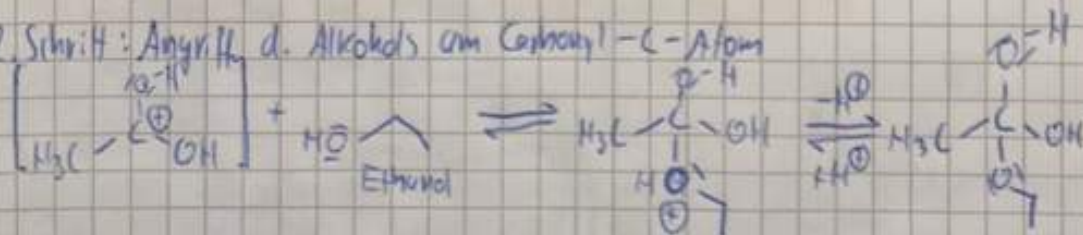
- Ester die durch intramolekulare H_2O -Abspaltung entstehen = Lactone



1. Schritt: Protonierung der Carboxylgruppe

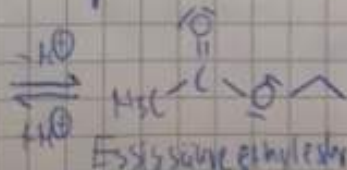
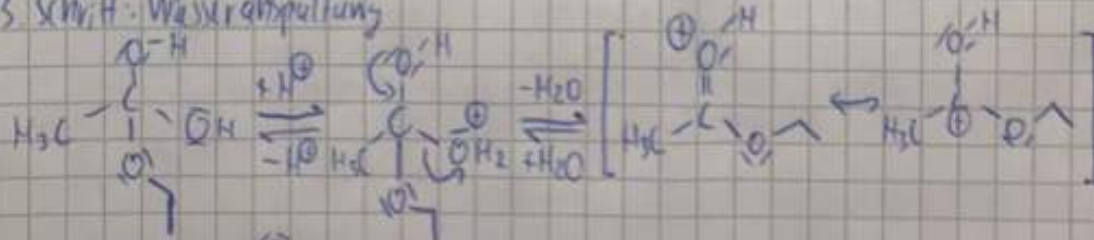


2. Schritt: Angriff d. Alkohols am Carbonyl-C-Atom

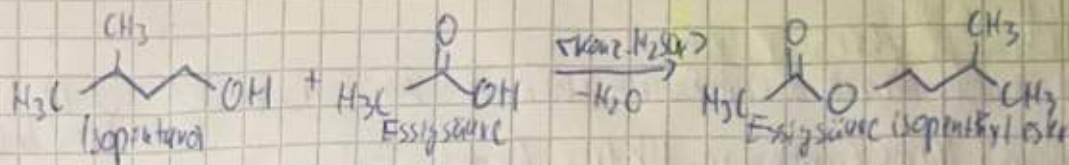


Reaktionsprodukt

- ### 3. Schritt: Wasserabspaltung

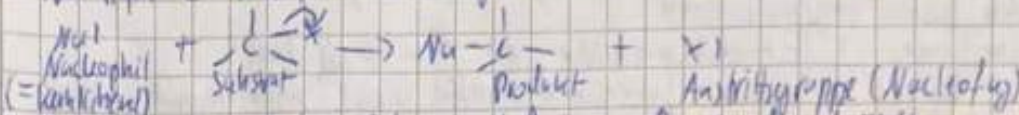


- niedermolekulare Ester: Fruchtgerüche, blumige Gerüche → Geruchsmoleküle - (aromatische) Stoffe
- Aromatische Ester: Ethylacetat (Pflanz), Butylacetat (Pflanz), Essigsäureethylester (Ananas), Essigsäurebutylester (Ananas), Essigsäureisobutylester (Pflanz), Essigsäureoctylester (Orange), Propionsäureethylester (Apfel), Salicylsäuremethylester (Bittere Orange, Wintergrün), (E)-Zimtsäuremethylester (Eukalyptus)



