

Chemie 12

Chemie für das erhöhte
Anforderungsniveau

Gymnasium Bayern

C.C.Buchner

Chemie Bayern – Sek II

Herausgegeben von Ernst Hollweck und Thomas Weingand

Chemie 12

Chemie für das erhöhte Anforderungsniveau (eA)

Nadine Boele, Sebastian Fiedler, Tobias Fröhlich, Simon Haselbauer, Ernst Hollweck, Simon Kleefeldt, Bernhard Lieske, Elisabeth Marschall, Tina Müller, Lena Pfeifer, Christian Preitschaft, Kerstin Reichenberger, Harald Steinhöfer, Timo Wachter, Thomas Weingand, Philipp Weyer und Anna-Lena Wieland unter Verwendung von Beiträgen der Autorinnen und Autoren folgender Werke:

- ISBN 978-3-661-06011-8 - ISBN 978-3-661-06002-6
- ISBN 978-3-661-06022-4 - ISBN 978-3-661-06015-6
- ISBN 978-3-661-06041-5

Zu diesem Lehrwerk sind erhältlich:

Digitales Lehrermaterial **click & teach** Einzellizenz, WEB-Bestell-Nr. 060451

Weitere Lizenzformen (Einzellizenz flex, Kollegiumslizenz) und Materialien unter www.ccbuchner.de.

Dieser Titel ist auch als digitale Ausgabe **click & study** unter www.ccbuchner.de erhältlich.

Die enthaltenen Links verweisen auf digitale Inhalte, die der Verlag bei verlagsseitigen Angeboten in eigener Verantwortung zur Verfügung stellt. Links auf Angebote Dritter wurden nach den gleichen Qualitätskriterien wie die verlagsseitigen Angebote ausgewählt und bei Erstellung des Lernmittels sorgfältig geprüft. Für spätere Änderungen der verknüpften Inhalte kann keine Verantwortung übernommen werden.

An keiner Stelle im Schülerbuch dürfen Eintragungen vorgenommen werden.

Haftungshinweis: Die Versuchsvorschriften in diesem Buch wurden sorgfältig, auf praktischen Erfahrungen beruhend, entwickelt. Da Fehler aber nie ganz ausgeschlossen werden können, übernehmen der Verlag und die Autorinnen und Autoren keine Haftung für Folgen, die auf beschriebene Versuche zurückzuführen sind. Mitteilungen über eventuelle Fehler und Vorschläge zur Verbesserung werden dankbar angenommen.

1. Auflage, 1. Druck 2025

Alle Drucke dieser Auflage sind, weil untereinander unverändert, nebeneinander benutzbar.

Dieses Werk folgt der reformierten Rechtschreibung und Zeichensetzung. Ausnahmen bilden Texte, bei denen künstlerische, philologische oder lizenzrechtliche Gründe einer Änderung entgegenstehen.

© 2025 C. C. Buchner Verlag, Bamberg

Das Werk und seine Teile sind urheberrechtlich geschützt. Jede Nutzung in anderen als den gesetzlich zugelassenen Fällen bedarf der vorherigen schriftlichen Einwilligung des Verlags. Hinweis zu §§ 60 a, 60 b UrhG: Weder das Werk noch seine Teile dürfen ohne eine solche Einwilligung eingescannt und/oder in ein Netzwerk eingestellt werden. Dies gilt auch für Intranets von Schulen und sonstigen Bildungseinrichtungen. Fotomechanische, digitale oder andere Wiedergabeverfahren sowie jede öffentliche Vorführung, Sendung oder sonstige gewerbliche Nutzung oder deren Duldung sowie Vervielfältigung (z.B. Kopie, Download oder Streaming), Verleih und Vermietung nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlags.

Nutzungsvorbehalt: Die Nutzung für Text und Data Mining (§ 44 b UrhG) ist vorbehalten, insbesondere für die (Weiter-)Entwicklung und das Training jeglicher KI-Systeme. Dies betrifft nicht Text und Data Mining für Zwecke der wissenschaftlichen Forschung (§ 60 d UrhG).

Redaktion: Michaela Heumann, Verena Huber

Layout und Umschlag: Petra Michel, Amberg

Satz: mgo360 GmbH & Co. KG, Bamberg

Illustrationen: Stefan Dangel, München; Helmut Holtermann, Dannenberg;

Stelzner Illustration & Grafikdesign, Frankfurt; Angelika Kramer, Stuttgart

produktsicherheit@ccbuchner.de

www.ccbuchner.de

ISBN 978-3-661-06042-2

Liebe Schülerin, lieber Schüler,

Sie haben das Fach Chemie mindestens in der Jahrgangsstufe 12 weiter belegt – herzlichen Glückwunsch zu Ihrer Wahl! Das Fach Chemie ist Grundlage und Teil zukunftsweisender Forschung und Entwicklung. Die Lebensumstände von uns allen – heute und morgen – werden durch die Erkenntnisse aus der chemischen Forschung und deren Anwendung in entscheidender Weise beeinflusst. Beispielhaft seien die Steigerung der Nachhaltigkeit in industriellen Prozessen, die Weiterentwicklung in der Medizin und die überfachliche Zusammenarbeit mit den weiteren Naturwissenschaften genannt.

Mit diesem Buch können Sie nun in der 12. Jahrgangsstufe Ihr bisher erworbenes Grundlagenwissen der Chemie reaktivieren, erweitern und auf neue, zukunftsrelevante Themenfelder anwenden.

Sie erarbeiten sich Grundlagen des Atombaus und der Analytik. Sie werden Ihr Wissen und Können zur chemischen Bindung wieder aufgreifen und anhand zusätzlicher Modelle erweitern.

Die Kohlenwasserstoffe mit deren Bedeutung als Energieträger und mit der genauen Betrachtung des Reaktionsverhaltens werden ein weiterer Schwerpunkt in diesem Schuljahr sein. Anhand der Erarbeitung ausgewählter Reaktionsmechanismen werden Sie den Verlauf chemischer Reaktionen genauer begreifen.

Die Beeinflussung der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen stellt einen weiteren Themenschwerpunkt dar. Sie lernen das Konzept des chemischen Gleichgewichts kennen, das sich aufgrund seiner Dynamik von anderen Gleichgewichten unterscheidet. Am Beispiel der Elektrochemie werden Sie dieses Konzept anwenden, wobei Sie korrespondierende Redoxpaare betrachten.

Mit dem neu erworbenen Wissen werden Sie Fragen wie z. B. die folgenden beantworten können:

Wie ist die Atomhülle aufgebaut und was hat dies mit dem vollständigen Periodensystem zu tun?

Wie lassen sich charakteristische funktionelle Gruppen wie z. B. Aldehyd-Gruppen nachweisen?

Wie unterscheiden sich die verschiedenen chemischen Bindungstypen?

Was unterscheidet fossile und nachwachsende Rohstoffe?

Sind Halogenkohlenwasserstoffe eine Gefahr für die Umwelt?

Beeinflusst ein Katalysator eine chemische Reaktion?

Was haben die Ozeane mit dem Kohlenstoffdioxidgehalt der Atmosphäre zu tun?

Welche Prozesse laufen in einem Lithium-Ionen-Akku ab?

Welche ökonomischen und ökologischen Aspekte sprechen für bzw. gegen die Elektromobilität?

Außerdem erarbeiten Sie sich grundlegende Techniken des wissenschaftlichen Arbeitens wie z. B. Quellenrecherche oder den Umgang mit digitalen Kompetenzen wie u. a. das digitale Zeichnen von Molekülstrukturen.

Vielleicht leistet dieses Buch auch einen Beitrag dazu, Sie für das Fach Chemie zu begeistern, sodass Sie eine berufliche Perspektive entdecken. Bezogen auf das Fach Chemie gibt es eine Vielzahl von beruflichen Tätigkeitsfeldern, denn die chemische Industrie ist nach der Autoindustrie und dem Maschinenbau die drittgrößte Branche. Auf jeden Fall erhalten Sie die Gelegenheit, die Chemie in Ihrem Alltag und darüber hinaus weiter zu entdecken.

Bei all Ihren Vorhaben wünschen wir Ihnen viel Erfolg!

Die Herausgeber

1 Grundlagen für die 12. Jahrgangsstufe 12

Alles im Blick: Grundlagen für die 12. Jahrgangsstufe	12
FACHMETHODE: Sicher arbeiten im Chemielabor	21
ERKENNTNISGEWINNUNGSKOMPETENZ:	
Den naturwissenschaftlichen Erkenntnisweg gehen	22
KOMMUNIKATIONSKOMPETENZ: Mit einer Gefahrenstoffdatenbank umgehen	23



2 Atombau und Analytik 24

■ Startklar?	26
2.1 Emissionsspektren und deren Deutung	28
2.1.1 Versuche und Material	28
2.1.2 Der Feinbau der Atomhülle	30
2.1.3 Die Erweiterung der Quantenzahlen	32
eA Arbeitsblatt: Der ZEEMAN-Effekt	1
2.1.4 EXKURS: Die Entwicklung des Atommodells	33
2.2 Elektronenkonfiguration und vollständiges Periodensystem	34
2.2.1 Versuche und Material	34
2.2.2 Das Aufbauprinzip und die Elektronenkonfiguration	36
2.2.3 Der Aufbau des Periodensystems	38
2.2.4 FACHMETHODE:	
Die Elektronenkonfiguration in der Kästchenschreibweise angeben	39
eA Arbeitsblatt: Der STERN-GERLACH-Versuch	3
2.3 Hinweise und Nachweise auf Ionen	40
2.3.1 Versuche und Material	40
2.3.2 Verschiedene Nachweisverfahren und Strategien	42
2.3.3 KOMMUNIKATIONSKOMPETENZ:	
Wissenschaftliche Quellen finden und nutzen	44
2.3.4 ERKENNTNISGEWINNUNGSKOMPETENZ:	
Quellen richtig zitieren	46
2.4 Nachweise für funktionelle Gruppen	48
2.4.1 Versuche und Material	48
2.4.2 Qualitative Nachweisreaktionen für funktionelle Gruppen	50
2.4.3 ERKENNTNISGEWINNUNGSKOMPETENZ:	
Die Validität naturwissenschaftlicher Untersuchungen beurteilen	52
2.4.4 ERKENNTNISGEWINNUNGSKOMPETENZ:	
Die Gültigkeit gewonnener Erkenntnisse reflektieren	53
2.5 eA Grundlagen der Komplexchemie	5
2.5.1 Versuche und Material	5
2.5.2 Ein neuer Bindungstyp – die Komplexverbindung	7
2.5.3 Bau und Benennung von Komplexverbindungen	9

2.6	eA	Komplexverbindungen in Natur, Alltag und Technik	11
2.6.1		Versuche und Material	11
2.6.2		Bedeutung von Komplexen in Natur, Alltag und Technik	13
2.7	eA	Funktionsweise der Chromatografie	15
2.7.1		Versuche und Material	15
2.7.2		Die Dünnschichtchromatografie	17
2.7.3		FACHMETHODE: Ein Dünnschichtchromatogramm erstellen und auswerten	19
2.7.4		Computergestützte Chromatografie - HPLC	21
2.7.5		Computergestützte Chromatografie - GC	23
2.7.6		FACHMETHODE: Durchführung und Auswertung einer Gaschromatografie	24
2.8	eA	Redoxtitrationen	25
2.8.1		Versuche und Material	25
2.8.2		Redoxtitration zur quantitativen Analyse	27
		FACHMETHODE: Redoxtitrationen auswerten	
2.9	eA	Komplexometrische Titration und Wasserhärtebestimmung	29
2.9.1		Versuche und Material	29
2.9.2		Konzentrationsbestimmung durch Komplexometrie	31
		FACHMETHODE: Komplexometrische Titrations auswerten	
2.9.3		FACHMETHODE: Computergestützte Titrations	33
2.10	eA	Quantitative Fotometrie	35
2.10.1		Versuche und Material	35
2.10.2		Das Fotometer und quantitative Analysen	37
2.10.3		FACHMETHODE: Eine Kalibriergerade erstellen	39
■		Alles im Blick	54
■	eA	Alles im Blick	41
■		Zum Üben und Weiterdenken	56
■		Ziel erreicht?	58
■		Abi-Training	60

3 Chemische Bindung 62

■	Startklar?	64
3.1	Chemische Bindungen und zwischenmolekulare Wechselwirkungen	66
3.1.1	Versuche und Material	66
3.1.2	Metalle und Salze und deren Bindungstypen	68
3.1.3	Elektronenpaarbindung und zwischenmolekulare Wechselwirkungen	70
3.2	Atomorbitale und Wellenfunktion	72
3.2.1	Versuche und Material	72
3.2.2	Von Wellen und Teilchen	74
3.2.3	Das Orbitalmodell	76



3.3 Die Molekülorbital-Theorie	78
3.3.1 Versuche und Material	78
3.3.2 Molekülorbitale als Linearkombination von Atomorbitalen	80
3.3.3 Bindungsverhältnisse in zweiatomigen Element-Molekülen	82
3.3.4 ERKENNTNISGEWINNUNGSKOMPETENZ: (Anti-)Bindende Molekülorbitale dreidimensional darstellen	83
3.4 Hybridisierung	84
3.4.1 Versuche und Material	84
3.4.2 Hybridisierung von Orbitalen	86
3.4.3 Moleküle mit mehr als einer Doppelbindung	88
3.4.4 MEDIENKOMPETENZ: Molekülgeometrien und Elektronenverteilungen vorhersagen	89
■ Alles im Blick	90
■ Zum Üben und Weiterdenken	92
■ Ziel erreicht?	94
■ Abi-Training	96

4 Kohlenwasserstoffe – Energieträger und Reaktionspartner 98

■ Startklar?	100
4.1 Fossile und nachwachsende Rohstoffe	102
4.1.1 Versuche und Material	102
4.1.2 Fossile Rohstoffe	104
4.1.3 Nachwachsende Rohstoffe	106
4.1.4 BEWERTUNGSKOMPETENZ: Chemische Sachverhalte beurteilen und bewerten	108
4.2 Reaktionsenergie und Reaktionsenthalpie	110
4.2.1 Versuche und Material	110
4.2.2 Energieformen und Energieumsatz	112
4.3 Molekülbau und Verbrennungswärme	114
4.3.1 Versuche und Material	114
4.3.2 Verbrennungswärme und Brennwert	116
4.3.3 Die Standard-Reaktionsenthalpie	118
FACHMETHODE: Standard-Reaktionsenthalpien berechnen	119
4.4 Herstellung und Verwendung von Halogenkohlenwasserstoffen	120
4.4.1 Versuche und Material	120
4.4.2 Halogenierung von Alkanen	122
4.4.3 Halogenierung von Alkenen	124



4.5	eA	Nukleophile Substitution an Halogenalkanen	43
4.5.1		Versuche und Material	43
4.5.2		Die nukleophile Substitution – eine Donator-Akzeptor-Reaktion	45
4.6	eA	Aromatizität und Mesomerie	47
4.6.1		Versuche und Material	47
4.6.2		Benzol – ein Aromat	49
4.6.3		Mesomerie in Aromaten	51
4.7	eA	Reaktivität und Reaktionen von Aromaten	53
4.7.1		Versuche und Material	53
4.7.2		Die elektrophile aromatische Substitution S_EAr	55
4.7.3		Die radikalische Seitenkettensubstitution an Aromaten S_{Ar}	57
4.8	eA	Induktive und mesomere Effekte	59
4.8.1		Versuche und Material	59
4.8.2		Acidität von Phenol	61
4.8.3		Basizität von Anilin	63
4.9	eA	Aromaten in Natur und Alltag	65
4.9.1		Versuche und Material	65
4.9.2		Die Bedeutung aromatischer Verbindungen	67
4.9.3		Gesundheitliche Wirkungen von Aromaten	69
■		Alles im Blick	126
■	eA	Alles im Blick	71
■		Zum Üben und Weiterdenken	128
■		Ziel erreicht?	130
■		Abi-Training	132

5 Geschwindigkeit chemischer Reaktionen und chemisches Gleichgewicht 134

■	Startklar?	136
5.1	Die Reaktionsgeschwindigkeit	138
5.1.1	Versuche und Material	138
	eA Arbeitsblatt: Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit	73
5.1.2	Die Reaktionsgeschwindigkeit erklären und beeinflussen	140
5.2	Der Einfluss von Katalysatoren	142
5.2.1	Versuche und Material	142
5.2.2	Der Einfluss von Katalysatoren auf chemische Reaktionen	144



5.3	Chemisches Gleichgewicht und Massenwirkungsgesetz	146
5.3.1	Versuche und Material	146
5.3.2	Hin- und Rückreaktion im Gleichgewicht	148
5.3.3	Das chemische Gleichgewicht auf Teilchenebene	150
5.3.4	FACHMETHODE: Computersimulation eines chemischen Gleichgewichts	151
5.3.5	Das Massenwirkungsgesetz	152
5.3.6	FACHMETHODE: Berechnungen mit dem Massenwirkungsgesetz durchführen	154
5.3.7	eA FACHMETHODE: Berechnungen mit dem Massenwirkungsgesetz durchführen	75
5.4	Beeinflussung des chemischen Gleichgewichts	156
5.4.1	Versuche und Material	156
5.4.2	Beeinflussung des chemischen Gleichgewichts durch Konzentrationsänderung	158
5.4.3	Der Einfluss der Temperatur und des Drucks	160
5.4.4	Der Einfluss von Katalysatoren auf das chemische Gleichgewicht	162
5.4.5	EXKURS: Ozon – der Filter für unser Leben	163
5.5	Anwendung des Massenwirkungsgesetzes	164
5.5.1	Versuche und Material	164
5.5.2	Das HABER-BOSCH-Verfahren	166
5.5.3	Die Bedeutung chemischer Gleichgewichte	168
5.5.4	EXKURS: FRITZ HABER und CARL BOSCH	170
5.5.5	eA Phosphatfällung in der Kläranlage	77
5.6	eA Löslichkeitsgleichgewichte	79
5.6.1	Versuche und Material	79
5.6.2	Lösen und Fällern von Salzen	81
	FACHMETHODE: Mit der Löslichkeitskonstante rechnen	
■	Alles im Blick	172
■	Zum Üben und Weiterdenken	174
■	Ziel erreicht?	176
■	Abi-Training	178

6 Redoxgleichgewichte 180

■	Startklar?	182
6.1	Korrespondierende Redoxpaare	184
6.1.1	Versuche und Material	184
6.1.2	Elektronenübergänge und Reaktionsenthalpie	186
6.2	GALVANISCHE Zelle und elektrochemische Spannungsreihe	188
6.2.1	Versuche und Material	188
6.2.2	Die Entwicklung GALVANISCHER Zellen	190
6.2.3	Halbzellenkombinationen und die Spannungsreihe	192



6.2.4	eA Arbeitsblatt: Optimierung GALVANISCHER Zellen	83
6.3	Primärzellen in Alltag und Technik	194
6.3.1	Versuche und Material	194
6.3.2	Tragbare Energie durch chemische Prozesse	196
6.3.3	Die Brennstoffzelle	198
6.4	Erster und zweiter Hauptsatz der Thermodynamik	200
6.4.1	Versuche und Material	200
6.4.2	Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	202
6.4.3	Der zweite Hauptsatz und die Entropie	204
6.4.4	eA FACHMETHODE: Den Einfluss von Enthalpie- und Entropieänderungen auf die Richtung chemischer Reaktionen berechnen	85
6.5	Akkumulatoren und Elektromobilität	206
6.5.1	Versuche und Material	206
6.5.2	Akkumulatoren	208
6.5.3	Elektromobilität	210
6.6	eA Konzentrationszellen	87
6.6.1	Versuche und Material	87
6.6.2	Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotentials	89
6.6.3	FACHMETHODE: Die Spannung GALVANISCHER Zellen mithilfe der NERNST-Gleichung berechnen	91
6.6.4	EXKURS: Angewandte Elektrochemie – Trinkwasseranalyse	92
■	Alles im Blick	212
■	Zum Üben und Weiterdenken	214
■	Ziel erreicht?	216
■	Abi-Training	218

Anhang

220

Lösungen zu „Startklar?“ und „Ziel erreicht?“	220
GHS – Das international gültige System zur Kennzeichnung von Gefahrstoffen	240
Entsorgung von Gefahrstoffabfällen	241
H-Sätze, P-Sätze	242
Chemikalienliste zu den Versuchen	245
Glossar	251
Stichwortverzeichnis	259
Bildnachweis	263
Chemische Berufe	264
Umgang mit Operatoren	

INFO

Im Buch finden Sie **QR-Codes** und **Mediencodes**, die zu Videos, chemischen Programmen, Arbeitsblättern u. ä. führen.