Versuch 7: Nucleophile Substitution

- bei nucleophiler Subst. ein geiziges (-Atom(sp³)) ersetzt Abgangsgruppe (Nu) ein an einem C-Atom gebundenen Atom/Atomgruppe X
- Nu liefert e⁻-Paar für neue Bindung & verdrängt X mit Bindungselektronenpaar

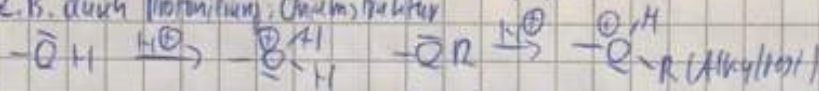


- Nucleophile v.a. neutrale Verbind. mit freiem e⁻-Paar oder Anionen (Alkylid.)
 I^- , Br^- , I^- , H_2O , RO^- , RCO_2^- , NH_3 , OH^- , O^-

- Abgangsgruppe X v.a. elektronegativere Atome (elektronenreicher als Kohlenstoff) oder Atomgruppen mit induktivem (-I-Effekt) die C-X-Bindung polarisieren (C⁺ X⁻)
 Cl , Br , OSO_2OH , OSO_2OR , O^- , R^- , NR_3 (Alkylid.)

Induktiver Effekt (-I-Effekt)

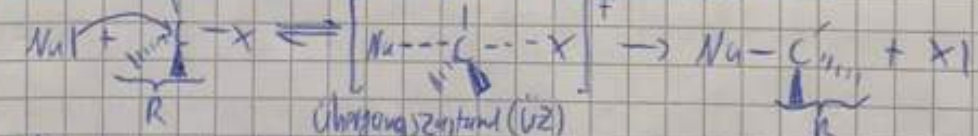
- ~ elektronischer Einfluss, den Substituent X über O-Bindung z.B. auf Kohlenstoffatom ausübt
- ~ Polarisierung der C-X-Bindung
- ~ -I-Effekt verstärkt sich mit zunehmendem Abstand v. Subst. ab: $\text{C}^{\delta+}-\text{C}-\text{C}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$
- ~ Substituent -I-Effekt, wenn er bei Bindung an C-Atom die Bindungselektronen stärker anzieht als ein H-Atom, umkehrt: +I-Effekt
- ~ -I-Effekt stärker je größer ΔEN zw. Subst. X & benachbartem C der C-X-Bindung
- OH- I OR- I NH₂ I NR₂- schließlich keine Abgangsgruppe können, elektr. attr. = chem. mal. attr. werden z.B. durch Protonierung, Oumstrukturierung



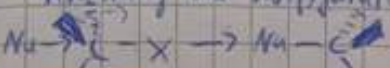
- Nucle. Subst. läuft am leichtesten ab, desto besser stabilis. Abgangsgruppe & je stärker Nucleophil ist
- S_N-Reaktion: 2 Prozesse: Nucleophiler Angriff Nucleophil Nu auf Substituiertes R-X & Bildung Nu-C-Bindung & Abtritt Substituent X unter heterolytischer Spaltung d. C-X-Bindung

- ~ zwei Grenzmechanismen für Reaktionsverlauf von S_N-Reaktionen:
- 1. C-Nu-Bindungsbildung & C-X-Bindungsbruch gleichzeitig (gleichzeitig) in einem Reaktionsschritt => S_N2-Reaktion, bimolekular
- 2. Spaltung C-X-Bindung geht vorab, d. Nu-C-Bindung voran (zwei Reaktionschritte) => S_N1-Reaktion, monomolekular