Die QR-Codes können Sie direkt mit Ihrem Smartphone einscannen.
Alternativ können Sie den jeweils darunter stehenden Mediencode auf
www.ccbuchner.de/medien eingeben.



06042-001

Der ZEEMAN-Effekt

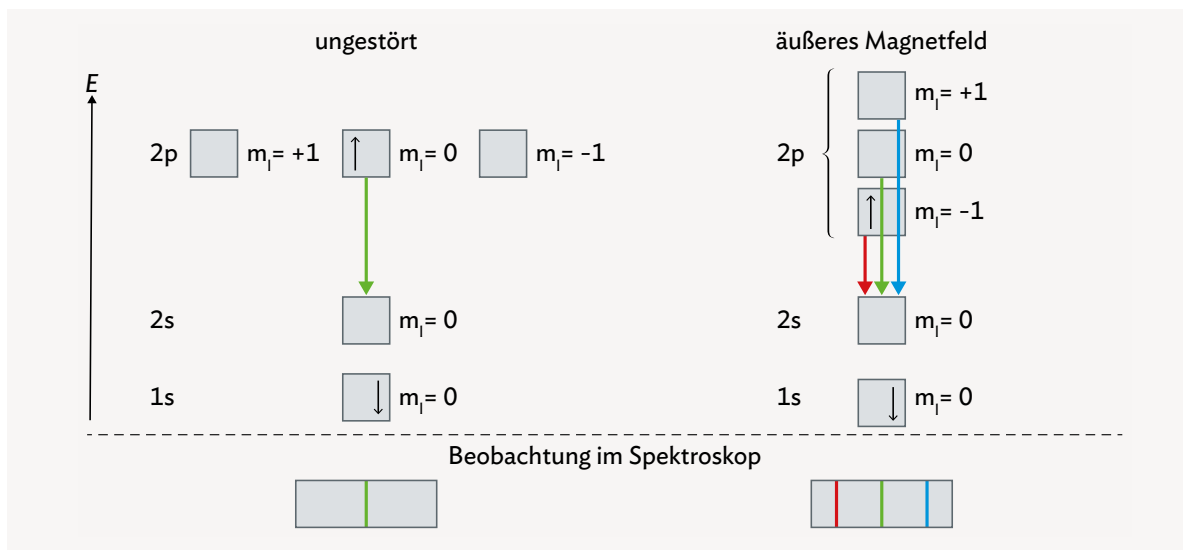
Der ZEEMAN-Effekt beschreibt die Aufspaltung von Spektrallinien eines Atoms in Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes. Dieser Effekt wurde 1896 von dem niederländischen Physiker PIETER ZEEMAN ['ze:man] entdeckt und nach ihm benannt. Er zeigt, dass der Zustand eines Elektrons durch die Angabe der Hauptquantenzahl n und der Nebenquantenzahl l nicht eindeutig beschrieben werden kann, sondern hierfür eine weitere Quantenzahl notwendig ist: die Magnetquantenzahl m_l .

Wenn Atome Licht absorbieren oder emittieren, ändern sich die Energiezustände der Elektronen im Atom. Beim Übergang von einem Zustand höherer Energie in einen Zustand niedriger Energie kann Energie in Form von Licht freigesetzt werden. Der Energiebetrag entspricht dabei genau der energetischen Differenz der beiden Zustände. Das Licht hat also eine diskrete Wellenlänge, man sagt die Lichtemission erfolgt gequantelt. Das führt zu scharfen Spektrallinien, die mit einem Spektroskop als Emissionsspektrum beobachtet werden können (→ Kap. 2.1.2, B2).

Der normale ZEEMAN-Effekt

Wenn an den untersuchten Atomen ein äußeres Magnetfeld angelegt wird, spalten einige Spektrallinien in mehrere Komponenten auf (ZEEMAN-Effekt). Dies geschieht aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment der Elektronen und dem äußeren Magnetfeld. Wird das magnetische Moment allein durch die Magnetquantenzahlen m_l festgelegt, tritt der normale ZEEMAN-Effekt auf. Ein Beispiel hierfür ist das Helium-Atom mit zwei Elektronen: Ein Elektron hat die Spinquantenzahl $s = +\frac{1}{2}$ und das andere $s = -\frac{1}{2}$. Der Gesamtspin ergibt sich aus der Summe aller Spinquantenzahlen und ist in diesem Fall 0. Der Spin beeinflusst das magnetische Moment damit nicht.

Hat ein Elektron im Helium-Atom die Hauptquantenzahl $n = 2$ und die Nebenquantenzahl $l = 1$, wird es als 2p-Elektron bezeichnet. Für dieses Elektron ergeben sich drei mögliche Magnetquantenzahlen $m_l = -1, 0, +1$. Ohne ein äußeres Magnetfeld haben diese drei Zustände dieselbe Energie, man sagt sie sind entartet. Die drei Zustände haben jedoch ein unterschiedlich großes magnetisches Moment. Beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird deshalb die Entartung aufgehoben und es ergeben sich drei energetisch verschiedene Zustände (B1). Die betrachtete Spektrallinie spaltet beim Anlegen des Magnetfeldes somit in drei Spektrallinien auf, da das Elektron aus drei unterschiedlichen Energiestufen in den Grundzustand zurückfallen kann (hier exemplarisch jeweils einmal gezeigt).



B1 Anregung eines Elektrons ohne äußeres Magnetfeld (links) und Aufspaltung der drei entarteten 2p-Energieniveaus durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes in einem Helium-Atom (rechts). Es ergeben sich energetisch verschiedene Übergänge (farbige Pfeile), die auch zu einzelnen Spektrallinien führen (unten).

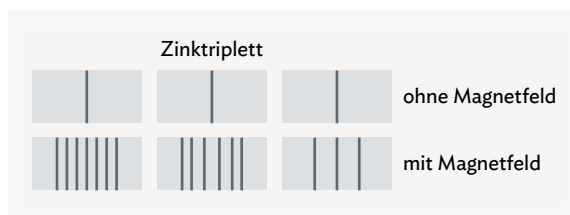
Der anormale ZEEMAN-Effekt

Ist der Gesamtspin des elektronischen Systems jedoch ungleich 0, beeinflusst zusätzlich zu den Magnetquantenzahlen m_l auch die Spinquantenzahl s das magnetische Moment des Systems. Es ergeben sich dann in einem äußeren Magnetfeld noch deutlich mehr energetisch unterschiedliche Zustände und somit auch mehr Spektrallinien. In solchen Fällen spricht man vom anomalen ZEEMAN-Effekt.

Ein Elektronenübergang ist nur dann mit hoher Wahrscheinlichkeit möglich, wenn sich die Nebenquantenzahl l durch den Übergang um $+1$ oder -1 ändert und die Magnetquantenzahl m_l entweder gleichbleibt oder sich um $+1$ bzw. -1 ändert. Diese Einschränkungen werden als Auswahlregeln bezeichnet.

Der ZEEMAN-Effekt von Zink

Zink zeigt bei spektralen Untersuchungen ein charakteristisches Triplett bei 468 nm, 472 nm und 481 nm. Wird ein äußeres Magnetfeld angelegt, spalten die Spektrallinien wie in **B2** gezeigt auf.



B2 Spektrale Aufspaltung von Zink ohne (oben) und mit (unten) externem Magnetfeld.

AUFGABEN

1. Grenzen Sie den normalen und den anomalen ZEEMAN-Effekt voneinander ab.
2. Leiten Sie für das Beispiel aus **B1** anhand der gezeigten Energieniveaus die Anzahl der Spektrallinien für den ungestörten Fall und dem Fall in einem äußeren Magnetfeld ab.
Hinweis: Zur besseren Übersicht sind nicht alle wahrscheinlichen Übergänge und Spektrallinien in **B1** dargestellt.
3. Ergänzen Sie die schematische Darstellung **B1** für die Hauptquantenzahl $n = 3$.
4. Erläutern Sie anhand der oben gegebenen Informationen den Einfluss eines äußeren Magnetfelds auf das Emissionsspektrum von Lithium-Atomen.
5. Erklären Sie anhand von **B2** den ZEEMAN-Effekt.
6. Geben Sie die Kästchenschreibweise der Elektronenkonfiguration von Zink an.
7. Leiten Sie ausgehen von Aufgabe 6 und Ihrem Wissen über Quantenzahlen einen Zusammenhang zwischen der Aufspaltung von Spektrallinien und der Magnetquantenzahl m_l her.

Der STERN-GERLACH-Versuch

Der STERN-GERLACH-Versuch ist ein grundlegendes Experiment der Quantenmechanik, das 1922 von den deutschen Physikern OTTO STERN und WALTHER GERLACH durchgeführt wurde. Es demonstriert die quantisierte Natur der Eigenrotation von Elektronen, also des Elektronenspins. Weiterhin wird durch dieses Experiment deutlich, dass der Zustand eines Elektrons durch die Angabe der Hauptquantenzahl n , Nebenquantenzahl l , Magnetquantenzahl m_l nicht eindeutig beschrieben werden kann, sondern hierfür eine weitere Quantenzahl notwendig ist: die Spinquantenzahl s (→ Kap. 2.1.3).

Aufbau des Experiments

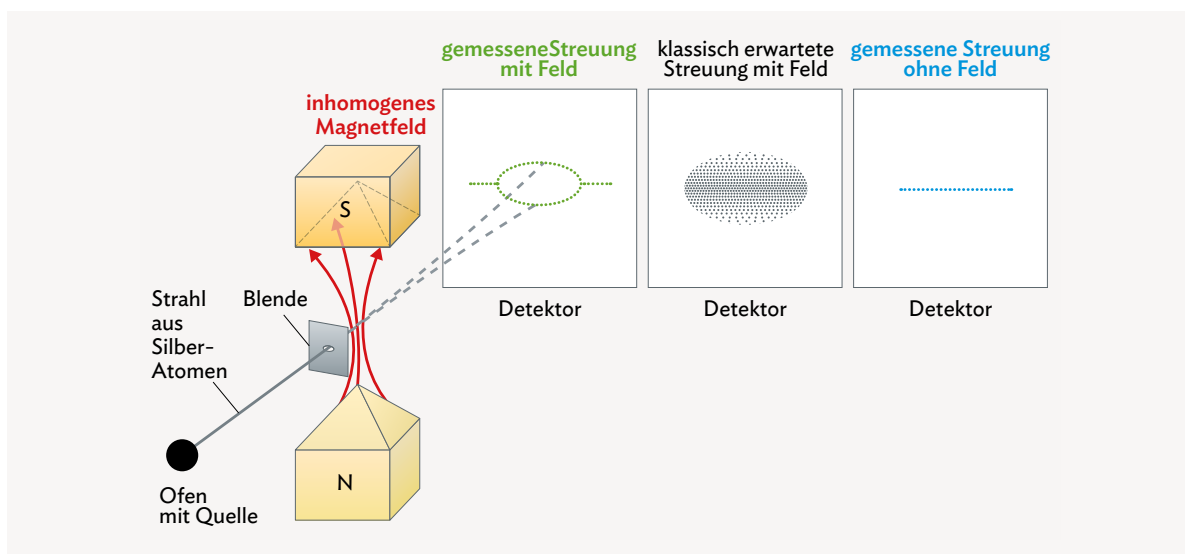
Zur Durchführung des STERN-GERLACH-Versuchs sind schwere Atome notwendig. In der Wissenschaft herrscht der Konsens, dass Atome mit einer Atommasse von mindestens 10 u geeignet sind. Durch die ausreichend hohe Masse lassen sich Atome nicht leicht durch die LORENTZ-Kraft ablenken. Bei Atomen mit geringeren Massen ist der Versuch störanfällig. Gängigerweise werden für den STERN-GERLACH-Versuch Silber-Atome benutzt.

Eine Quelle erzeugt einen Strahl von Silber-Atomen. Diese verlassen den Ofen in zufälligen Richtungen. Die Silber-Atome können als rotierende Körper beschrieben werden, die ein eigenes Magnetfeld erzeugen. Ohne Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes entsteht eine rein durch die Blende begrenzte Streuung auf dem Detektor (B1, blau).

Passiert der Silber-Atom-Strahl ein äußeres, inhomogenes Magnetfeld (B1, rot, → Info), wechselwirken die beiden Magnetfelder miteinander, bevor die Atome am Detektor ankommen. In der klassischen Mechanik kann das Magnetfeld der Silber-Atome in jede beliebige Richtung orientiert sein, gleichzeitig ist es nicht gequantelt. Es sollte demnach ein breites Band auf dem Detektor entstehen, welches von der Mitte nach außen immer schwächer wird (B1, grau). Tatsächlich beobachteten STERN und GERLACH aber zwei deutlich voneinander getrennte Banden (B1, grün). Diese Beobachtung kann mit der klassischen Mechanik nicht erklärt werden, sondern nur durch einen quantenmechanischen Ansatz.

INFO

Ein **inhomogenes Magnetfeld** zeichnet sich dadurch aus, dass die Magnetfeldstärke und -richtung nicht überall gleich ist. An verschiedenen Punkten im Raum können daher unterschiedliche Kräfte wirken. Diese sind im STERN-GERLACH-Versuch dafür verantwortlich, Atome in verschiedene Richtungen abzulenken, was zu einer Aufspaltung des Strahls führt. Die Aufspaltung ermöglicht es, die quantisierten Zustände des Elektronenspins sichtbar zu machen und zu untersuchen.



B1 Schematischer Versuchsaufbau des STERN-GERLACH-Versuchs mit gemessener Streuung im inhomogenem Magnetfeld (grün), mit erwarteter Streuung (grau) und ohne Magnetfeld (blau)

Auswertung des Experiments

Jedes Silber-Atom hat im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$ und damit ein einzelnes ungepaartes Elektron außerhalb einer vollbesetzten Energiestufe (→ Kap. 2.2.2). Dieses Elektron hat die Magnetquantenzahl $m_l = 0$, weshalb das magnetische Moment des Silber-Atoms ausschließlich durch die Spinquantenzahl s dieses Elektrons bestimmt wird. Für die Spinquantenzahl existieren laut Quantenmechanik nur zwei mögliche Zustände: $s = +\frac{1}{2}$ (abgekürzt als $\uparrow$) und $s = -\frac{1}{2}$ (abgekürzt als $\downarrow$). Der Elektronenspin kann also tatsächlich nur in zwei Raumrichtungen orientiert sein. Dasselbe muss aufgrund seiner Elektronenkonfiguration dann auch für das Silber-Atom gelten: das magnetische Moment kann nicht in jede beliebige Richtung, sondern nur in zwei Raumrichtungen orientiert sein. Die beiden Banden, die STERN und GERLACH in ihrem Versuch beobachten konnten, entsprechen also den beiden möglichen Orientierungen des Elektronenspins. Auf diese Weise konnten sie die Vorhersagen der Quantenmechanik zur Quantisierung des Elektronenspins in nur zwei mögliche Zustände bestätigen. Der STERN-GERLACH-Versuch zeigt, dass die Spinquantenzahl s die vierte Quantenzahl ist, die zur vollständigen Beschreibung des Zustands eines Elektrons notwendig ist.

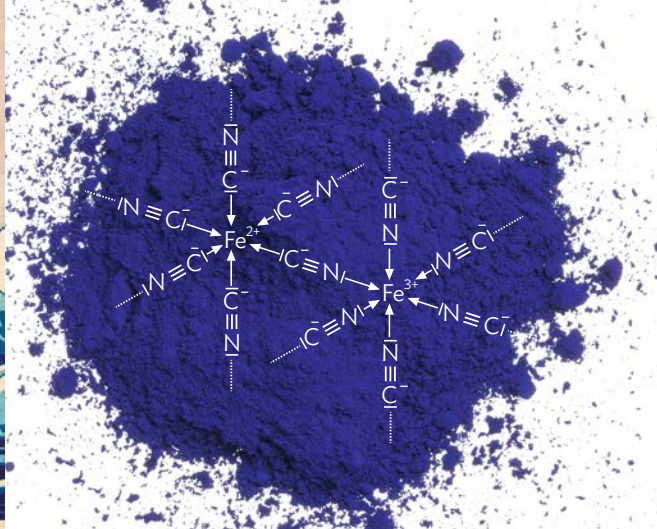
AUFGABEN

1. Beim STERN-GERLACH-Versuch mit Silber-Atomen werden zwei Banden am Detektor beobachtet. Begründen Sie dies mithilfe des Aufbauprinzipis und der Quantenzahlen.
2. Der STERN-GERLACH-Versuch funktioniert nicht mit einem Ionen- oder Elektronenstrahl. Stellen Sie eine Hypothese zur Begründung dieses Sachverhalts an.
3. Vervollständigen Sie die Elektronenkonfigurationen in **B2** mithilfe des Periodensystems (→ Buchdeckel).

Element	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	Elektronenkonfiguration
^{16}S					$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ bzw. $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$
^{18}Ar					?
^{19}K					?

B2 Kästchenschreibweise und Elektronenkonfiguration verschiedener Elemente

4. Der STERN-GERLACH -Versuch wird mit Schwefel, Argon und Kalium durchgeführt. Leiten Sie mithilfe von **B2** das jeweilige Versuchsergebnis ab.
5. Ermitteln Sie mithilfe des Periodensystems weitere Elemente, die beim STERN-GERLACH-Versuch zu zwei Banden führen.
6. Wird der STERN-GERLACH-Versuch mit einem Silber-Atom-Strahl von hoher Intensität durchgeführt, scheint sich die Vorhersage der klassischen Mechanik zu bestätigen. Recherchieren Sie eine Erklärung dafür.
7. Obwohl der STERN-GERLACH-Versuch auch mit anderen Elementen gelingt, wird er klassisch mit Silber-Atomen durchgeführt. Recherchieren Sie mögliche Gründe hierfür und geben Sie diese an.



2.5 Grundlagen der Komplexchemie eA

Atome gehen chemische Bindungen ein, um die Edelgaskonfiguration zu erreichen. Bei den bisher bekannten Reaktionen standen dafür als mögliche Bindungstypen die Elektronenpaarbindung, Ionenbindung oder Metallbindung zur Verfügung. Aber wie kann man sich das Zustandekommen und den Aufbau von komplexeren Verbindungen, wie dem in dem Kunstwerk „Die große Welle vor Kanagawa“ verwendeten Berliner Blau, erklären?

2.5.1 Versuche und Material

V Das Phänomen der Komplexbildung



Lösungen mit frei beweglichen Ladungsträgern sind elektrisch leitfähig. Was passiert, wenn zu einer elektrisch leitfähigen Salzlösung weitere frei bewegliche Ladungsträger zugegeben werden?

V1 Rühren Sie ein Becherglas mit 70 mL destilliertem Wasser auf einer Magnetrührplatte und messen Sie mithilfe eines digitalen Messgerätes die Leitfähigkeit. Geben Sie anschließend 10 Tropfen konzentrierte Ammoniaklösung zu und erfassen Sie nach jedem Tropfen den Messwert der elektrischen Leitfähigkeit.

V2 Stellen Sie eine Kupfer(II)-sulfatlösung her, indem Sie 21 g wasserfreies Kupfer(II)-sulfat bei 20 °C in 100 mL Wasser lösen. Wiederholen Sie **V1** und geben Sie anstelle der Ammoniaklösung die gesättigte Kupfer(II)-sulfatlösung zu.

Hinweis: Abhängig von dem für die Leitfähigkeitssonde notwendigen Volumen kann auch ein kleinerer Ansatz verwendet werden.

V3 Wiederholen Sie **V1**. Setzen Sie nun abwechselnd je einen Tropfen gesättigte Kupfer(II)-sulfatlösung und konzentrierte Ammoniaklösung zu. Erfassen Sie nach jedem Tropfen den Messwert.

AUSWERTUNG

- Notieren Sie Ihre Messwerte aus **V1** und **V2** in einer Tabelle und erstellen Sie daraus ein Kurvendiagramm, indem Sie die zugegebenen Tropfen gegen die Leitfähigkeit auftragen.
- Stellen Sie eine Hypothese für den Kurvenverlauf auf, den Sie für **V3** erwarten. Zeichnen Sie den von Ihnen erwarteten Kurvenverlauf in Ihr Diagramm ein.
- Führen Sie nun **V3** durch. Notieren Sie Ihre Messwerte in einer Tabelle und erstellen Sie daraus den Kurvenverlauf.

ENTSORGUNG: G1, G2

M Die Stabilität von Teilchen

M4 Eisen-Ionen bilden mit dem gelben Blutlaugensalz und dem roten Blutlaugensalz zwei unterschiedliche Komplexsalze.

Diese werden mit den Komplexformeln $K_4[Fe(CN)_6]$ bzw. $K_3[Fe(CN)_6]$ dargestellt.



B1 Farbigkeit zweier Eisen-Komplexe: gelbes Blutlaugensalz ($K_4[Fe(CN)_6]$) und rotes Blutlaugensalz ($K_3[Fe(CN)_6]$)

Die beiden Komplexsalze besitzen positiv geladene Kalium-Kationen als Gegenionen. Die negativ geladene Koordinationseinheit enthält als Zentralteilchen Eisen-Ionen, an die negativ geladene Cyanid-Ionen koordinieren.

AUSWERTUNG

- Geben Sie die Oxidationszahlen der Eisen-Ionen in den beiden Komplexsalzen an und notieren Sie deren Elektronenkonfiguration in der Kästchenschreibweise.
- Vergleichen Sie die beiden Komplexsalze tabellarisch hinsichtlich der Farbe, Gegenionen, Koordinationseinheit, Zentralteilchen und Liganden.
- Vergleichen Sie die Stabilität der beiden Eisen-Ionen.
- Stellen Sie eine begründete Hypothese zur Stabilität der beiden Komplexsalze auf.

V Farbwechsel bei Komplexverbindungen

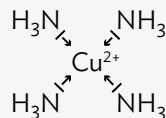


Bei manchen Reaktionen stellt man fest, dass die für Teilchen charakteristischen Reaktionen ganz oder teilweise nicht stattfinden, wenn vorher bestimmte andere Teilchen zugegeben wurden.

V5 Füllen Sie zwei Vertiefungen einer Wellplate (Alternative: 2 kleine Petrischalen) zur Hälfte mit Kupfer(II)-sulfatlösung ($c = 1 \text{ mol/L}$). Versetzen Sie nun eine der beiden Lösungen mit einigen Tropfen verdünnter Ammoniaklösung ($w = 10 \%$). Anschließend legen Sie für drei Minuten je eine Büroklammer aus Eisen in beide Lösungen.

AUSWERTUNG

- Notieren Sie Ihre Beobachtungen und gehen Sie dabei insbesondere auf den Zeitpunkt kurz nach der Zugabe der ammoniakalischen Lösung und bei der Entnahme der Büroklammer ein.
- Formulieren Sie mithilfe von **B2** die vereinfachte Reaktionsgleichung für die Reaktion von Kupfer(II)-Ionen mit Ammoniak-Molekülen.



B2 Tetraamminkupfer(II)-Komplex

- Die Beobachtung im ammoniakalischen Versuchsansatz beruht auf der Oxidation der Eisen-Atome durch die Kupfer(II)-Ionen. Formulieren Sie die vereinfachte Reaktionsgleichung ohne Berücksichtigung der Gegenionen.

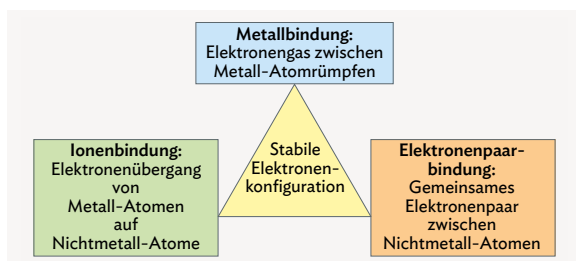
ENTSORGUNG: G1, G2

2.5.2 Ein neuer Bindungstyp – die Komplexverbindung

Von bekannten zu komplexen Bindungstypen

Eine gesättigte Kupfer(II)-sulfatlösung ist elektrisch leitfähig. Trotz Zugabe weiterer Ladungsträger (z. B. Ammonium- oder Hydroxid-Ionen) steigt die Leitfähigkeit nicht wie erwartet an, sondern sinkt sogar (**V1-3**). Da jedoch kein festes Salz ausfällt, müssen die in der Lösung enthaltenen Ionen zu einem größeren Teilchen reagiert haben. Größere Teilchen, die durch die Reaktion stabiler sind, nennt man Verbindungen höherer Ordnung oder **Komplexverbindungen** (Kurzform: Komplexe).

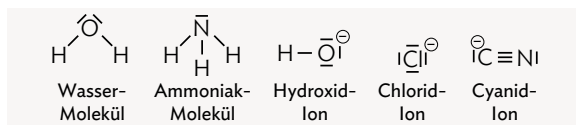
Eine stabile Elektronenkonfiguration erreichen Teilchen wie Kupfer-Atome oder Ammoniak-Moleküle (**V1**) entweder durch locker gebundene Elektronen im Elektrogas bzw. einem Elektronenübergang oder durch die Ausbildung gemeinsamer, bindender Elektronenpaare. Die stabile Elektronenkonfiguration (→ Kap. 2.2 und 3.1) wird dabei durch die bisher aus dem Chemieunterricht bekannten Arten der chemischen Bindung erreicht: Metall-, Ionen- und Elektronenpaarbindung (**B1**).



B1 Drei Arten der chemischen Bindung

Im Gegensatz dazu bestehen Komplexe aus mindestens einem **Zentralteilchen**, einem Metall-Kation oder -Atom. Bei den Zentralteilchen handelt es sich häufig um Atome oder Ionen von Nebengruppenelementen wie Eisen, Kupfer oder Silber. Aber auch Komplexe mit Zentralteilchen aus einigen Hauptgruppenelementen (z. B. Bor, Aluminium) sind bekannt.

An das Zentralteilchen binden (**koordinieren**) mehrere sogenannte **Liganden**. Diese Bindungspartner, Anionen oder Moleküle, besitzen mindestens ein nichtbindendes Elektronenpaar (**B2**). Zusammenfassend lässt sich sagen, in einer Komplexverbindung bilden ein Zentralteilchen und die daran gebundenen Liganden eine Koordinationseinheit.

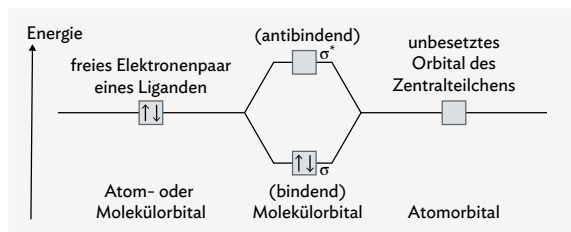


B2 Beispiele für häufig vorkommende Liganden

Koordinative Bindung

Die Bindung zwischen dem Zentralteilchen und den Liganden hat einige ionische Eigenschaften, zeigt aber auch Merkmale einer Elektronenpaarbindung. Diese Art der Bindung wird als **koordinative Bindung** bezeichnet. Anders als bei der Elektronenpaarbindung kommen hier beide Bindungselektronen von den nichtbindenden Elektronenpaaren der Liganden. Die Liganden sind Elektronenpaardonatoren.

Mit seinen unbesetzten Orbitalen fungiert das Zentralteilchen als Elektronenpaarakzeptor (**B3**, → Kap. 1 20). Es bindet dabei mehr Bindungspartner, als nach seiner Ladung oder Stellung im Periodensystem zu erwarten ist.



B3 MO-Schema: Das Zentralteilchen als Elektronenakzeptor und der Ligand als Elektronendonator

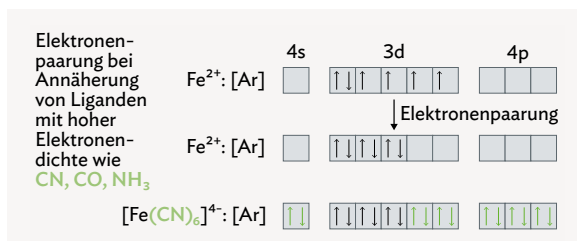
Alle Bindungspartner erlangen mindestens ein **Elektronenoktett** bzw. bei den Übergangsmetallen ein **Octadecett** (18 Elektronen). Die sogenannte **18-Elektronen-Regel** erweiterte die Oktettregel der Hauptgruppenelemente, da das Zentralteilchen zur Ausbildung der koordinativen Bindung unbesetzte Orbitale zur Verfügung stellt. Mit 18 gemeinsamen Valenzelektronen erreichen Komplexe eine stabile Elektronenkonfiguration. Diese ergibt sich aus der Summe der Valenzelektronen des Zentralteilchens und den bereitgestellten Elektronenpaaren der Liganden. In stabilen Komplexverbindungen erreicht das Zentralteilchen zusammen mit den Liganden häufig die Elektronenkonfiguration des Edelgaselements der Periode des Zentralteilchens. Bei 3d-Elementen ist es die von Krypton ($[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^6$). Dabei kommt es zu der Besonderheit, dass die Nebengruppenelemente teilweise in ungewohnten Oxidationsstufen stabil vorliegen.

Eisen bildet bevorzugt Eisen(III)-Ionen (→ Kap. 2.2.3). In Komplex-Verbindungen mit sechs Liganden (**M4**), wie z. B. beim $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ion, sind dagegen Eisen(II)-Zentralionen stabiler (EK: $[\text{Ar}] 4s^0 3d^6$). Das Eisen(II)-Ion mit seinen 24 Elektronen erreicht durch die 12 Bindungselektronen der sechs Liganden ($= 6 \cdot 2 e^-$) insgesamt 36 Elektronen und somit die Edelgaskonfiguration von Krypton. Dies kann auch in der Kästchenschreibweise

dargestellt werden (**B4**, weiterführende Informationen ➔ 06042-102).



06042-102



B4 Kästchenschreibweise des Fe^{2+} -Zentralteilchens und der $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Komplexverbindung mit Veranschaulichung des Elektronenoktadecetts

Der Komplex des roten Blutlaugensalzes ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) mit dem Eisen(III)-Ionen hat jedoch ein Elektron weniger, nämlich 35. Das bedeutet, dass die Edelgaskonfiguration von Krypton nicht erreicht wird. Der Komplex ist somit weniger stabil.

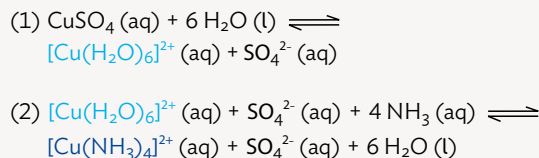
Ligandenaustausch

Durch den Austausch von Liganden lassen sich stabilere Komplexverbindungen und Elektronenkonfigurationen bilden. Ligandenaustauschvorgänge erkennt man häufig an Farbänderungen (**V5**, Arbeitsblatt ➔ 06042-108). Wasserfreies Kupfer(II)-sulfat wird gelöst, dabei entsteht ein Hexaaquakomplex (**B5** (1)). Versetzt man nun die wässrige Kupfer(II)-sulfatlösung mit Ammoniaklösung, so tritt eine Farbänderung von hellblau zu tiefblau ein. Die im Komplex koordinativ gebundenen Wasser-Moleküle werden schrittweise durch Ammoniak-Moleküle substituiert. Die tiefblaue Färbung ergibt sich durch die Tetraamminkupfer(II)-Ionen (**B5** (2)). Die Kupfer(II)-Ionen stehen bei **V5** nicht wie erwartet für die Redoxreaktion mit Eisen-Atomen zur Verfügung. Daraus lässt



06042-108

sich folgern, dass die koordinative Bindung des Zentralions zu den Ammoniak-Molekülen stabiler ist als zu den Wasser-Molekülen. Das Beispiel zeigt, dass die Stabilität von Komplexverbindungen abhängig vom Liganden ist.



B5 Ligandenaustausch verschiedener Kupfer-Komplexe

Die Reaktion der Ammoniak-Moleküle mit den Kupfer(II)-Ionen erklärt auch den fehlenden Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit in **V3**. Durch den schrittweisen Ligandenaustausch befinden sich weniger Ammoniak-Moleküle in der wässrigen Lösung und können somit keine bzw. weniger Ammonium- und Hydroxid-Ionen bilden.

Ein Komplex ist eine chemische Verbindung, in der ein Zentralteilchen (Atom oder Ion) mit unbesetzten Orbitalen als Elektronenpaarakzeptor eine bestimmte Zahl an Elektronenpaardonatoren als Partner bindet. Dabei stellen diese Liganden (Moleküle oder Ionen) zwei nichtbindende Elektronen für die koordinative Bindung zur Verfügung. Komplexe sind stabile Verbindungen, da sie Edelgaskonfiguration erreichen (Elektronenoktett, 18-Elektronen-Regel). Komplexe haben besondere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit oder Farbigkeit. Durch den Austausch von Liganden ergeben sich eine neue chemische Verbindung mit veränderten Eigenschaften.

AUFGABEN

- A1** Ordnen Sie die verschiedenen Bindungstypen begründet den folgenden Verbindungen zu: Kupfer, Kupfersulfat, Ammoniak, tiefblauer Tetraammin-Komplex in **B5**.
- A2** Beschreiben Sie den Aufbau des in **B5** angegebenen, hellblauen Hexaaqua-Komplexes und des tiefblauen Tetraammin-Komplexes. Geben Sie dabei folgende Parameter an: Zentralteilchen, Art und Anzahl der Ligand-Donator-Atome.

- A3** Ermitteln Sie die Elektronenkonfiguration des Zentralteilchens der Komplexe $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ und $[\text{NiF}_6]^{2-}$.
- A4** Kupfer bildet Cu^+ - und Cu^{2+} -Ionen. Beurteilen Sie die Stabilität der beiden Ionen in einem Komplex mit vier Cyanid-Ionen als Liganden.
- A5** Erklären Sie die chemische Struktur von Berliner Blau und beschreiben Sie die Synthese des Farbstoffs

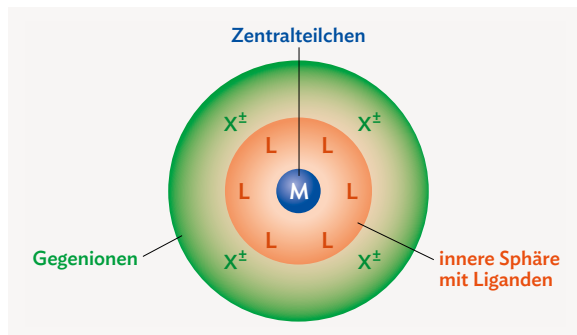
2.5.3 Bau und Benennung von Komplexverbindungen

Aufbau von Komplexverbindungen

Der Schweizer Chemiker ALFRED WERNER (B6) untersuchte den Aufbau von Komplexverbindungen. Seine Ergebnisse veröffentlichte er im Jahr 1893. WERNER gilt als einer der Begründer der Komplexchemie und erhielt 1913 für seine Arbeiten den Nobelpreis für Chemie. WERNER schlug in der von ihm formulierten Theorie zwei unterschiedliche „Sphären“ für die Komplexverbindungen vor. In der inneren Sphäre befinden sich die Zentralteilchen (Kationen oder Atome) und die koordinativ daran gebundenen Liganden (Anionen und/oder Moleküle) (B7). Handelt es sich beim Komplex um ein Ion, so ist in einer zweiten, äußeren Sphäre zum Ladungsausgleich ein Gegenion gebunden. Man spricht dann von einem **Komplexsalz**.



B6 ALFRED WERNER
(1866 – 1919)



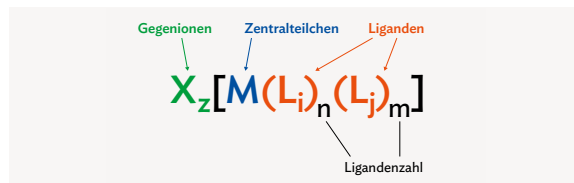
B7 Komplexe bilden mit ihren Gegenionen ein Salzgitter

Auch das rote Blutlaugensalz (**M4**) ist eine Komplexverbindung. Das Eisen(III)-Kation bildet das Zentralteilchen, um das sich in der inneren Sphäre sechs Liganden, die Cyanid-Ionen, anordnen. Die Gegenionen, also die drei einfach positiv geladenen Kalium-Ionen, befinden sich in der äußeren Sphäre und bilden zusammen mit dem Zentralion und den Liganden ein Komplexsalz.

Schreibweise von Komplexen

Die innere Sphäre einer Komplexverbindung aus dem Zentralteilchen (M) und Liganden (L1 und L2) wird in der Komplexformel durch eckige Klammern symbolisiert (**B8**). Zuerst ist das Zentralteilchen angegeben, dann folgen die Liganden. Die Angabe von eventuell auftretenden Ladungen wird wie bei Verhältnisformeln gewohnt

hochgestellt hinter der Koordinationseinheit angegeben. Bei Komplexsalzen werden außerhalb der eckigen Klammern die Gegenionen inklusive Ladungsangabe notiert. Die von Salzformeln bekannte Reihenfolge (Kation vor Anion) gilt auch bei Komplexverbindungen.



B8 Schreibweise eines Komplexsalzes mit negativ geladenem Komplex

Beim roten Blutlaugensalz (**M4**) ergibt sich eine Komplexformel von $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$. Die Ladung der Koordinationseinheit von -3 errechnet sich aus der Summe der Ladungen des Zentralteilchens, des Eisen(III)-Ions, und der Liganden (hier sechs einfach negativ geladene Cyanid-Ionen, Bild QR 06042-104). Die dadurch nötigen Gegenionen gehören zwar nicht zum Komplex, aber zum Komplexsalz. Diese werden außerhalb der eckigen Klammer notiert. Die Benennung von Komplexverbindungen erfolgt nach folgenden Regeln:

- Das Zentralteilchen wird in neutralen oder kationischen Komplexen mit dem deutschen Namen benannt; bei anionischen Komplexen wird der latinisierte Name mit der Endung „-at“ verwendet, z. B. „-ferrat“ für Eisen oder „-cuprat“ für Kupfer. Die Oxidationszahl wird als römische Zahl in Klammern angegeben.
- Neutrale Liganden erhalten Sondernamen, wie z. B. „aqua“ für Wasser, anionische Liganden werden mit der Endung „-o“ gekennzeichnet.
- Kommen verschiedene Liganden im Komplex vor, werden diese alphabetisch gereiht und die jeweilige Anzahl durch Zahlwörter (di, tri, tetra, penta, hexa ...) angegeben.
- Für das rote Blutlaugensalz ergibt sich somit der Name Kaliumhexacyanidoferrat(III).

(Exkurs zur Nomenklatur QR 06042-089)



06042-104

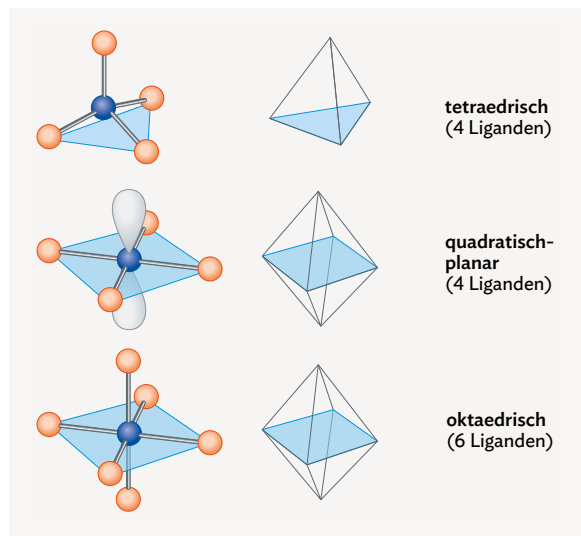


06042-089

Koordinationszahl und Koordinationspolyeder

Sehr häufig enthalten Komplexe vier oder sechs Liganden, seltener nur zwei Liganden. Die Zahl der Atome, die von den Liganden aus direkt an das Zentralteilchen binden, wird als **Koordinationszahl** bezeichnet.

Die Liganden orientieren sich in bestimmten räumlichen Anordnungen um das Zentralteilchen. Die räumliche Ausrichtung der Liganden ergeben **Polyeder (B9)**. Bei zwei Liganden liegt eine lineare Anordnung und bei sechs Liganden eine oktaedrische Anordnung vor. Komplexe mit vier Liganden sind entweder tetraedrisch oder quadratisch-planar aufgebaut. Über den Polyeder entscheidet neben der Zahl der Liganden vor allem die Größe des Zentralteilchens bzw. der Liganden.