S_N2: bimolekulare nucle. Subst.: Bindungsbruch & -neubildung gleichzeitig

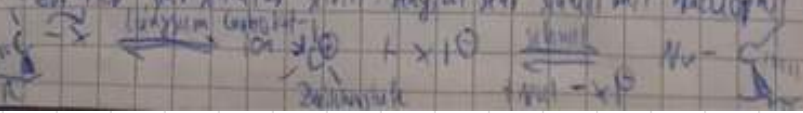


- ~ Nu nähert sich polaren Substrat von Seite an, die Substituenten X (Abgangsgruppe) gegenüber liegt (nucleophiler Rückseitenangriff) & tritt mit Ant-R in WW
- ~ synchron mit Bildung Nu-C-Bind. vergrößert sich Bindungslänge zw. R & X, daher wird ÜZ durchlaufen (Nu noch nicht sehr fest gebunden, X noch nicht vollständig gelöst)
- ~ Abgangsgruppe X wird abgespalten, Substitutionsprodukt Nu-R gebildet
- ~ da an diesem geschlossenen System (geschlossener Schritt) beide Reaktionspartner Nu & Substrat beteiligt sind, wird dieser Mechanismus bimolekulare nucleophile Subst. (S_N2-Reaktion) genannt
- ~ Reaktionsgeschw. v. d. v. konz. Substrat R-X & Nucleophil Nu => Reaktion 2. Ordnung
 $\text{S}_{\text{N}2} = k[\text{R-X}] \cdot [\text{Nu}]$
- ~ E-Subst. R-X-Substrate durch elektronegatives C-Atom (hoher Ladungszentrum) i.H.v. Umkehrung der Konfiguration (Inversion) = Walden-Umkehr



S_N1: unimolekulare monomolekulare nucleophile Substitution

- ~ langsamer, langsame Reaktionsgeschw.: heterolytische Spaltung C-X-Bindung unter Abtritt v. X & Bildung Carbokation als Zwischenstufe
- ~ zweiter, sehr schneller Schritt: reagiert sehr schnell mit Nucleophil Nu zu Subst. Nu-R



- ~> im geschw. Bestmöglichen (langsam) 1. Reaktionsstufe (Bildung Carbeniumion) nur ein Reaktionspartner beteiligt (Substrat R-X selbst) => monomolekulare nucle. Subst. oder S_N1
- ~> Reaktionsgeschw. r nur v. Konz. Substrat abhängig
 $r_{SN1} = k[RX]$ also hat Änderung Konz. Nucleophil keinen Einfluss auf Reaktionsgeschw.
- ~> Verwendung chiraler R-X-Substrat -> bei S_N1 Racemisierung, da Na des Substrat von beiden Seiten angreifen kann
 ~> Racemisierung: 1:1-Enantiomerengemischung als Reaktionsprodukt
- ~> Solvolysen: Gruppe Substrat durch Lösungsmittelmolekül ersetzt (Wasser -> Hydrolyse, Alkohol -> Alkolyse)
- Einflussgrößen bei nucleophiler Subst.
- ~> S_N1 & S_N2 Grenzfall mit kontinuierlichem Spektrum an Übergängen
- ~> ob S_N1 oder S_N2 abh. von:
 - ~> Struktur Substrat (R-X) => sterische, elektronische Effekte
 - ~> Nucleophilie (Stärke) Nu
 - ~> Austrittsfähigkeit Nucleofug X
 - ~> Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temp., Konz., Zeit...)

Versuch 8: Elektrophile Addition und Eliminierung

Addition (Additionsmultivariat)

- Alkyne:

→ Analyse von v. zwei Atomen / Gruppen (X & Y) an Mehrfachbdg. (Doppel- (Br, Iod, Fuchtdg))

- Elektrophile Additionen (AE)

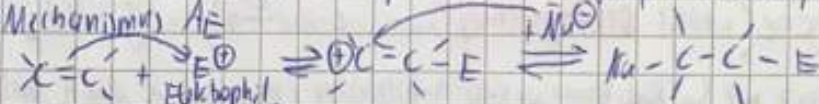
→ C=C-DB in Alkenen: im MO-Modell durch eine σ - & eine π -Bdg.