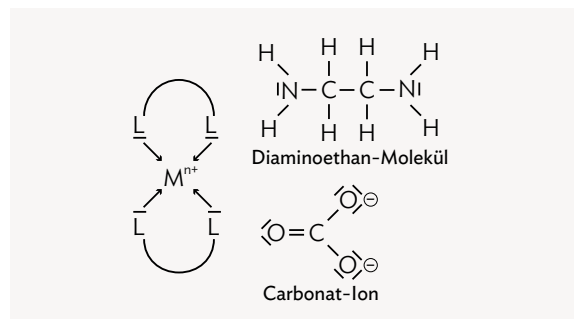
B9 Häufig vorkommende Strukturen von Komplexen (blau: Zentralteilchen, orange: Liganden) ➔ QR 06042-103

Chelatkomplexe

Die bisher betrachteten Liganden (**B2**) sind nur über das nichtbindende Elektronenpaar eines Atoms koordinativ an das Zentralteilchen gebunden. Diese Liganden werden als **einzähnig** bezeichnet. **Mehrzähnige** Liganden besitzen dagegen mehrere, häu-



fig zwei oder sechs, zur koordinativen Bindung befähigte Atome. Eine Besonderheit sind die **Chelatkomplexe (B10)**. Bei diesen wird ein Zentralion ringförmig durch einen oder mehrere mehrzählige Liganden in die Zange genommen (griech. *chelé*, Krallen, Krepsschere). Chelatkomplexe sind dadurch deutlich stabiler als ähnliche Komplexe mit einzähligen Liganden. Dieses Phänomen bezeichnet man als **Chelat-Effekt**. Chelatkomplexe spielen eine bedeutende Rolle in der Natur (➔ Kap. 2.6) und im Labor (➔ Kap. 2.9).



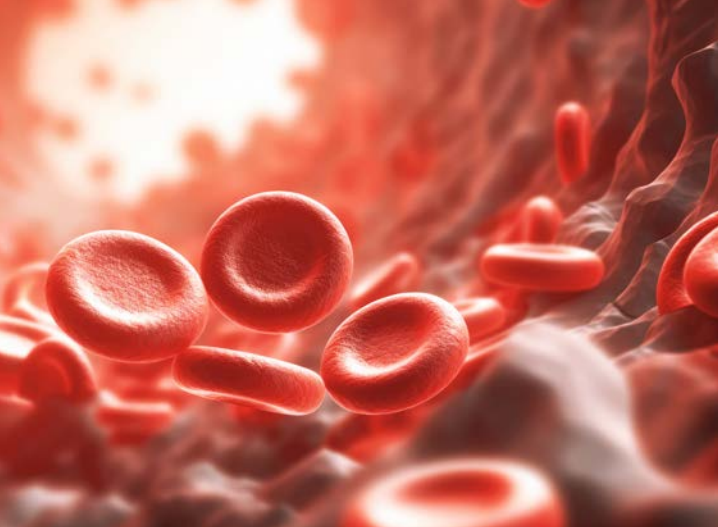
B10 Typisches Strukturelement für einen Chelatkomplex (links) und Beispiele für zweizählige Liganden (rechts)

Ein Komplex besteht aus Zentralteilchen und Liganden. Diese werden in eckigen Klammern geschrieben.

Liganden mit einer Koordinationsstelle werden einzählige Liganden genannt. Mehrzählige Liganden (Chelat-Liganden) besitzen mehrere zur koordinativen Bindung befähigte Atome. Der räumliche Bau der Komplexe hängt vor allem von der Koordinationszahl ab. Diese ergibt sich aus der Anzahl der koordinativen Bindungen am Zentralteilchen.

AUFGABEN

- A1** Skizzieren Sie den Bau von Kaliumhexacyanidferrat(II) (**M2**) nach der Theorie von WERNER.
- A2** Beschreiben Sie den Aufbau der beiden in **B5** angegebenen Komplexe. Geben Sie dabei folgende Parameter an: Koordinationszahl und Polyedertyp, Charakterisierung der Ligandentypen (einzähnig, mehrzähnig, etc.).
- A3** Geben Sie die Komplexformeln der folgenden Komplexverbindungen an:
- Tetraammindichlorocobalt(III)-chlorid
 - Hexaaquacobalt(III)-chlorid
 - Dicyanidocuprat(I)-Ion
 - Tetraamminsilber-Ion
- A4** Geben Sie mithilfe von **B9** die wahrscheinlichste Struktur der Komplexe aus **A3** an.
- A5** Drei Diaminoethan-Moleküle bilden oktaedrische Komplexe mit zweiwertigen Metall-Ionen. Zeichnen Sie einen solchen Komplex und erklären Sie anhand dessen den Chelat-Effekt.
- A6** Nehmen Sie Stellung zu folgender Aussage: „Die Koordinationszahl entspricht der Zahl der Liganden“
- A7** Das Oxalat-Ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ist ein zweizähliger Ligand. Geben Sie die Formel eines Cobalt(III)-Komplexes mit der Koordinationszahl 6 an.



2.6 Komplexverbindungen in Natur, Alltag und Technik

eA

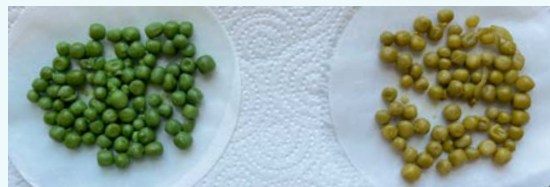
Komplexe finden nicht nur in der Technik Anwendung. Die Häm-Gruppe im roten Blutfarbstoff oder der von Photosynthesebetreibenden Organismen gebildete Farbstoff Chlorophyll sind wichtige Beispiele für Komplexverbindungen in der Natur. Welche Bedeutung haben Komplexe in Natur, Alltag und Technik?

2.6.1 Versuche und Material

V Herstellung von Kupfer-Chlorophyll



Bis Anfang des 20. Jahrhunderts wurden Kupferkessel zum Kochen benutzt. Dabei stellte man fest, dass sich z. B. Erbsen intensiver grün färbten (B1). Wie lässt sich dieses Phänomen erklären?



B1 In Kupfer(II)-sulfatlösung (links) und in Wasser (rechts) gekochte Erbsen

V1 Zwei 250 mL Bechergläser werden bodenbedeckend mit Erbsen befüllt. In ein Becherglas gibt man ca. 30 mL destilliertes Wasser und in das andere Becherglas die gleiche Menge Kupfer(II)-sulfatlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$). Beide Versuchsansätze werden auf einer Heizplatte ca. 15 min gekocht.

Nach dem Kochen werden die Erbsen mit Wasser abgespült und auf einem Papier ausgebreitet und die Farbe des Gemüses verglichen.

AUSWERTUNG

- Recherchieren Sie die Strukturformel des Chlorophyll-Moleküls und erklären Sie die Versuchsbeobachtungen auf Teilchenebene. Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung. *Hinweis:* Sie können Chlorophyll in der Reaktionsgleichung als $[\text{Mg}(\text{N}_4\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{O}_5)]$ bezeichnen.
- Kupfer-Chlorophyll ist als Lebensmittelzusatzstoff zugelassen. Recherchieren Sie seine E-Nummer und geben Sie drei Lebensmittel an, die diesen Farbstoff enthalten.
- Stellen Sie eine Hypothese auf, wie man Kupfer-Chlorophyll von Chlorophyll experimentell unterscheiden kann. Verwenden Sie dazu die unterschiedlich gefärbten Erbsen aus V1.

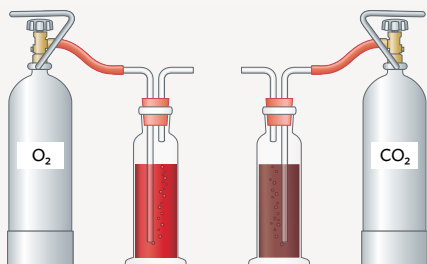
ENTSORGUNG: A, R, G2

V Blut mit Sauerstoff bzw. Kohlenstoffdioxid



Der rote Blutfarbstoff sorgt dafür, dass das Blut von Wirbeltieren rot gefärbt ist. Wie ist das Hämoglobin-Molekül aufgebaut und warum ist es so wichtig für unseren Körper?

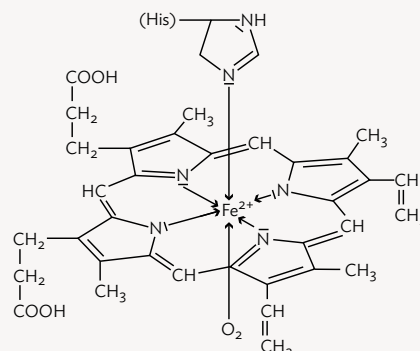
V2 Zwei Waschflaschen werden zunächst mit kaltem Wasser gereinigt und an einem Stativ befestigt. Im Anschluss befüllt man beide Waschflaschen ca. 2 – 3 cm hoch mit Schweineblut (**B2**). Eine Waschflasche wird an die Sauerstoff-Flasche angeschlossen, die andere Waschflasche wird an die Kohlenstoffdioxid-Flasche angeschlossen. Beide Waschflaschen werden für einige Minuten begast.



B2 Versuchsaufbau: Waschflaschen mit Blut

AUSWERTUNG

- a) Erklären Sie mithilfe von **B3** den Aufbau der farbgebenden Häm b-Gruppe.



B3 Häm b-Gruppe mit koordiniertem Sauerstoff-Atom

- b) Beschreiben Sie die Versuchsbeobachtungen und stellen Sie unter Berücksichtigung des Molekülbaus der Häm b-Gruppe (**B3**) eine Hypothese zum Farbwechsel auf.
- c) Kohlenstoffmonooxid-Moleküle können wie Sauerstoff-Moleküle an Hämoglobin-Moleküle binden, haben aber eine stärkere Bindungsaffinität als Sauerstoff-Moleküle. Beim Verbrennen von organischen Stoffen, wie z. B. bei einem Feuer entsteht unter anderem Kohlenstoffmonooxid. Beurteilen Sie die Folgen für den Körper beim Einatmen größerer Mengen an Kohlenstoffmonooxid.

ENTSORGUNG: A

V Herstellung von Berliner Blau



Die Herstellung von Berliner Blau (→ Kap. 2.5), einem der ältesten synthetischen Pigmente, hat seit seiner Entdeckung im 18. Jahrhundert Kunstschaffende, Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler gleichermaßen begeistert. Wie lässt sich dieses Pigment herstellen?

V3 Man stellt folgende 0,1 mol/L Lösungen her und füllt diese in leere Pathologiegefäße:

Lösung 1) Eisen(III)-nitratlösung,

Lösung 2) Kaliumhexacyanidoferrat(II)-Lösung,

Lösung 3) Kaliumhexacyanidoferrat(III)-Lösung

Anschließend gibt man in die Felder einer Tüpfelplatte jeweils einen Tropfen der Lösungen in folgender Reihenfolge:

Feld A: **1) + 3)** Feld C: **2) + 3)**

Feld B: **1) + 2)** Feld D: **3) + 2)**

AUSWERTUNG

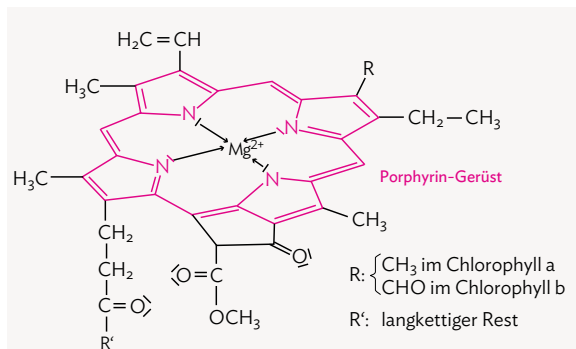
- a) Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Eisen(III)-Ionen mit Kaliumhexacyanidoferrat(II) zu Berliner Blau auf.
- b) Recherchieren Sie die Entdeckung des Berliner Blaus.
- c) Versetzt man eine wässrige Lösung aus Eisen(III)-Ionen mit Thiocyanat-Ionen, entsteht eine tiefrot gefärbte Lösung. Erklären Sie diese Beobachtung unter Verwendung einer Reaktionsgleichung.

ENTSORGUNG: G2

2.6.2 Bedeutung von Komplexen in Natur, Alltag und Technik

Komplexe in der Natur – Chlorophyll

Der grüne Blattfarbstoff **Chlorophyll** (griech. *chloros*, grün und griech. *phyllon*, Blatt) ist für die grüne Farbe der Pflanzen verantwortlich. Dieser befindet sich in den Chloroplasten der Pflanzenzellen und spielt eine wichtige Rolle bei der Fotosynthese. Das Chlorophyll-Molekül ist ein Metallkomplex mit einem Magnesium(II)-Ion als Zentralion. An das Magnesium(II)-Ion ist ein vierzähliger Chelatligand (→ Kap. 2.5.3) koordiniert, der aus einem Atomring-Gerüst (Porphyrin-Gerüst) aufgebaut ist. Der langkettige Kohlenwasserstoffrest R' verankert das Chlorophyll-Molekül in den unpolaren Chloroplastenmembranen. Es gibt zwei Formen des Chlorophylls: **Chlorophyll a** und **b**, die sich durch einen Rest am Porphyrin-Gerüst unterscheiden. Chlorophyll a kommt im Blattgrün etwa dreimal häufiger vor als Chlorophyll b (B1).



B1 Strukturformel des Chlorophyll-Moleküls

Das Auskochen von Erbsen in Kupfer(II)-sulfatlösung führt zu einer intensiven Grünfärbung, während sich die in destilliertem Wasser gekochten Erbsen olivgrün färben (V1). Die in der Kupfer(II)-sulfatlösung enthaltenen Kupfer(II)-Ionen reagieren mit den Chlorophyll-Molekülen der Erbsen. Es entstehen grüne Kupfer-Chlorophyll-Komplexe durch den Austausch der Magnesium(II)- mit Kupfer(II)-Ionen. Diese Komplexe sind als Lebensmittelfarbstoff (E 141) zugelassen und werden z. B. Getränken, Süß- und Backwaren oder Wasabi zugesetzt.

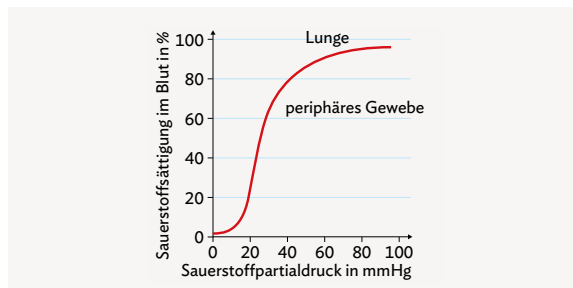
Komplexe im Körper – Häm-Gruppe

Die wohl bekannteste Komplexverbindung im Körper ist die **Häm b-Gruppe** (griech. *haimo*, Blut) im **Hämoglobin-Molekül** (B3, Kap. 2.6.1). In jedem roten Blutkörperchen befinden sich ca. 280 Millionen Hämoglobin-Moleküle, die je vier Häm-Gruppen tragen. Diese sind für

die Aufnahme von Sauerstoff in der Lunge, dessen Transport und die Abgabe an das periphere Gewebe zuständig. Die rote Blutfarbe ist ebenfalls auf die Häm b-Gruppe zurückzuführen (V2, B2).

Die Häm b-Gruppe ist ein Chelat-Ligand, der über vier Koordinationsstellen ein Eisen(II)-Ion als Zentralion koordiniert. Von oben bildet sich eine koordinative Bindung zu einem Stickstoff-Atom eines Histidin-Rests des Hämoglobin-Moleküls aus. Ein Sauerstoff-Molekül, das beim Sauerstofftransport durch das periphere Gewebe ausgetauscht werden kann, koordiniert ebenfalls (→ Kap. 2.6.1, B3). Jedes Hämoglobin-Molekül kann vier Sauerstoff-Moleküle reversibel binden und transportieren.

Neben dem Sauerstofftransport ins periphere Gewebe sorgen die roten Blutkörperchen auch für den Kohlenstoffdioxidtransport aus dem peripheren Gewebe zur Lunge. Bei hohem Sauerstoffpartialdruck (94–97 % in der Lunge) ist die koordinative Bindung der Sauerstoff-Moleküle an die Häm-Gruppe stark (B2). Bei hohem Kohlenstoffdioxidpartialdruck (peripheres Gewebe) werden die Sauerstoff-Moleküle abgegeben und Kohlenstoffdioxid-Moleküle koordinieren stattdessen an die Häm-Gruppe. Bei diesem Ligandenaustausch findet eine Konformationsänderung statt, da das Eisen(II)-Ion seine Position zu den anderen Koordinationspartnern verändert. Dabei ändert sich die Farbe des Blutes, es wird dunkler (V2).



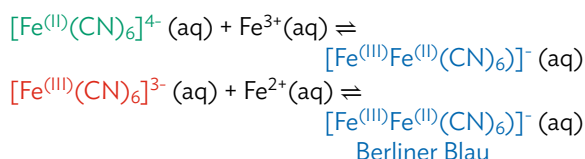
B2 Sauerstoffsättigung der Häm-Gruppe (V2) abhängig vom Sauerstoffpartialdruck

Der Transport von Kohlenstoffdioxid in der Blutbahn mittels Hämoglobin macht nur 10–23 % des gesamten Kohlenstoffdioxids aus. Der Hauptabtransport erfolgt als gelöste Hydrogencarbonat-Ionen im Blutplasma. Neben Sauerstoff-Molekülen können aber auch Kohlenstoffmonooxid-Moleküle an der Häm-Gruppe binden und den Sauerstofftransport verhindern. Das Blut verfärbt sich dabei kirschrot. Die Koordinationsaffinität der Häm-Gruppe zu Kohlenstoffmonooxid-Molekülen

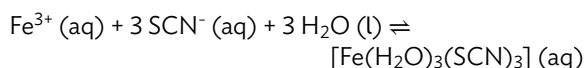
ist höher als zu Sauerstoff-Molekülen. Bereits bei 0,3 Vol.-% Kohlenstoffmonoxid in der Luft koordinieren 60–70 % der Häm-Gruppen mit Kohlenstoffmonoxid-Molekülen. Das kann nach kurzer Zeit tödlich sein.

Komplexe in Alltag und Technik

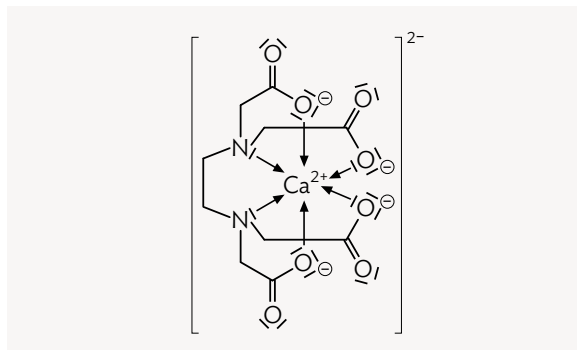
Komplexe spielen sowohl in der qualitativen als auch in der quantitativen Analytik eine wichtige Rolle. Kaliumhexacyanidoferrat(II) und Kaliumhexacyanidoferrat(III) sind Komplexverbindungen, die qualitativ jeweils spezifisch Eisen-Ionen nachweisen (B3, ➔ Bild QR 06042-045). Eine Lösung von Kaliumhexacyanidoferrat(II) färbt sich nach Zugabe von Eisen(III)-Ionen intensiv blau (**Berliner Blau**, Titelbild, Kap. 2.5). Das gleiche Reaktionsprodukt entsteht bei der Reaktion von Kaliumhexacyanidoferrat(III) mit Eisen(II)-Ionen (V3). Für die Bildung von Berliner Blau notiert man entsprechend:



Versetzt man eine wässrige Lösung aus Eisen(III)-Ionen mit Thiocyanat-Ionen, entsteht eine tiefrot gefärbte Lösung. Für die rote Färbung ist das entstandene **Triaquatritiocyanoideisen(III)** $[\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ verantwortlich. Für dessen Bildung notiert man entsprechend:

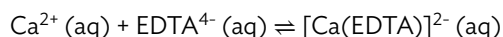


Bei der **quantitativen** Bestimmung von Metallkationen ist die **komplexometrische Titration** mit z. B. **Ethylen-diamintetraacetat**, kurz **EDTA**, von großer Bedeutung (B3, ➔ Kap. 2.9). Die Gesamtwasserhärtebestimmung



B3 Calcium(II)-EDTA-Komplex

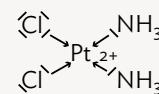
mit EDTA ist eine Methode zur Messung der Konzentrationen von Calcium- und Magnesium-Ionen im Wasser, die für die Wasserhärte verantwortlich sind (➔ Kap. 2.9).