→ σ -Bdg. durch Überlappung zweier sp^2 -Hybridorbitale eines jeden C-Atoms, π -Bdg. durch zwei senk. stehende p-Orbitale der beiden C-Atome



→ C=C-DB v. Alkenen: diffuse Region hoher π -Elektronendicht. (H-Elektrophilwirkung), somit hohe negative Ldg. dichte → liegt oben & unterhalb d. Molekülebene u. v. somit leicht protonierbar bzw. lässt sich mit elektrophilen Teilchen angreifen → Elektrophile Addition (AE)

→ Mechanismus AE



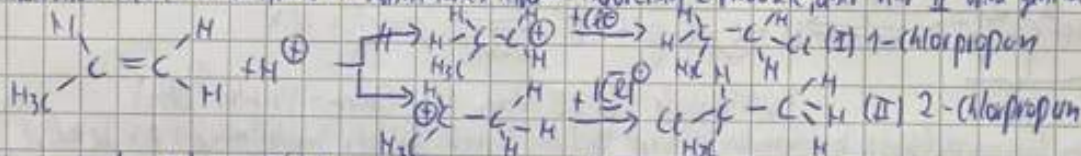
1. Schritt: Elektrophil E^+ greift mit π -e- der C=C-DB & addiert unter Ausbildung eines (un)stabilen (π -Bdg. wird zu C-E- σ -Bdg.)

angestrebtes Elektrophil (z.B. H^+) muss dabei nicht unbedingt positive Ldg. tragen, oft genügt positiviertes Ende v. polarisiertem Molekül (z.B. Br_2)

2. Schritt: Carbokation reagiert mit Nucleophil Nu^- ab

- AE von Halogenwasserstoffsäuren (z.B. HBr, HCl, ...) = Hydrohalogenierung

→ Addition HHal an ungesätt. Substituiertes Alken: theoretisch 2 Produkte, aber nur 1 wird gebildet



→ ungesätt. Alken: Elektrophil addiert so, dass stabileres Carbokation gebildet wird, es gilt:

Stabilität tertiäres Carbokation > sekundäres > primäres

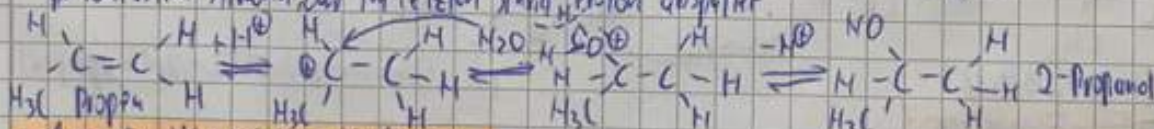
→ Regel v. Markownikow: Wasserstoff (bzw. Hal) wandert an C-Atom der DB, das die meisten Hs trägt

- AE von Wasser = Hydratisierung

→ nur in Gegenwart v. starker Säure kann Wasser an C=C-DB addiert werden

→ auch hier: Markownikow-Produkt

→ Alken v. Säure erst protoniert, Carbokation dann von Nucleophil Wasser angegriffen & bildet protonierten Alkohol, der im letzten Schritt Proton abspaltet

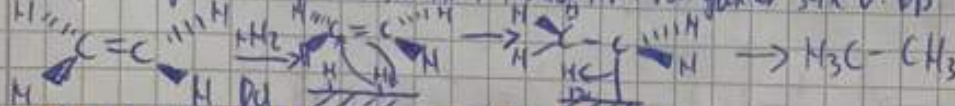


- AE von Wasserstoff = Hydrierung

→ ungesätt. Alkene durch Addition v. H_2 in Gegenwart von Pd-/Pt-Katalysator in Alkane