06042-105

E Komplexe in der Medizin

Komplexverbindungen werden auch in der Medizin eingesetzt. Bei der Tumorthherapie verwendet man z. B. Cis-Platin (B4). Dieser Komplex bindet an die Stickstoff-Atome der DNAMoleküle in Tumorzellen und forciert eine strukturelle Veränderung der DNA-Moleküle. Dabei wird die Zellteilung beeinträchtigt, sodass sich die Tumorzellen nicht mehr vermehren können und schließlich absterben. Auch in der Technik finden Komplexverbindungen eine große Anwendung. Metallkomplexe werden häufig als **Katalysatoren** eingesetzt.



B4 Cis-Platin-Komplex

Komplexverbindungen kommen in der Natur z. B. im Blutfarbstoff oder Chlorophyll vor. Technisch lassen sich Komplexe als Katalysatoren oder zum quantitativen und qualitativen Nachweis von Metall-Ionen nutzen.

AUFGABEN

- A1 Leiten Sie anhand des Molekülbaus von Chlorophyll ab, ob es wasserlöslich ist.
- A2 Recherchieren Sie nach weiteren Lebensmittelzusatzstoffen, die aus Pflanzen gewonnen werden.
- A3 Die molare Masse von Hämoglobin beträgt 64.458 g/mol. Davon machen 0,33 % die gebundenen Eisen(II)-Ionen aus. Berechnen Sie die Anzahl der Eisen-Ionen in einem Hämoglobin-Molekül.
- A4 Die Bindung von Kohlenstoffmonoxid-Molekülen an Hämoglobin-Moleküle ist reversibel. Beschreiben Sie begründet Erste-Hilfe-Maßnahmen bei einer Kohlenstoffmonoxid-Vergiftung.
- A5 Erstellen Sie eine Übersicht zur Bedeutung von Komplexen in Natur, Alltag und Technik.

2.7 Chromatografie eA

Aus dem Natur-und-Technik- oder Kunst-Unterricht sind wahrscheinlich die Farbeffekte, die beim Verlaufen von Filzstiftfarben auf feuchtem Papier entstehen, bekannt. Dasselbe Prinzip wird bei der Chromatografie angewendet – einer der wichtigsten Methoden der Analytischen Chemie. Wie funktioniert das?

2.7.1 Versuche und Material

LV Dünnschichtchromatografie von Aminocarbonsäuren



Proteine sind aus Aminocarbonsäure-Molekülen aufgebaut. Wie lassen sich diese identifizieren?

LV1 Mit folgenden wässrigen Lösungen wird eine Dünnschichtchromatografie durchgeführt: Methionin, Glycin, Cystein und Leucin sowie ein Gemisch, das zwei der vier zuvor genannten Aminocarbonsäuren enthält (Anleitung ➔ QR 06042-097).



06042-097

Hydrophiles Kieselgel wird hier als Plattenmaterial verwendet.

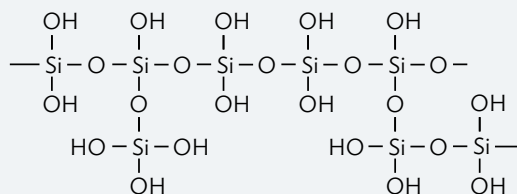
Als Fließmittel dient ein Gemisch aus Aceton, Butan-1-ol, Wasser und konzentrierter essigsaurer Lösung im Volumenverhältnis 7:7:4:2.

Das fertige Chromatogramm wird vorsichtig im Abzug mit einem Heißluftföhn getrocknet. Nach dem Abkühlen wird die Platte ebenfalls im Abzug auf einer Zellstoffunterlage mit Ninhydrinlösung besprüht und anschließend für ca. 10 – 15 Minuten in einen 70 °C warmen Trockenschrank gelegt.

AUSWERTUNG

- Fertigen Sie eine beschriftete Skizze des Dünnschichtchromatogramms an und versuchen Sie anhand ihrer Aufzeichnungen die Zusammensetzung des Aminocarbonsäuregemisches abzuleiten.
- Recherchieren Sie die Strukturformeln der vier untersuchten Aminocarbonsäure-Moleküle und stellen Sie anhand ihrer polaren bzw. unpolaren Eigenschaften begründete Vermutungen über deren jeweilige Wechselwirkungen mit hydrophilem Kieselgel (**B1**) an.

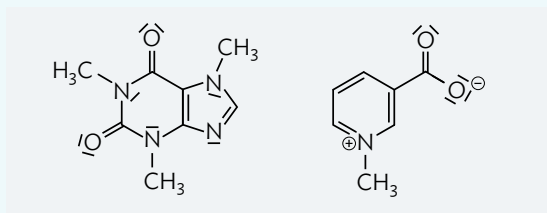
ENTSORGUNG: G3, R



B1 Ausschnitt aus einem Polykieselsäure-Molekül (Kieselgel)

M Hochdruckflüssigkeitschromatografie (HPLC)

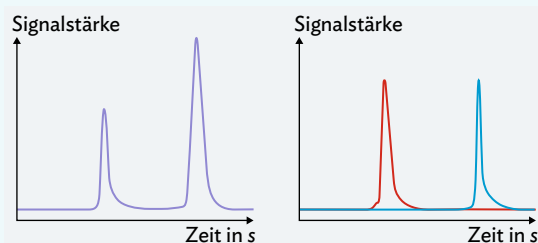
Im Kaffee sind neben Coffein noch zahlreiche weitere Stoffe gelöst. Einer davon ist Trigonellin, aus dem durch Rösten Vitamin B3 entsteht (B2).



B2 Coffein (links) und Trigonellin (rechts)

M2 Zur Qualitätskontrolle wird der Gehalt an Coffein und Trigonellin der Kaffeebohnen mit Hilfe der HPLC (*high performance liquid chromatography*) bestimmt.

Dabei wird der flüssige Extrakt von ungerösteten Bohnen unter hohem Druck durch eine Chromatographiesäule (langes Metallrohr) gepresst, der ein poröses, hydrophobes Material enthält. Anschließend wird ein zunehmend hydrophiles Lösemittelgemisch durch die Säule gepumpt und mit Hilfe eines Detektors bestimmt, wann das durch die Säule geflossene Lösemittel weitere Stoffe enthält. Der Versuch wird mit Coffein- und Trigonellinlösungen jeweils bekannter Konzentration wiederholt und die Messwerte in Diagrammen aufgetragen (B3).



B3 HPLC-Chromatogramme des Kaffeeextraktes (violette Kurve) und von Coffein- bzw. Trigonellinlösung bekannter Konzentration (rote und blaue Kurve)

AUSWERTUNG

- Ordnen Sie die Spitzen im HPLC-Chromatogramm des Kaffeeextraktes (B3) begründet Coffein bzw. Trigonellin zu.
- Treffen Sie anhand der Chromatogramme quantitative Aussagen über die unterschiedlichen Konzentrationen des Extraktes und der Vergleichslösungen.
- Der Trigonellingehalt in Kaffeebohnen wird durch den Röstvorgang verändert. Recherchieren Sie den Zusammenhang.
- Recherchieren Sie weitere Anwendungsbereiche der HPLC.

M Gaschromatografie

M3 Gaschromatografen bestehen im Wesentlichen aus den im Text hervorgehobenen Bauteilen:

- Detektor, welcher die Inhaltsstoffe der zu untersuchenden Probe einzeln registriert, indem diese z. B. ionisiert werden.
- Probeneinlass, der die Probe direkt, nachdem Sie in den Chromatografen gegeben wurde, bei bis zu ca. 400 °C verdampft.
- Säule bestehend aus einem bis zu 100 Meter langem, aufgewickeltem dünnen Metall-, Glas- oder Polymerrohr, das innen beschichtet ist.
- Heizraum, in dem die Trennsäule auf der nötigen Betriebstemperatur gehalten wird.
- Gasanschluss, durch den ein reaktionsträges

Trägergas (z. B. Helium) eingeleitet wird. Dieses leitet die Bestandteile der Probe durch die Trennsäule.

- Computer, der die Detektorsignale in einem Diagramm zeitlich darstellt.

AUSWERTUNG

- Fertigen Sie anhand der Beschreibung der Bestandteile eine beschriftete Skizze eines Gaschromatografen an.
- Stellen Sie eine begründete Hypothese darüber an, welche Arten von Gemischen nicht mit einem Gaschromatografen untersucht werden können.
- Recherchieren Sie mögliche Anwendungsbereiche der Gaschromatografie.

2.7.2 Dünnschichtchromatografie

Funktionsprinzip der Chromatografie

Die Chromatografie ist ein chemisches Verfahren zur Auftrennung von Stoffen. Sie kann sowohl für Analysezwecke als auch für die Aufreinigung von Stoffgemischen genutzt werden.

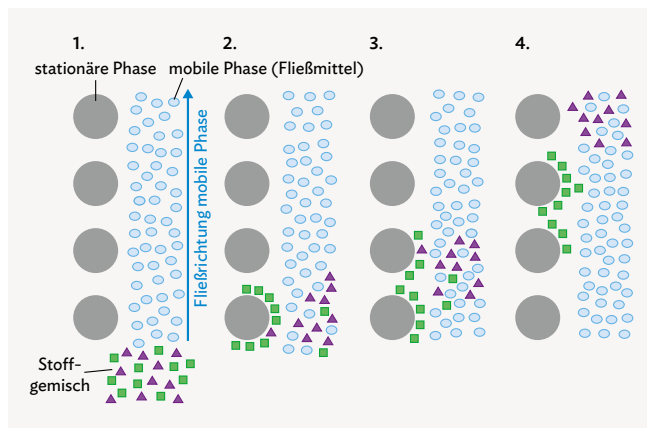
Bei allen chromatografischen Methoden beruht das Trennprinzip auf der unterschiedlichen Verteilung der Bestandteile des zu trennenden Stoffgemisches in der **mobilen Phase** und der **stationären Phase**.

Bei der Dünnschichtchromatografie (DC) ist die mobile Phase meistens ein Gemisch aus unterschiedlichen hydrophoben und schwach hydrophilen Lösemitteln wie Alkoholen, Ketonen und Wasser (LV1) und wird auch **Fließmittel** genannt. Durch das Mischungsverhältnis der Lösemittelbestandteile lässt sich der hydrophobe bzw. hydrophile Charakter des Fließmittels sehr genau steuern und an das zu trennende Stoffgemisch anpassen. Als stationäre Phase wird bei der DC z. B. Kieselgel eingesetzt, das aufgrund seiner vielen endständigen Hydroxy-Gruppen (→ Kap. 2.7.1, B1) stark hydrophil ist.

Durchführung

Um eine Dünnschichtchromatografie durchzuführen, trägt man auf die DC-Trägerplatte (aus Kunststoff oder Glas), die dünn mit der stationären Phase beschichtet ist, eine Probe des zu trennenden Stoffgemisches auf. Außerdem werden daneben auf der selbst gewählten bzw. gedachten Startlinie noch Proben mit Vergleichssubstanzen aufgebracht, um diese später im Stoffgemisch besser identifizieren zu können (B1).

Die DC-Platte wird anschließend senkrecht in die Chromatografiekammer gestellt, die das Fließmittel enthält. Das Fließmittel muss sich schon 5-10 min vor der Durch-



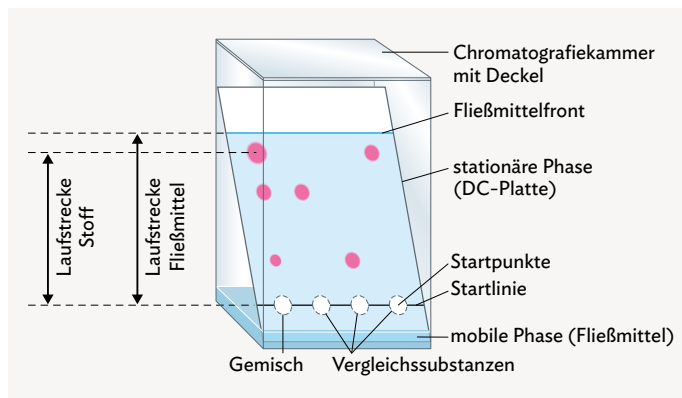
B2 Funktionsprinzip der Dünnschichtchromatografie

führung der Chromatografie in der Kammer befinden, um eine Sättigung der Gasphase mit Fließmitteldämpfen zu gewährleisten. Dies verhindert eine Veränderung der Fließmittelzusammensetzung während der Chromatografie. Zusätzlich verhindert ein Deckel das vorzeitige Verdunsten der mobilen Phase und somit ein Austrocknen der DC-Platte.

Das Fließmittel durchströmt aufgrund von Kapillarkräften die DC-Platte von unten nach oben und transportiert die Einzelbestandteile des Stoffgemisches dabei durch die stationäre Phase hindurch. Bei diesem Vorgang kommt es zu unterschiedlich starken Wechselwirkungen der Einzelbestandteile des Stoffgemisches mit der stationären und der mobilen Phase (B2). An den Partikeln der stationären Phase adsorbieren (haften) polare Einzelbestandteile stärker als unpolare. In der mobilen Phase wiederum sind die Einzelbestandteile des Stoffgemisches meist unterschiedlich gut löslich.

Da es sich bei Adsorption und Lösung um reversible Vorgänge handelt, wechseln alle Einzelbestandteile des Stoffgemisches unterschiedlich häufig zwischen mobiler und stationärer Phase hin und her. Hydrophobe Stoffe werden daher schneller durch eine hydrophile stationäre Phase wie Kieselgel transportiert. Hydrophile Stoffe adsorbieren aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen stärker an das Kieselgel und wandern langsamer (B2, rechts).

Sobald die **Fließmittelfront** (der sichtbare obere Bereich des Fließmittels) ca. 1-1,5 cm unter den oberen Rand der DC-Platte emporgestiegen ist, ist die eigentliche Chromatografie beendet und die DC-Platte muss aus der Chromatografiekammer entfernt werden. Durch das Anfärben oder mit Hilfe von UV-

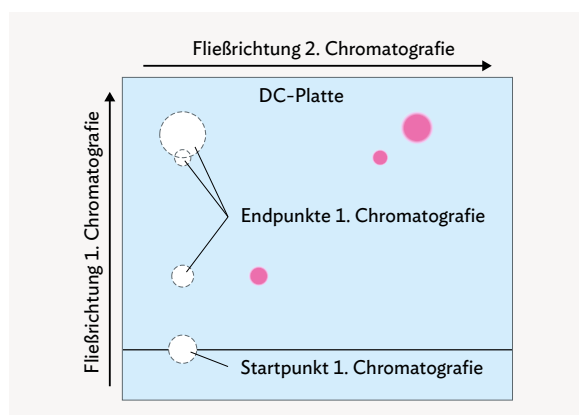


B1 Versuchsaufbau einer Dünnschichtchromatografie

Licht werden die Einzelbestandteile des Stoffgemisches auf der DC-Platte sichtbar gemacht (→ FM Kap. 2.7.4). Die Strecke, welche ein Einzelbestandteil des Stoffgemisches auf der DC-Platte zurückgelegt hat, nennt man **Laufstrecke** und die dafür benötigte Zeit **Retentionszeit** bzw. t_R . Das Verhältnis aus den Laufstrecken eines Stoffes und des Fließmittels ergibt den sog. **Retentionsfaktor** bzw. R_f -Wert:

$$R_f = \frac{\text{Laufstrecke Stoff}}{\text{Laufstrecke Fließmittel}} = \frac{S}{F}$$

Der R_f -Wert ist für eine bestimmte Kombination aus Stoff, mobiler und stationärer Phase immer gleich und daher für den jeweiligen Stoff charakteristisch.



B3 Schema einer 2D-Dünnschichtchromatografie (rot = Endpunkte nach der zweiten Chromatografie)

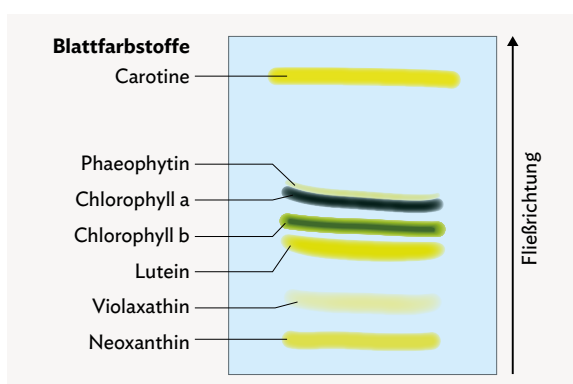
E 2D-Dünnschichtchromatografie

Manchmal reicht die Trennungsleistung der einfachen Dünnschichtchromatografie alleine nicht aus. In diesem Fall lässt man nach der ersten Chromatografie das Fließmittel vollständig verdampfen, dreht die DC-Platte um 90° und führt eine zweite Chromatografie durch. Diese Methode wird auch zweidimensionale bzw. **2D-Chromatografie** genannt (**B3**). Dabei wird für die zweite Chromatografie ein anderes Fließmittel eingesetzt werden als für die erste. Ein Nachteil dieser Methode ist es, dass keine Vergleichssubstanzen zusätzlich vermessen werden können.

Die Dünnschichtchromatografie ist eine Methode zur Analyse und (seltener) zur Aufreinigung von Stoffgemischen. Sie trennt Stoffe aufgrund ihrer unterschiedlichen Adsorption an die stationäre Phase und ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in der mobilen Phase – dem Fließmittel. Der R_f -Wert gibt das Verhältnis der Laufstrecke eines Stoffes und der Laufstrecke des Fließmittels an.

AUFGABEN

- A1** Bemalt man zwei Filterpapierstreifen mit schwarzem Filzstift und taucht die Enden der Streifen in Wasser bzw. Spiritus ein, so ist der Farbverlauf in beiden Fällen anders. Erklären Sie die Ursachen dieses Unterschieds.
- A2** Das Chromatogramm in **B4** zeigt die Auftrennung von Blattfarbstoffen auf einer mit Kieselgel beschichteten DC-Platte bei Verwendung eines lipophilen Fließmittels. Stellen Sie anhand des Chromatogramms begründete Vermutungen über die polaren bzw. unpolaren Eigenschaften der Farbstoff-Moleküle im Blatt an.
- A3** Begründen Sie, warum ein Deckel bei der Durchführung einer DC notwendig ist.
- A4** Mithilfe der 2D-Chromatografie lässt sich überprüfen, ob die Einzelbestandteile eines Stoffgemisches durch die stationäre bzw. mobile Phase zersetzt wurden. Liegen die Endpunkte



B4 Chromatogramm von Blattfarbstoffen (mobile Phase = unpolares Lösemittel, stationäre Phase = Kieselgel)

nach der zweiten Chromatografie auf einer gedachten Diagonalen, so hat wahrscheinlich keine Zersetzung stattgefunden. Begründen Sie diese Regel.

2.7.3 Ein Dünnschichtchromatogramm erstellen und auswerten

Mithilfe einer Chromatografie können Stoffgemische getrennt und analysiert werden. Durch Co-Chromatografie können die verschiedenen Reinstoffe eines Gemisches identifiziert werden. Dazu werden beispielsweise bei einer Dünnschichtchromatografie das Substanzgemisch und die zu erwartenden Reinstoffe nebeneinander aufgetragen und mit demselben Fließmittel getrennt (B1).

Beispiel: Peptide wie z. B. das Glutathion-Molekül können durch saure Hydrolyse in ihre Aminocarbonsäure-Bausteine gespalten werden. Doch aus welchen Aminocarbonsäure-Molekülen besteht das Glutathion-Molekül?