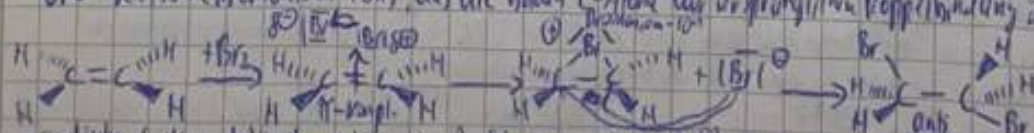
→ Hauptfkt. Kat.: Aktivierung Wasserstoff, H-Atome binden an Metalloberfläche

→ Hydrierung verläuft syn (cis)-Addition: H_2 addiert von gleicher Seite v. DB



- AE von Halogenen (Br_2 , I_2 , ...) = Halogenierung

→ Bromierung: ungesätt. Molekül tritt mit Br_2 -Molekül unter Ausbildung π -Komplex in WW → Polarisierung $Br-Br$ -Bdg. d.h. nucleophile π -Bdg. d. C=C-DB kann ein Ende des Br_2 -Moleküls angreifen → zweites Br wird als Bromid-Ion (Br^-) verdrängt, dabei bildet sich cyclisches Br^+ -Kation (Bromonium-Ion), das die beiden C-Atome der ursprüngl. Doppelbindung überbrückt



→ cyclisches System bleibt zwar 2. Schritt von $Nu^-(Br^-)$ nur noch v. gegenüberliegenden Seite angegriffen werden → stereospezifisch anti (trans-Addition)

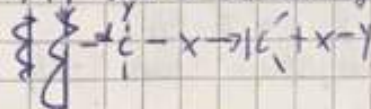
→ Bromierung leicht zu verfolgen, da rot-braune Farbe v. Br bei Alkanen unmittelbar verschwindet

• Eliminierung (Eliminierungsreaktion)

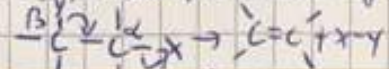
- Alkynes

→ Abspaltung zwei Atome Alkylgruppen aus Molekül, Stellung d. beiden Gruppen zueinander bestimmt Struktur d. Endproduktes, 2 Grundtypen:

1. α, β - oder α -Eliminierungen: Gruppen X & Y von gleichem Atom abgespalten, führt zur Sys-temen mit π -System (z.B. Carben)

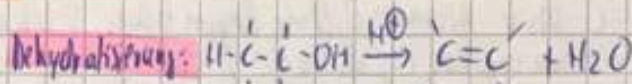
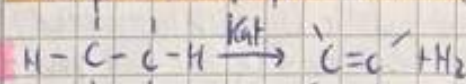


2. β - oder β -Eliminierungen: X & Y v. benachbarten Atomen abgespalten, Ausbildung Mehrfachbindung (Doppel- oder Dreifachbindung)

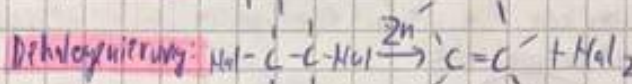
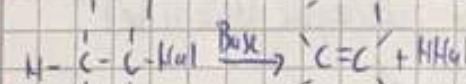


- Beispiele wichtiger β -Eliminierungen

Dehydrierung:



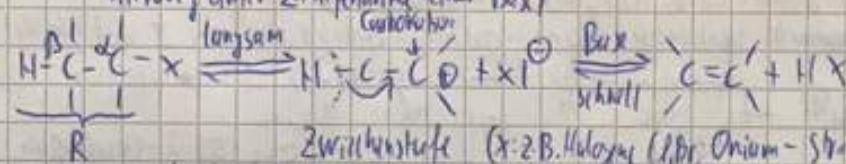
Dehydrohalogenierung:



→ β -El. oft im Konkurrenz mit S_N -Reaktion, anstelle Substitution Abgangsgruppe X durch Nukleophil Nu: zusätzlich zu Abgangsgruppe X ein weiteres Atom / Atomgruppe (z.B. Proton) an direkt benachbarten Atom abgespalten