VORGEHEN - DIE VORBEREITUNGEN



1. Bereiten Sie je eine Lösung der zu analysierenden Probe und der zu erwartenden Reinstoffe vor.
Beispiel: Hydrolysieren Sie das Peptid, indem Sie 0,3 g Glutathion in einem Erlenmeyerkolben in 8 mL Wasser lösen. Fügen Sie 20 mL konzentrierte salzsaure Lösung hinzu, verschließen Sie den Erlenmeyerkolben mit einem Stopfen und schütteln Sie das Gemisch gut durch.
2. Bereiten Sie das Fließmittel, die mobile Phase, vor.
Beispiel: Mischen Sie im Volumenverhältnis 4:1:1 Butan-1-ol, konzentrierte essigsäure Lösung und Wasser in einem Becherglas.
3. Befüllen Sie die Chromatografiekammer ca. 0,5 cm hoch mit Fließmittel und verschließen Sie diese, um ein unkontrolliertes Verdampfen des Fließmittels zu verhindern (B1).
4. Zeichnen Sie mit einem Lineal und Bleistift vorsichtig am unteren Rand der Kieselgel-Platte (DC-Platte) in ca. 1,5 cm Abstand vom Rand eine Startlinie. Achten Sie dabei darauf, die Kieselgel-Schicht der stationären Phase nicht zu beschädigen.
5. Markieren Sie auf der Startlinie den Startpunkt des zu analysierenden Stoffgemisches. Bei einem Co-Chromatogramm müssen mit jeweils einem Abstand von 1–1,5 cm, auch die Startpunkte der Vergleichssubstanzen markiert werden.
Beispiel: Glutathion und Cys, Glu, Gly und Met.
6. Tragen Sie nun einen Tropfen des Stoffgemisches und bei einem Co-Chromatogramm je einen Tropfen der Vergleichssubstanzen mithilfe je eines Kapillarröhrchens (Ø 2 mm) in der notierten Reihenfolge auf. Dazu tauchen Sie die Kapillare kurz in die jeweilige Lösung und verschließen dann die Öffnung am oberen Ende die Kapillare mit Ihrem Daumen. Zum

punktförmigen Auftragen der Lösung auf die DC-Platte entfernen Sie den Daumen. Achten Sie wieder darauf, die Kieselgel-Schicht nicht zu beschädigen. Zur guten Vergleichbarkeit sollte von allen Proben eine ähnliche Menge aufgetragen werden.

VORGEHEN - DIE DURCHFÜHRUNG

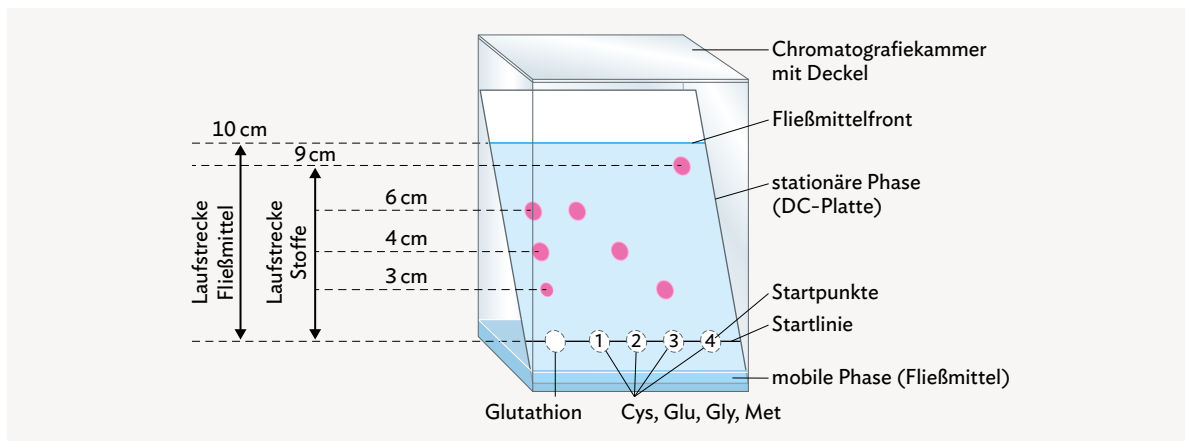


7. Lassen Sie die aufgetragenen Tropfen trocknen. Stellen Sie nun die DC-Platte senkrecht in die Chromatografiekammer. Achten Sie darauf, dass die auf der Startlinie aufgetragenen Substanzen nicht in das Fließmittel eintauchen.
8. Verschließen Sie die Kammer mit einem Deckel.
9. Lassen Sie die Dünnschichtchromatografie so lange laufen, bis die Fließmittelfront ca. 1,5 cm unterhalb der oberen Kante angekommen ist.
10. Entnehmen Sie nun die DC-Platte.
11. Markieren Sie direkt nach der Entnahme die Höhe der Fließmittelfront mit einem Bleistift.
12. Warten Sie, bis die DC-Platte getrocknet ist. Sie können diese auch vorsichtig mit einem Föhn trocknen.

VORGEHEN - DIE AUSWERTUNG



13. Eventuell müssen Sie farblose Stoffe auf der stationären Phase sichtbar machen. Manche Substanzflecken fluoreszieren unter UV-Licht, reagieren mit pH-Indikatoren oder müssen gefärbt werden.
Beispiel: Besprühen Sie die DC-Platte im Abzug mit Ninhydrin-Reagenz, um die Flecken der Proben- und Vergleichslösungen sichtbar zu machen.
14. Anschließend lassen Sie die DC-Platte 5–10 min trocknen. Alternativ können Sie die DC-Platte auch vorsichtig mit einem Föhn erwärmen oder sie für kurze Zeit bei 70 °C in einen Trockenschrank legen.
15. Die Auswertung erfolgt folgendermaßen:
 - a) Co-Chromatogramme:
Vergleichen Sie die Laufstrecken der Vergleichssubstanzen mit den Laufstrecken der Gemischkomponenten auf der DC-Platte (= Chromatogramm), um die Komponenten des Gemischs zu identifizieren. Anhand der Größe der Substanzflecken können auch ungefähre Aussagen über die im Gemisch enthaltenen Mengenverhältnisse gemacht werden.



B1 Schematische Darstellung der Dünnschicht-Co-Chromatografie von Glutathion und den Vergleichssubstanzen Cystein (Cys, 1), Glutaminsäure (Glu, 2), Glycin (Gly, 3) und Methionin (Met, 4)

Beispiel: Anhand der übereinstimmenden Flecken des Chromatogramms (**B1**) lässt sich ableiten, dass Glutathion-Moleküle vermutlich aus Cystein-, Glutaminsäure- und Glycin-Bausteinen aufgebaut sind; Methionin-Moleküle sind jedoch nicht enthalten. Die ähnliche Größe der Flecken der hydrolysierten Probe legt nahe, dass die drei Bausteine des Peptid-Moleküls in ungefähr vergleichbaren Mengen enthalten sind.

b) Chromatogramme:

Bestimmen Sie die R_f -Werte. Dividieren Sie dazu die Laufstrecke eines Stoffes durch die Laufstrecke des Fließmittels:

$$R_f = \frac{\text{Laufstrecke Stoff}}{\text{Laufstrecke Fließmittel}}$$

Gehen Sie zur Bestimmung jeweils vom Mittelpunkt des Fleckes aus.

Beispiel: Die Laufstrecke des Fließmittels beträgt 10 cm und die Laufstrecke von Methionin 9 cm. Anhand der Formel ergibt sich ein R_f -Wert von

$$R_f = \frac{9 \text{ cm}}{10 \text{ cm}} = 0,9$$

AUFGABEN

A1 Erklären Sie die folgenden Hinweise bei der Vorbereitung bzw. Durchführung einer Chromatografie:

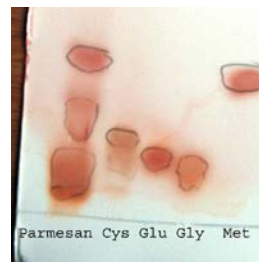
- Die Startlinie muss mit Bleistift gezeichnet werden.
- Die Kieselgel-Schicht darf nicht beschädigt werden.
- Die Chromatografiekammer muss mit einem Deckel verschlossen werden.
- Die Startlinie der DC-Platte darf nicht in das Fließmittel eintauchen.

A2 Bestimmen Sie die R_f -Werte der Glutathion-Bausteine aus **B1**.

A3 Recherchieren Sie die Strukturformeln der vier in **B1** verwendeten Vergleichssubstanzen. Erläutern Sie anhand des Chromatogramms, wie die Molekülmasse und die Molekülstruktur den R_f -Wert beeinflussen.

A4 Werten Sie das Chromatogramm in **B2** aus und leiten Sie begründet ab, welche der dargestellten Substanzen möglicherweise in den Proteinen des Parmesans enthalten sind.

A5 Stellen Sie begründete Hypothesen auf, wie das Dünnschichtchromatogramm in **B2** verbessert werden könnte.



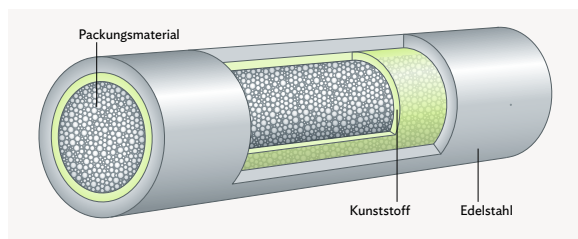
B2 Dünnschichtchromatogramm von Parmesan und der Vergleichssubstanzen Cys, Glu, Gly und Met (**B1**)

2.7.4 Computergestützte Chromatografie - HPLC

Hochdruck-Flüssigkeitschromatografie

Ein ähnliches Trennprinzip wie die Dünnschichtchromatografie wird bei der **Hochdruck-Flüssigkeitschromatografie** (HPLC: *High performance liquid chromatography*, auch Hochleistungsflüssigkeitschromatografie) genutzt. Die HPLC ist ein vielseitig einsetzbares Verfahren. Es wird v. a. in der analytischen Chemie verwendet, um Bestandteile von Mischungen zu trennen und Stoffgemische zu reinigen. Außerdem lassen sich damit Substanzen identifizieren und quantifizieren.

Bei der HPLC besteht die mobile Phase aus einem Lösemittelgemisch, das die stationäre Phase mit sehr hohem Druck (bis zu 400 bar) durchströmt. Als stationäre Phase werden spezielle **Chromatographiesäulen** aus Metall, Glas, Kunststoff oder aus Mischungen dieser Materialien mit einem Durchmesser weniger Millimeter verwendet. Das Innere der Säulen ist zur Oberflächenvergrößerung mit kleinen Kugeln gefüllt, auf die ein hydrophiles Material wie z. B. Aluminiumoxid, aufgebracht (B1).



B1 HPLC-Säulen (oben) und Querschnitt einer HPLC-Säule

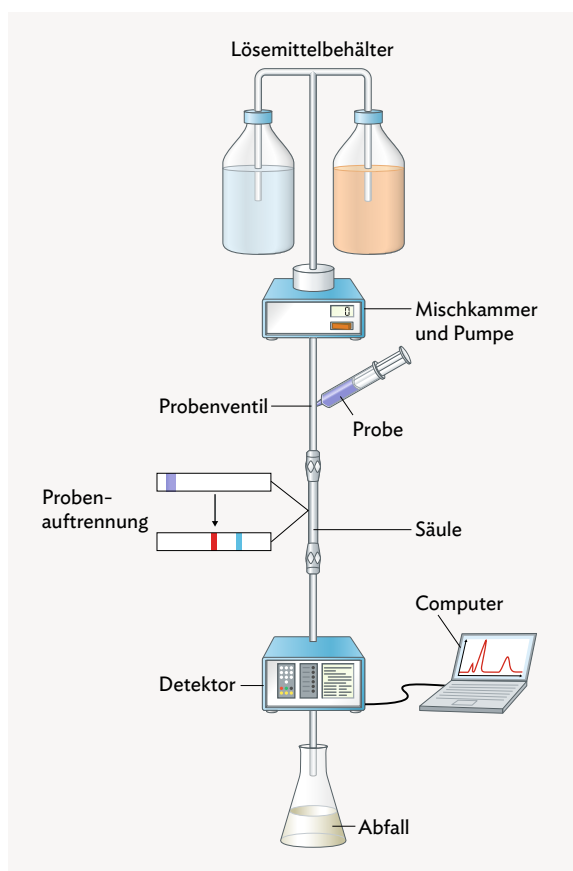
Nachdem die zu untersuchende Probe durch ein spezielles Ventil (**B2**) in das System eingebracht wird, gelangt das Stoffgemisch der Probe auf die stationäre Phase. Hydrophile Bestandteile der Probe adsorbieren dabei sehr stark an die stationäre Phase in der Säule.

Mit einem automatischen Probenwechsler (= Autosampler) können nacheinander zahlreiche Proben automatisch in das System injiziert und analysiert werden.

Nach dem Aufbringen der Probe beginnt die Elution (Auswaschungsphase) der Substanzen mittels des Fließmittels entlang der stationären Phase. Das Fließmittel kann für jede Untersuchung individuell angepasst werden. Ausschlaggebend dafür ist die Elutionsstärke der verwendeten Lösemittel.

Die Elutionsstärke eines Fließmittels definiert sich über seine Fähigkeit, gelöste Substanzen mitzuführen. Sie wird empirisch bestimmt und ist u. a. abhängig von der verwendeten stationären Phase. In der elutropen Reihe werden gängige Lösemittel, gemessen gegen die jeweilige stationäre Phase, nach ihrer Elutionswirkung geordnet. Üblicherweise korreliert die elutrope Reihe mit den Permittivitäten der Lösemittel.

So lassen sich Lösemittel verschiedenen hydrophilen oder hydrophoben Charakters mischen, um eine möglichst deutliche Auftrennung der Stoffe zu ermöglichen. In der Mischkammer wird ein sog. **Lösemittelgradient** erzeugt, indem die Mischverhältnisse der Lösemittel über den zeitlichen Verlauf des Experiments verändert



B2 Funktionsschema der HPLC

werden. Es werden hydrophile und hydrophobe Lösemittel so gemischt, dass der hydrophile Anteil über die Zeit dabei z. B. immer weiter zunimmt. Dadurch werden zuerst hydrophobe Bestandteile der Probe von der stationären Phase gelöst und danach hydrophile Probenbestandteile (**M2**). Am Ausgang der Säule befindet sich der Detektor, welcher z. B. mit Hilfe von Lichtabsorption oder Wärmeleitfähigkeit die Stoffkonzentration im Lösemittel misst (→ Kap. 2.10).



B3 HPLC-Apparatur (links) mit automatischem Fraktions-sammler (rechts).

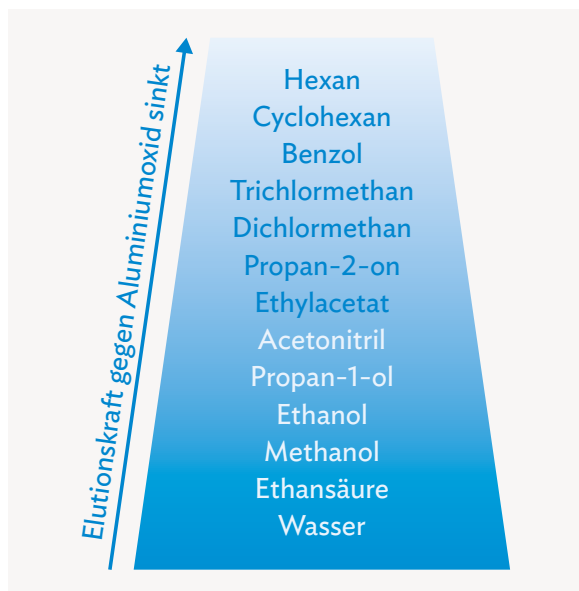
Dabei wird ein elektrisches Signal erzeugt, das in ein Spannungssignal umgewandelt und über einen Computer ausgegeben und als Chromatogramm auf einem Bildschirm dargestellt wird. Verwendet man die HPLC zur Analyse, so wird die mobile Phase nach dem Verlassen des Detektors verworfen.

Dient die HPLC zum Aufreinigen eines Stoffgemisches, dann können die einzelnen Fraktionen („Lösemittelportionen“ mit gelösten Probenbestandteilen) nach der Detektion mithilfe eines automatischen Fraktions-sammlers einzeln aufgefangen werden (**B3**). Durch Abdampfen des Lösemittels erhält man so die jeweiligen Reinstoffe.

Die Hochdruck-Flüssigkeitschromatografie (HPLC) wird zur Analyse oder zur Aufreinigung von flüssigen Stoffgemischen eingesetzt. Dabei wird das Stoffgemisch der Probe unter sehr hohem Druck durch die stationäre Phase in einer Chromatographiesäule gepresst. Anschließend erfolgt die Elution der adsorbierten Probenbestandteile mit Hilfe eines Lösemittelgradienten der mobilen Phase. Die Fraktionen der Probe können automatisiert gesammelt werden.

AUFGABEN

- A1** Im Zusammenhang mit der HPLC liest man oft die Begriffe *Normal-Phase-Chromatography* und *Reversed-Phase-Chromatography*. Recherchieren Sie die Bedeutung dieser beiden Fachbegriffe.
- A2** Beschreiben Sie das Chromatogramm aus **B2**. Leiten Sie ausgehend von den Peakpositionen Rückschlüsse auf die Polaritäten der untersuchten Moleküle ab.
- A3** Die Elutionskraft sagt aus, wie gut ein bestimmtes Lösemittel adsorbierte Stoffe bei der HPLC von der stationären Phase lösen kann. Beschreiben Sie anhand von **B4** wie der Lösemittelgradient beispielsweise zusammengesetzt sein könnte, um stark polare Stoffe von hydrophoben Aluminiumoxid (als stationäre Phase) zu eluieren.
- A4** Die HPLC spielt in der biochemischen Forschung eine immer größere Rolle.
- Recherchieren Sie drei konkrete Anwendungsgebiete dieser Chromatografie.
 - Erläutern Sie dieses Stofftrennverfahren anhand einer Skizze.



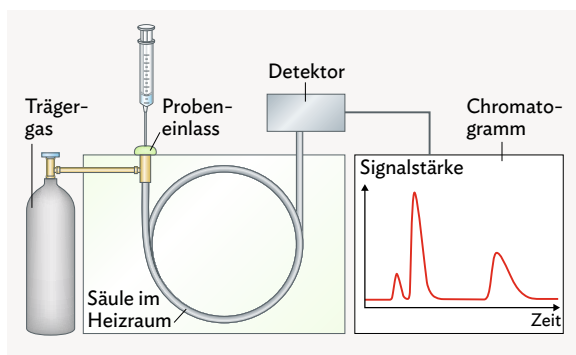
B4 Elutrope Reihe gegen Aluminiumoxid

2.7.5 Computergestützte Chromatografie – GC

Gaschromatografie

Bei der **Gaschromatografie (GC)** handelt es sich um eine Methode, die zur Trennung und Analyse von flüchtigen oder unzerstört verdampfbaren Verbindungen eingesetzt wird. Voraussetzung ist, dass die Einzelbestandteile einer Probe bei bis zu 400 °C verdampft werden können, ohne dass eine thermische Zersetzung eintritt. Sie ermöglicht den Nachweis sehr kleiner Konzentrationen (mg/L – µg/L). Zur Aufreinigung von Stoffgemischen wird diese Methode (im Gegensatz zur HPLC) aber kaum verwendet.

Als mobile Phase kommt hier meistens ein reaktionsträges **Trägergas** wie z. B. Helium zum Einsatz. Die stationäre Phase befindet sich als hydrophobe oder hydrophile Flüssigkeit oder als Feststoffbeschichtung an der Innenwand eines bis zu 100 m langen und sehr dünnen Rohres. Diese Rohre nennt man Kapillarsäulen. Sie bestehen aus beschichtetem Quarzglas mit einem Durchmesser im Mikrometerbereich.



B5 Komponenten eines Gaschromatografen

Bringt man eine flüssige Probe in das System (**B5**), so wird diese sofort verdampft und mit dem Trägergas vermischt. Das Gasgemisch durchströmt anschließend die beheizte Säule mit der stationären Phase. Wieder adsorbieren die Moleküle der Probe unterschiedlich stark an der stationären Phase und werden so aufgetrennt. Am Ausgang der Säule registriert schließlich ein Detektor die Stoffe im Trägergas. Die Detektion geschieht bei der

Gaschromatografie organischer Stoffe meist mit einem Flammenionisationsdetektor, genannt FID. Dabei werden die Stoffe in einer sehr heißen Flamme in einem elektrischen Feld ionisiert. Durch die Ionen fließt ein sehr geringer Strom, dessen Stärke proportional zur Konzentration der Stoffe ist.

Chromatogramme auswerten

Wenn eine Gruppe von Reinstoff-Teilchen den Detektor passiert, wird ein elektrisches Signal erzeugt. Dieses wird über einen Computer ausgegeben und in einem Diagramm als Kurvenauschlag (Peak) dargestellt (**B5**). Auf diese Weise kann ermittelt werden, nach welcher Zeit ein Stoff die Säule verlassen hat. Man nennt diese Zeit die **Retentionszeit** (t_R). Die Zeit zwischen Einspritzen der Substanz und Erscheinen des Peaks im Chromatogramm ist für jeden Stoff charakteristisch. Mit Vergleichssubstanzen, sogenannten Standards, lassen sich Stoffe eindeutig identifizieren (**qualitative Analyse**). Der Massenanteil eines Stoffes im Stoffgemisch (**quantitative Analyse**) lässt sich durch die Bestimmung des Anteils der Fläche unter einem Peak an der Gesamtfläche unter allen Peaks ermitteln. Der Massenanteil w des Stoffes ist proportional zum Flächenanteil A :

$$w(\text{Substanz X}) = \frac{m(\text{Substanz X})}{m(\text{Gasgemisch})} = \frac{A(\text{Peak X})}{A(\text{alle Peaks})}$$

Dabei kann ein Peak als Rechteck angenähert werden. Die Fläche A berechnet sich als Produkt aus der Höhe des Peaks h und seiner Breite auf halber Höhe b berechnet werden: $A = h \cdot b$

In der Realität lassen sich Peakflächen mittels Integralen unter der Kurve berechnen.

Die Gaschromatografie wird zur Analyse von thermisch unzerstörbaren Stoffgemischen eingesetzt. Als mobile Phase wird ein reaktionsträges Trägergas verwendet. Die Chromatographiesäule besteht aus einer langen, dünnen und beheizten Kapillare. Die Detektion geschieht durch die Messung eines schwachen elektrischen Stroms, der durch Ionen erzeugt wird.

AUFGABEN

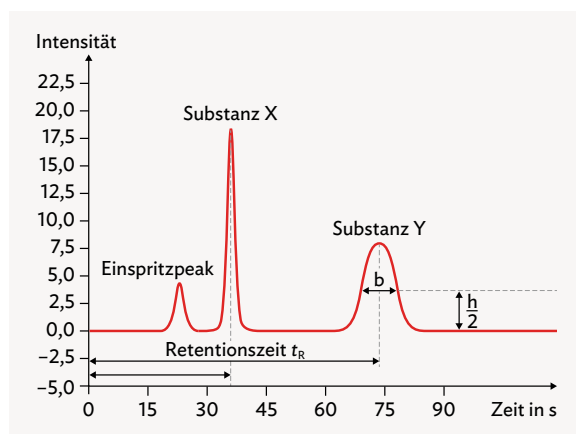
- A1** Erläutern Sie, warum die Chromatographiesäule bei einem Gaschromatografen beheizt werden muss.
- A2** Stellen Sie begründete Hypothese darüber auf, warum die Gaschromatografie in der beschriebenen Form nicht für die Aufreinigung von Stoffgemischen zur anschließenden Weiterverwendung geeignet ist.
- A3** Vergleichen Sie die chromatografischen Methoden DC, HPLC und GC anhand von vier selbstgewählten Kriterien miteinander und stellen Sie Ihre Ergebnisse tabellarisch dar.

2.7.6 Durchführung und Auswertung einer Gaschromatografie

Bei Biogas handelt es sich um ein Gasgemisch, das bei der bakteriellen Vergärung organischen Materials entsteht. Mithilfe einer Gaschromatografie kann man die einzelnen Bestandteile des Biogases ermitteln.

Eine Gaschromatografie durchführen - VORGEHEN

1. Leiten Sie das zu untersuchende Gasgemisch durch die beheizte Trennsäule der Apparatur.
2. Als stationäre Phase dient ein hydrophober oder hydrophiler Film als Beschichtung der Säuleninnenwand.
3. Verwenden Sie als mobile Phase ein reaktionsträges Trägergas, wie z. B. Helium oder Stickstoff.
4. Halten Sie während der Chromatografie alle Bedingungen wie Fließgeschwindigkeit und Temperatur im Ofen konstant. Nur so erhalten Sie vergleichbare Ergebnisse.
5. Mit dem Trägergas wird das Stoffgemisch der Probe entlang der stationären Phase transportiert.
6. Beim Durchströmen der Säule werden die einzelnen Reinstoffe je nach Stoffeigenschaft unterschiedlich stark zurückgehalten: Je geringer die Adsorptionsfähigkeit eines Stoffes zur stationären Phase ist, desto schneller wird er durch die mobile Phase transportiert. Dadurch wandern die einzelnen Stoffe mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch die Trennsäule.
7. Die Reinstoffe verlassen die Trennsäule in zeitlichem Abstand zueinander und werden dabei von einem Detektor erfasst.
8. Das Signal wird über einen Computer ausgegeben und als Chromatogramm dargestellt.
9. Werten Sie nun das Chromatogramm aus.



B1 Chromatogramm einer Biogas-Probe

Ein Chromatogramm auswerten - VORGEHEN

1. Recherchieren Sie die Zusammensetzung und die Chromatografiebedingungen von Biogas.
Beispiel: Die Hauptkomponenten von Biogas sind meist Methan und Kohlenstoffdioxid, dazu noch kleinere Mengen an Stickstoff, Wasserstoff, Wasserdampf, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff.

2. Führen Sie die Gaschromatografie durch.
Beispiel: Die zu analysierende Probe wird entnommen und der Gaschromatograf vorbereitet, indem das Trägergas und die Art der stationären Phase ausgewählt, die Ofentemperatur und der Detektor eingestellt und die Probe eingebracht wird.

3. Werten Sie das Chromatogramm qualitativ aus. Leiten Sie dazu die Anzahl der Stoffkomponenten ab.
Beispiel: Das Chromatogramm (B1) zeigt drei große Peaks. Der erste Peak (Einspritzpeak) zeigt immer das Trägergas an.

4. Vergleichen Sie die Messwerte mit den Referenzwerten, um Aufschluss darüber erhalten, welche Stoffe im Gasgemisch vorliegen.

Beispiel: Die Retentionszeiten hängen von den konkreten Bedingungen der Gaschromatografie ab. Methan hat jedoch als kleineres, leichteres Molekül eine kürzere Retentionszeit (= Substanz X) als Kohlenstoffdioxid (= Substanz Y).

5. Bestimmen Sie nun den Anteil w der Stoffe im Stoffgemisch.

Beispiel: $A = h \cdot b$ bzw. $w(X) = A(X)/(A(X) + A(Y))$

Mit den abgemessenen Längen aus B1 ergibt sich:

$$A(Y) = 12 \text{ mm} \cdot 5 \text{ mm} = 60 \text{ mm}^2$$

$$A(X) = 270 \text{ mm} \cdot 1 \text{ mm} = 270 \text{ mm}^2$$

$$w(Y) = 60 \text{ mm}^2 / (60 \text{ mm}^2 + 270 \text{ mm}^2) = 0,18$$

$$\Rightarrow 18 \%$$

$$w(X) = 270 \text{ mm}^2 / (60 \text{ mm}^2 + 270 \text{ mm}^2) = 0,82$$

$$\Rightarrow 82 \%$$

AUFGABEN

- A1 Werten Sie das Gaschromatogramm von Kap. 2.7.5 B5 quantitativ und qualitativ aus.
- A2 Erläutern Sie den Einfluss des Dipolcharakters der Teilchen der stationären Phase auf die Retentionszeit verschiedener Stoffe.
- A3 Fettsäuren werden vor der GC-Analyse oft in Ester umgewandelt. Stellen Sie eine begründete Hypothese über die Notwendigkeit dieses Schrittes auf.



2.8 Redox titrationen eA

Skorbut galt als die häufigste Todesursache bei Seeleuten. Typische Symptome sind Zahnfleischbluten, Knochen- und Gelenkschmerzen oder eine Anfälligkeit für Infektionskrankheiten. Als wirksames „Medikament“ wurden ab 1754 Zitrusfrüchte bei langen Seefahrten eingepackt. Warum retteten Zitrusfrüchte an Bord Leben?

2.8.1 Versuche und Material

V Vitamin-C-Gehalt in Orangensaft



Vitamin C stärkt das Immunsystem und fördert die Kollagenbildung in Blutgefäßen, Knochen, Zahnfleisch und Knorpeln. Wie viel Orangensaft deckt den Tagesbedarf an Vitamin C?

V1 Stellen Sie folgende Lösungen her:

- 1 %ige Stärkelösung:
Suspendieren Sie 0,5 g Stärke in 5 mL Wasser. Bringen Sie 45 mL Wasser zum Sieden. Geben Sie anschließend die Stärkesuspension zu. Lassen Sie die Stärkelösung abkühlen.
- Iodlösung:
Lösen Sie 5 g Kaliumiodid und 0,36 g Kaliumiodat in 200 mL dest. Wasser. Geben Sie 45 mL schwefelsaure Lösung $c = 2 \text{ mol/L}$, ($n = 0,09 \text{ mol}$) zu. Verdünnen Sie mit dest. Wasser auf ein Endvolumen von 500 mL.
- Vitamin-C-Standardlösung:
Stellen Sie eine Vitamin-C-Lösung her, indem Sie 0,25 g Vitamin C in 100 mL dest. Wasser lösen und auf 250 mL verdünnen.

Geben Sie 10 Tropfen Stärkelösung zu 25 mL der Vitamin-C-Lösung. Titrieren Sie dann mit der Iodlösung als Maßlösung, bis der Farbumschlag 20 s andauert.

V2 Titrieren Sie 25 mL Fruchtsaft analog zu V1. Vergleichen Sie ggf. frisch gepressten Orangensaft mit verschiedenen gekauften Säften oder einer Lösung einer Vitamin-C-Tablette.

AUSWERTUNG

- a) Erklären Sie anhand des Versuchs das Prinzip einer Redox titration auf Teilchenebene.
- b) Beurteilen Sie, ob der Vitamin-C-Gehalt auch durch eine Säure-Base-Titration bestimmt werden kann.
- c) Bestimmen Sie den Vitamin-C-Gehalt des Orangensafts rechnerisch.
- d) Vergleichen Sie den errechneten Wert mit dem Wert auf der Verpackung. Beschreiben Sie mögliche Mess- und Verfahrensfehler.

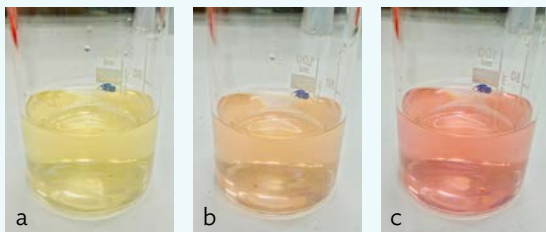
ENTSORGUNG: Natriumthiosulfatlösung zugeben, dann A.

M Untersuchung von Eisenmangel-Medikamenten mit Manganometrie



Menschen sind auf die Aufnahme von „Eisen“ in Form von Fe^{2+} -Ionen über die Nahrung angewiesen. Es wird besonders gut aus tierischen Produkten resorbiert. Wird der Eisenbedarf nicht adäquat gedeckt, helfen „Eisenmangel“-Medikamente. Decken diese Präparate den Tagesbedarf an „Eisen“?

V3 Legen Sie 5 mL des Eisenmangel-Medikamentes vor. Füllen Sie das Volumen mit dest. Wasser auf 150 mL auf und geben Sie 25 mL verdünnte schwefelsaure Lösung zu. Titrieren Sie die Lösung mit 0,01 mol/L Kaliumpermanganatlösung.



B1 Ergebnisse der Titration: a) vor dem, b) am, c) nach dem Äquivalenzpunkt

Am Äquivalenzpunkt entfärbt sich die Probenlösung nicht mehr (**B1**).

AUSWERTUNG

- Bestimmen Sie die Konzentration an Eisen-Ionen einer Dosis des Medikamentes.
- Ein weiteres Präparat zur Therapie von Eisenmangel enthält laut Hersteller-Angabe 30 mg gebundenes Eisen pro mL. Bei der Titration wird nur ein Eisen-Gehalt von 27,4 mg ermittelt. Diskutieren Sie mögliche Ursachen dieser Diskrepanz.
- Um den Gesamteisengehalt einer Probenlösung zu bestimmen, muss die Konzentration an Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen nebeneinander bestimmt werden. Beschreiben Sie, wie der Gesamt-Eisengehalt einer Probenlösung auf Basis von Redox-titrationen ermittelt werden kann.

ENTSORGUNG: A, G2

V Die Bestimmung von Oxalsäure in Spinat



Stark wie Popeye? Lange galt Spinat dank des Seemanns als das Lebensmittel mit besonders viel „Eisen“. Dieser Mythos beruht leider auf einem Kommafehler: Statt den berechneten 35 mg enthalten 100 g Spinat nur 3,5 mg des Mineralstoffs. Stattdessen beinhaltet Spinat aber viel des anti-nutritiven Stoffs Oxalsäure. Diese hemmt die Bioverfügbarkeit des Mineralstoffs Fe^{2+} . Wie viel Oxalsäure ist in Spinat enthalten?

V4 Mischen Sie 10 g Spinat mit 5 g Sand und mörsern Sie die Feststoffe gut. Spülen Sie die Feststoffe in einen Messkolben. Füllen Sie diesen mit dest. Wasser auf ein Volumen von 250 mL auf. Schütteln Sie kräftig und lassen die Feststoffe anschließend absetzen. Entnehmen Sie 25 mL der Flüssigkeit als Probenlösung. Geben Sie zur Probenlösung 25 mL 1 mol/L schwefelsaure Lösung zu. Titrieren Sie diese mit 0,01 mol/L Kaliumper-

manganatlösung, bis sich deren Tropfen der Maßlösung nicht mehr entfärben.

Hinweis: Die Konzentration der Kaliumpermanganatlösung kann schnell abnehmen.

AUSWERTUNG

- Bestimmen Sie die Masse an Oxalsäure in 100 g Spinat rechnerisch.
- Erklären Sie den Vorteil der Zubereitung von Rahmspinat gegenüber der Zubereitung von regulärem Blattspinat aus biochemischer Sicht.
- Mit der Manganometrie kann sowohl der Gehalt an Eisen(II)-Ionen als auch der Gehalt an Oxalsäure einer Probenlösung ermittelt werden. Geben Sie den Gehalt an Oxalsäure bzw. an Eisen(II)-Ionen pro 100 g Spinat an. Erläutern Sie, ob die Anwesenheit der Eisen(II)-Ionen das Ergebnis der Titration verfälscht.

ENTSORGUNG: A, G2

2.8.2 Redox titrationen zur quantitativen Analyse

Vitamine und Mineralsalze übernehmen als Mikronährstoffe lebenswichtige Funktionen im Körper. Die meisten Mikronährstoffe werden über die Nahrung aufgenommen. Zitrusfrüchte enthalten viel Vitamin C und Muskelfleisch liefert Eisen(II)-Ionen. Werden die Mikronährstoffe nicht ausreichend zugeführt, hat dies negative Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit und Gesundheit. Es gibt jedoch Nahrungsergänzungsmittel, die Mangelerscheinungen kompensieren können. Eine Überdosis ist zu vermeiden. Deshalb muss der Gehalt an Mikronährstoffen genau bestimmt werden. Bei der quantitativen Analyse durch Redox titrationen wird ausgenutzt, dass viele Mikronährstoffe Redoxreaktionen eingehen.

Redox titrationen

Obwohl Vitamin C (Ascorbinsäure) eine organische Säure ist, kann der Vitamin-C-Gehalt in Zitrusfrüchten nicht mit einer Säure-Base-Titration bestimmt werden, da weitere Säuren das Ergebnis der Analyse verfälschen. In Gegenwart von Iodat-Ionen werden Vitamin-C-Moleküle zu Dehydroascorbinsäure-Molekülen oxidiert (Reaktionsgleichungen ➔ QR 06042-106). Dieser Redoxprozess wird bei der quantitativen Analyse ausgenutzt. Durch **Redox titrationen** werden Konzentrationen von Teilchen, wie Vitamin-C-Molekülen, ermittelt, die oxidiert oder reduziert werden können (V1-2). Sie beruhen auf Oxidations- und Reduktionsvorgängen (➔ Kap. 1 20). Am Äquivalenzpunkt ändert sich das Redoxpotenzial sprunghaft (Potenzialsprung), da die Stoffmengenkonzentration des einen Reaktionspartners gegen Null geht. Graphisch betrachtet liefert die Änderung des Redoxpotenzials eine Titrationskurve (➔ Kap. 6.6). Je näher der Äquivalenzpunkt rückt, desto mehr Dehydroascorbinsäure-Moleküle liegen vor. Am Äquivalenzpunkt sind nur noch Dehydroascorbinsäure-Moleküle in der Probenlösung. Damit verändert sich auch das Redoxpotenzial. Unerwünschte Nebenreaktionen sind eine häufige Fehlerquelle bei Redoxreaktionen: Teilchen der Proben- oder der Maßlösung können zum Beispiel durch Sauerstoff aus der Luft oxidiert werden.



Redoxindikatoren

Redoxindikatoren sind Indikatoren, die ihre Farbe durch Oxidation oder Reduktion reversibel verändern. Ein Redoxindikator eignet sich dann für eine Redox titration, wenn sein Umschlagsintervall im Bereich des Potenzialsprungs liegt. Ferroin oder der Iodstärke-Komplex sind bekannte Redoxindikatoren. Bei der Manganometrie oder der Bromatometrie dient dagegen die Eigenfarbe

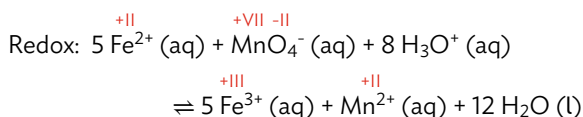
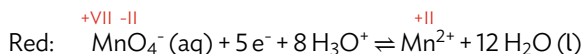
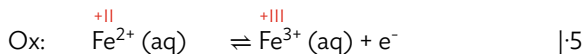
eines Reaktionspartners als Indikator (V3-4). Gibt es für ein Redoxsystem keinen passenden Redoxindikator, wird der Äquivalenzpunkt der Titration elektrometrisch bestimmt.

Manganometrie

Bei der **Manganometrie** (V3-4) wird eine Kaliumpermanganatlösung als Elektronenakzeptor genutzt. Da Kaliumpermanganat ein starkes Oxidationsmittel ist, können nur Probelösungen mit reduzierenden Teilchen analysiert werden. Aufgrund der Farbenvielfalt von Lösungen von Mangan-Ionen verschiedener Oxidationsstufen, ist kein zusätzlicher Indikator nötig.

In stark saurer Lösung basiert die Manganometrie auf dem **MnO₄⁻|Mn²⁺** Redoxpaar. Der Äquivalenzpunkt wird durch eine Entfärbung der violetten Kaliumpermanganatlösung angezeigt. Im basischen Milieu kommt das **Redoxpaar MnO₄⁻|MnO₂** zum Tragen. Am Äquivalenzpunkt fällt Braunstein aus. Das Redoxpotenzial des MnO₄⁻|Mn²⁺-Systems ist vom pH-Wert der Lösung abhängig: Je niedriger der pH-Wert der Lösung ist, desto höher ist das Redoxpotenzial des Systems.

Soll der Eisen(II)-Gehalt eines Eisenmangelmedikamentes untersucht werden, wird dieses in destilliertem Wasser gelöst. Eisen(II)-Ionen sind Reduktionsmittel. Sie werden leicht zu Eisen(III)-Ionen oxidiert, da letztere eine energetisch günstigere Elektronenkonfiguration aufweisen (➔ Kap. 2.2). Weil das Oxidationsverhalten von Permanganat stark pH-abhängig ist, wird die Probenlösung angesäuert, bevor sie mit einer violetten Kaliumpermanganatlösung als Maßlösung titriert wird. Die enthaltenen Permanganat-Ionen sind starke Oxidationsmittel: Sie nehmen Elektronen auf und werden dabei zu Mn²⁺-Ionen reduziert. Die Lösung entfärbt sich. Sobald sich die zugetropfte Maßlösung nicht weiter entfärbt, werden die Permanganat-Ionen nicht mehr reduziert. Der Äquivalenzpunkt ist erreicht.

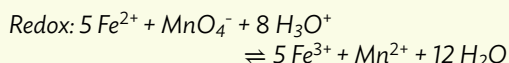
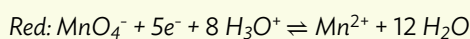
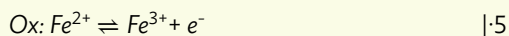


Der Endpunkt tritt deutlicher hervor, wenn zusätzlich etwas Phosphorsäure zur Probenlösung gegeben wird. Dann werden die Eisen(III)-Ionen in Phosphat-eisen(III)-Komplexen gebunden und sorgen nicht für die typische Gelbfärbung der Probenlösung (➔ Kap. 2.5.).