- E_1 -Eliminierung

1. Schritt: langsame, Heterolyse ($C-X$ -Bindg., d.h. Abspaltung X unter Ausbildung Carbokation als Zwischenstufe)
2. Schritt: schnell, vom β -C-Atom d. entstandenen Carbokations wird H^+ abgespalten → Bildung Alken d.h. Deprotonierung unter Zuhilfenahme einer Base



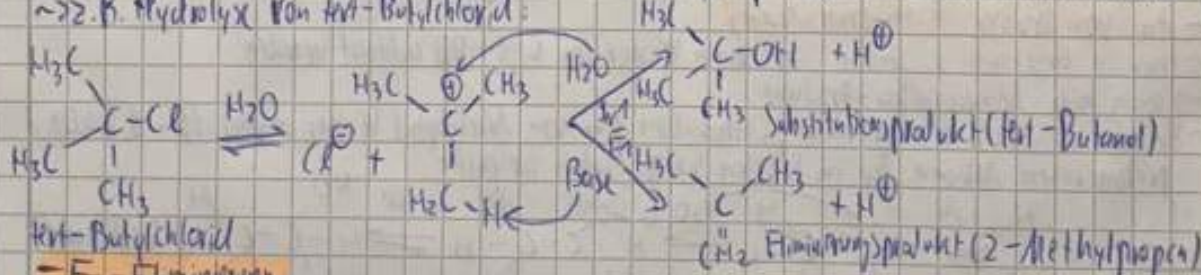
Zwischenstufe (X: z.B. Halogen, z.B. Onium-Struktur OH_2^+)

→ im langsame (geschw. bestimmende) 1. Schritt Bildung Carbokation nur Substratmolekül R X beteiligt
⇒ unimolekulare Eliminierung bzw. E_1 ; Reakt. geschw. v. nur v. [Edukt] abhängig = Reaktion 1. O.

$$k = k[RX]$$

→ Bildung Carbokation für E_1 & S_N1 gemeinsame Zw.stufe → paralleles Ablaufen → Konkurrenzreaktion

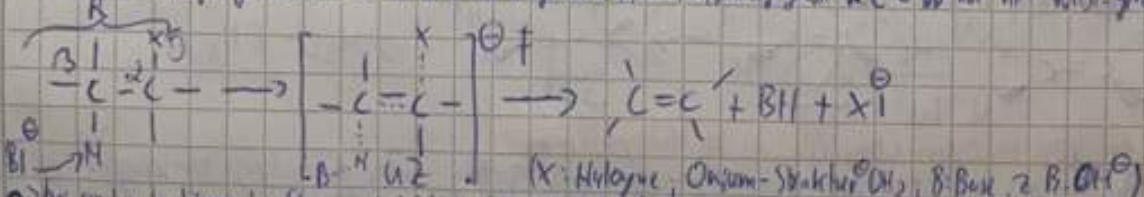
→ z.B. Hydrolyse von tert-Butylchlorid:



- E_2 -Eliminierung

Synchronprozess ohne Zwischenstufe: Abspaltung Gruppe Y (oft Proton) am β -C-Atom & Abgangsgruppe X gleichzeitig unter Ausbildung Mehrfachbindung, d.h. Base B (z.B. OH^-) abstrahiert das Proton & gleichzeitig tritt Abgangsgruppe X unter Bildung einer DB aus

Denkmal Übergangszustand: $C-X$ & $C-H$ Bindg. noch nicht vollständig gelöst & $C=C$ noch nicht vollst. gebildet



→ im geschw. bestimmenden (langsamsten) Schritt Substrat R & Base B beteiligt → bimolekulare Eliminierung bzw. E_2 ; v. [Substrat] & [Base] abh. ⇒ Reaktion 2. Ordnung

$$k = k[RX] \cdot k[B]$$

→ E_2 & S_N2 beiden Synchronprozess ohne unterschiedliche OZE → keine Konkurrenzreaktionen

→ z.B. 2-Chlor-3-methylpropan mit Natrium-tert-Butanolat