FM Redox titration auswerten

Um den Eisen(II)-Gehalt von Leitungswasser zu prüfen, wurden 25 mL einer sauren Probenlösung unbekannter Eisen(II)-Konzentration vorgelegt. Bis zum Äquivalenzpunkt wurden 17 mL einer Kaliumpermanganatlösung ($c = 0,02 \text{ mol/L}$) verbraucht. Beurteilen Sie rechnerisch, ob der Eisen(II)-Gehalt des Wassers unter dem Grenzwert von 0,2 mg/L liegt.

1. Stellen Sie die Redoxgleichung auf.
Hinweis: Formulieren Sie erst die Teilgleichungen.



2. Berechnen Sie die Stoffmenge an oxidierenden (oder reduzierenden) Teilchen in der verbrauchten Maßlösung.

$$\begin{aligned} n(\text{MnO}_4^-) &= c(\text{MnO}_4^-) \cdot V(\text{MnO}_4^-) \\ &= 0,02 \text{ mol/L} \cdot 0,017 \text{ L} = 0,00034 \text{ mol} \\ &= 0,34 \text{ mmol.} \end{aligned}$$

3. Geben Sie das Stoffmengenverhältnis von Oxidations- und Reduktionsmittel anhand der Gesamtgleichung an.

$$\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{n(\text{MnO}_4^-)} = \frac{5}{1}$$

4. Berechnen Sie die gesuchte Stoffmenge mit dem Stoffmengenverhältnis.

$$\begin{aligned} n(\text{Fe}^{2+}) &= \frac{5}{1} \cdot n(\text{MnO}_4^-) = 5 \cdot n(\text{MnO}_4^-) \\ &= 5 \cdot 0,00034 \text{ mol} = 0,0017 \text{ mol} \\ &= 1,7 \text{ mmol} \end{aligned}$$

5. Bestimmen Sie die gesuchte Massenkonzentration $\beta(\text{Fe}^{2+})$.

- a) Berechnen Sie $m(\text{Fe}^{2+})$:

$$\begin{aligned} m(\text{Fe}^{2+}) &= M(\text{Fe}^{2+}) \cdot n(\text{Fe}^{2+}) \\ &= 56 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,0017 \text{ mol} = 0,0952 \text{ g.} \end{aligned}$$

- b) Berechnen Sie $\beta(\text{Fe}^{2+})$:

$$\beta(\text{Fe}^{2+}) = \frac{m(\text{Fe}^{2+})}{V(\text{Probenlösung})} = \frac{0,0952 \text{ g}}{0,025 \text{ L}} \approx 3,8 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

6. Nehmen Sie Bezug zur Aufgabenstellung.
Der Eisen(II)-Gehalt liegt über dem Richtwert. Das Wasser ist möglicherweise bräunlich verfärbt und schmeckt leicht „metallisch“.

Durch die Redox titration wird die Stoffmengenkonzentration von oxidierbaren oder reduzierbaren Teilchen in einer Probenlösung ermittelt. Sie basiert auf Redoxreaktionen. Am Äquivalenzpunkt ist eines der Edukte verbraucht und es findet bei weiterer Zugabe keine Reaktion mehr statt. Dieser Äquivalenzpunkt wird entweder durch Redoxindikatoren oder durch die Farbe der Reaktionspartner angezeigt. Eine Redox titration mit dem Redoxpaar $\text{MnO}_4^- | \text{Mn}^{2+}$ wird als Manganometrie bezeichnet.

AUFGABEN

- A1** Der Wasserstoffperoxidgehalt einer Probe kann mittels Manganometrie im Sauren bestimmt werden. Berechnen Sie den Gehalt an Wasserstoffperoxid in 25 mL einer Probe, wenn bis zur Entfärbung 5,3 mL einer Kaliumpermanganatlösung ($c = 0,02 \text{ mol/L}$) verbraucht werden.
- A2** Der Schwefeldioxidgehalt in Weißwein wird iodometrisch bestimmt. Dabei werden Schwefeldioxid-Moleküle zu Sulfat-Anionen umgesetzt. Bis zum Äquivalenzpunkt der Titration von 35 mL Wein werden 5,7 mL Iodlösung verbraucht. Beurteilen Sie rechnerisch, ob der Wein den zulässigen Schwefeldioxid-Grenzwert von 240 mg/L überschreitet.
- A3** Beurteilen Sie, ob das Verfahren der Redox titration geeignet ist, um den Gehalt an Natrium-Kationen einer Probe zu bestimmen.
- A4** Die Bromatometrie ist eine weitere Variante der Redox titration. Mit der Bromatometrie wird der Gehalt an Eisen(II)-Ionen einer sauren Probenlösung bestimmt. Die Eisen(II)-Ionen reagieren mit den Bromat-Anionen. Dabei entstehen Bromid-Ionen. Diese reagieren wiederum mit Bromat-Anionen zu elementarem Brom. Stellen Sie alle beteiligten Redoxgleichungen (Teil- und Gesamtgleichungen) auf. Kennzeichnen Sie jeweils Oxidations- und Reduktionsmittel.



2.9 Komplexometrische Titration und Wasserhärtebestimmung eA

Zurück aus dem Urlaub und die sommerlich-romantischen Beachwaves verwandeln sich nach der ersten Haarwäsche eher in die Frisur einer besessenen Hexe? Ein Grund für diese unfreiwillige Typveränderung ist die Wasserhärte: Hartes Wasser macht insbesondere Locken strohig und widerspenstig, die Kopfhaut wird trocken und schuppig. Aber fühlt sich Wasser nicht immer weich an?

2.9.1 Versuche und Material

V Wasserhärte-teststreifen



Eine Möglichkeit, unfreiwilligen Bad-Hair-Days vorzubeugen, ist es, die Haarpflege an die örtliche Wasserhärte anzupassen: Es gibt spezielle Produkte und Pflegetipps, die die Wasserhärte berücksichtigen. Doch woher weiß man, wie hart Wasser ist?

V1 Bestimmen Sie die Wasserhärte von Leitungswasser aus verschiedenen Ortschaften mit Wasserhärte-Teststreifen.

V2 Bestimmen Sie die Wasserhärte von destilliertem Wasser, verschiedenen Mineralwasser-Marken und Calciumhydroxidlösung mit Wasserhärte-Teststreifen.

AUSWERTUNG

- a) Ordnen Sie die verschiedenen Orte nach aufsteigender Wasserhärte.
- b) Recherchieren Sie die Beschaffenheit der Gesteins-Böden an den Ortschaften aus V1. Stellen Sie eine Hypothese über die Ionen auf, die als Härtebildner eine hohe Wasserhärte liefern.
- c) Prüfen Sie Ihre Hypothese anhand der Inhaltsstoffe der Wasser-Sorten aus V2.
- d) Ein Hausmittel, um die Haare nach der Wäsche mit hartem Wasser zu pflegen, ist es, die Haare mit einer Sauren Rinse zu spülen. Dazu werden 500 mL destilliertes Wasser mit 3 Esslöffeln Apfelessig gemischt. Erklären Sie die Wirkung einer Sauren Rinse anhand einer Reaktionsgleichung.

ENTSORGUNG: A, R

M Wasserhärte

Wasser verschiedener Quellen haben einen unterschiedlichen Geschmack. Woran kann das liegen?

M3 Vom berühmten Teemeister ZHANG DAFU aus der Qing-Dynastie ist folgende Aussage überliefert: „Die Güte einer aromatischen Tasse Tee hängt nur zu 20 % vom Tee selbst und zu 80 % von der Beschaffenheit des Wassers ab.“

M4 Die Etiketten in **B1** zeigen die Inhaltsstoffe verschiedener Mineralwasser. Eines der beiden wurde in der Kalkeifel abgefüllt, das andere in einem Vulkangebiet in Frankreich.

AUSWERTUNG

- Planen Sie ein Experiment, mit dem **M3** überprüft werden kann.
- Führen Sie das Experiment aus a) mit verschiedenen Heißgetränken (z. B. Tee, Kaffee oder Kakao) durch.
- Diskutieren Sie **M3** und die durchgeführte Qualitätskontrolle kritisch.
- Ordnen Sie den Mineralwasser-Proben aus **M4** ihren Ursprungsort zu. Begründen Sie Ihre Entscheidung.

Mineralwasser A		Mineralwasser B	
Inhaltsstoff	Gehalt in mg/L	Inhaltsstoff	Gehalt in mg/L
Ca ²⁺	12,00	Ca ²⁺	384,00
Mg ²⁺	8,00	Mg ²⁺	108,00
Na ⁺	12,00	Na ⁺	118,00
K ⁺	6,00	K ⁺	11,00
Cl ⁻	15,00	Cl ⁻	40,00
HSiO ₃ ⁻	32,00	HSiO ₃ ⁻	32,00
SO ₄ ²⁻	9,00	SO ₄ ²⁻	38,00
HCO ₃ ⁻	74,00	HCO ₃ ⁻	1816,00
Summe gelöster Mineralstoffe	130,00	Summe gelöster Mineralstoffe	2479,00

B1 Inhaltsstoffe zweier Mineralwasser-Proben

- Recherchieren Sie zum Thema Wasserhärte und erklären Sie die Begriffe der temporären und der permanenten Wasserhärte.

V Bestimmung der Wasserhärte



Mit Teststäbchen kann eine Wasser-Probe zwar als hart oder weich kategorisiert werden, aber die genaue Wasserhärte wird nur ungenau angegeben. Wie kann die Konzentration an Calcium- und Magnesium-Ionen und somit die Wasserhärte einer Probelösung exakt bestimmt werden?

v5 100 mL der Probelösung werden in einem Erlenmeyerkolben pipettiert. Geben Sie 1 mL konzentrierte Ammoniaklösung zu und rühren Sie die Probelösung gut um.

Geben Sie anschließend Eriochromschwarz T in Form einer Indikatortablette zu. Titrieren Sie die Probelösung mit EDTA-Maßlösung ($c = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$).

AUSWERTUNG

- Bestimmen Sie die Wasserhärte des Leitungswassers Ihrer Region.
- Vergleichen Sie die beiden Methoden zur Bestimmung der Wasserhärte hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile.
- Erklären Sie die Stabilität des entstehenden Erdalkalimetall-Komplexes.
- Die Kalkhärte gibt die Konzentration an Calcium-Kationen einer Wasserprobe an. Beschreiben Sie eine Möglichkeit, um nur die Kalkhärte, aber nicht die Gesamthärte einer Wasserprobe zu bestimmen.

ENTSORGUNG: A, G1, G3

2.9.2 Konzentrationsbestimmung durch Komplexometrie

Wasserhärte in Bayern

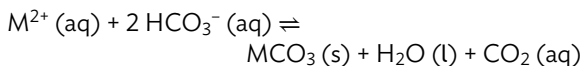
Die Härte des Wassers wird durch die Konzentration an Erdalkalimetall-Ionen im Wasser bestimmt. Relevant sind nur Calcium- und Magnesium-Kationen, deren Konzentration mithilfe von Wasserhärtebestimmungstreifen bestimmt wird (V1 – 2). Strontium- und Barium-Kationen werden aufgrund ihrer niedrigen Konzentration vernachlässigt. Die Wasserhärte wird als $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ in mmol/L oder in Grad deutscher Härte °dH oder °d angegeben und in verschiedene Härtebereiche eingeteilt (M3, B1). 1 mmol/L Erdalkalimetall-Ionen entspricht 5,6 °dH.

Allein in Bayern ist das Spektrum der verschiedenen Härtegrade hoch. Besonders weiches Wasser gibt es beispielsweise in Weiden i. d. Opf. (8,1 °dH), das Würzburger Wasser ist sehr hart (37 °dH). Der Härtegrad des Wassers einer Region hängt von der Bodenbeschaffenheit des Bezugsorts ab (M3): Durch sauren Regen werden Erdalkalimetallcarbonate aus z. B. Kalkgestein gelöst, deren Kationen ins Grundwasser gelangen.

Härtebereich	Wasserhärte in °dH	$c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ in mmol/L
weich	< 8,4	0 – 1,5
mittel	8,4 – 14	1,5 – 2,5
hart	> 14	> 2,5

B1 Klassifikation von Wasser im Alltag nach den verschiedenen Härtebereichen

Die **Gesamtwasserhärte** setzt sich aus der **temporären Härte** und der permanenten Härte zusammen. Die temporäre Härte bezieht sich auf den Gehalt an Calcium- und Magnesiumhydrogencarbonat (kurz: $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$). Sie wird auch als **Carbonat-Härte** bezeichnet und kann durch Erhitzen des Wassers verringert werden. In wässriger Lösung wandeln sich Hydrogencarbonat- und Carbonat-Anionen mithilfe von Hydrogencarbonat-Ionen ineinander um. Dabei werden schwerlösliche Erdalkalimetallcarbonate gebildet (→ Kap. 5.5.3):



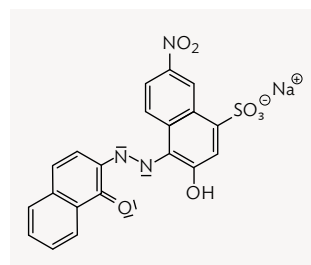
Diese werden z. B. in Form von Kalkablagerungen am Duschkopf sichtbar.

Die **permanente Wasserhärte** oder **Nichtcarbonat-Härte** wird durch die im Wasser gelösten Sulfate, Nitrate und Chloride verursacht. Diese Stoffe bleiben auch beim Erhitzen in Lösung und lassen sich nicht in flüchtige Verbindungen umwandeln.

Mit Teststreifen kann Leitungswasser klassifiziert werden (V1 – 2). Wesentlich genauer ist die Bestimmung der Wasserhärte durch eine Komplexbildungs-Titration (V4).

Komplexometrische Titration

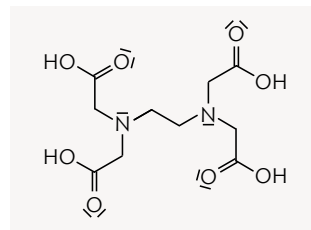
Leitungswasser enthält sowohl Calcium- als auch Magnesium-Kationen. Um die Konzentration dieser beiden Ionen und damit die Wasserhärte zu bestimmen, wird zunächst ein **Metallindikator** zugegeben. Dieser bildet mit den zu titrierenden Kationen



B2 Valenzstrichformel des Eriochromschwarz T-Moleküls

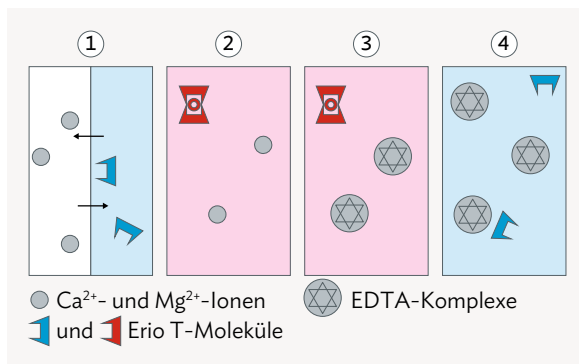
einen farbigen Komplex. So zeigt der Metallindikator an, ob die Probelösung eine bestimmte Ionensorte enthält. Bei der Bestimmung der Wasserhärte nutzt man Eriochromschwarz T (ErioT, B2). Dieser dreizählige Ligand bildet mit Calcium- und Magnesium-Ionen rote Chelat-Komplexe. Mittels ErioT wird die Probelösung zwar qualitativ analysiert, aber aufgrund eines fehlenden Äquivalenzpunktes ist keine quantitative Aussage bezüglich des Erdalkalimetallgehalts möglich.

Um die Wasserhärte zu bestimmen, muss die Stoffmenge an komplexierten und gelösten Erdalkalimetall-Kationen ermittelt werden. Deshalb werden über die Maßlösung Chelat-Bildner, wie z. B. das Dinatriumsalz der sechszähligen Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA B3), zugegeben.



B3 Valenzstrichformel des EDTA-Moleküls

Die Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA B3), zugegeben. Dieser bildet in neutraler oder alkalischer Lösung mit zweifach positiv geladenen Metall-Kationen 1:1-Komplexe, die aufgrund der vier koordinierenden Atome (Chelat-Effekts) sehr stabil sind (→ Kap. 2.5). In diesem Beispiel bilden EDTA-Moleküle zuerst mit den gelösten Erdalkalimetall-Ionen einen zweiten, farblosen Metallkomplex (B4). Erst im Anschluss zerstörten die EDTA-Moleküle die Metallkomplexe der ErioT-Moleküle und „übernehmen“ dessen Ionen. Abhängig vom Komplexbildungsgrad durchläuft die Lösung dabei einen Farbwechsel von Rot nach Blau.



B4 Komplexometrische Titration auf Teilchenebene: Komplexbildung von Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen durch ErioT-Moleküle ① + ②, Komplexbildung freier Ionen durch EDTA ③, Äquivalenzpunkt durch Zerstörung der Metallindikator-Komplexe ④

Am Äquivalenzpunkt (→ Kap. 1.19) der komplexometrischen Titration sind alle ErioT-Komplexe zerstört. Die charakteristische rote Farbe verschwindet. Es liegen nur noch EDTA-Komplexe mit Calcium- oder Magnesium-Kationen als Zentralteilchen vor (B4). Die komplexometrische Titration läuft in folgenden Schritten ab (B4):

- ① + ② Bildung des roten ErioT-Komplexes
- ③ Bildung des EDTA-Komplexes mit „freien“ Kationen
- ④ Auflösung des ErioT-Komplexes mit Farbumschlag

Der Vorteil der komplexometrischen Titration mit ErioT und EDTA ist, dass sich die Konzentration z. B. von Calcium- und Magnesium-Ionen in einem Schritt bestimmt lässt. Bei diesem Beispiel ist das Verhältnis von Metall-Kation zum gebildeten EDTA-Komplex 1:1. Daher kann die Konzentration der Ionen anhand des verbrauchten Volumens der EDTA-Lösung bis zur Farbänderung bestimmt werden.

Die Wasserhärte in $^{\circ}\text{dH}$ ist ein Maß für die Konzentration an Calcium- und Magnesium-Ionen im Wasser ($1 \text{ mmol/L} \triangleq 5,6^{\circ}\text{dH}$). Sie lässt sich durch die komplexometrische Titration bestimmen. Dabei wird ein Metallindikator-Komplex gebildet. Durch die Zugabe eines Chelatbildners (EDTA) können die Metall-Ionen quantitativ bestimmt werden.

FM Komplexometrische Titrations auswerten

Zur Wasserhärtebestimmung werden 100 mL Wasser mit ErioT-Indikator versetzt und mit einer $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ EDTA-Maßlösung titriert. Bis zum Äquivalenzpunkt werden 3,7 mL der Maßlösung verbraucht.

Berechnen Sie die Wasserhärte der Trinkwasserprobe.

VORGEHEN

1. Bestimmen Sie die Stoffmenge des Chelatbildners EDTA.

$$\begin{aligned} n(\text{EDTA}) &= c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) \\ &= 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,0037 \text{ L} \\ &= 0,00037 \text{ mol} = 0,37 \text{ mmol} \end{aligned}$$

2. Bestimmen Sie die Stoffmenge der Calcium- und Magnesium-Kationen.

$$n(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = n(\text{EDTA}) = 0,37 \text{ mmol}$$

3. Bestimmen Sie die Stoffmengenkonzentration der Calcium- und Magnesium-Kationen.

$$\begin{aligned} c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) &= \frac{n(\text{EDTA})}{V(\text{Probe})} = \frac{0,37 \text{ mmol}}{0,1 \text{ L}} \\ &= 3,7 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \end{aligned}$$

4. Rechnen Sie die Stoffmengenkonzentration mit dem Dreisatz ggf. in Grad deutscher Härte um.

$$\begin{aligned} 1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} &\triangleq 5,6^{\circ}\text{dH} \quad | \cdot 3,7 \\ 3,7 \frac{\text{mmol}}{\text{L}} &\triangleq 20,72^{\circ}\text{dH} \end{aligned}$$

AUFGABEN

- A1** Ein Wasser enthält 200 mg Ca^{2+} - und 48,6 mg Mg^{2+} -Ionen pro Liter. Geben Sie die Härte des Wassers in mmol/L und in $^{\circ}\text{dH}$ an.
- A2** 10 mL Calciumchloridlösung ($c = 0,01 \text{ mol/L}$) werden mit dest. Wasser auf 100 mL aufgefüllt.

Nach Zugabe von 5 mL Ammoniak-Pufferlösung und einer Spatelspitze Eriochromschwarz T wird mit EDTA-Lösung ($c = 0,01 \text{ mol/L}$) bis zum Umschlag des Indikators von rot nach blau titriert. Bestimmen Sie den Verbrauch an Maßlösung.

2.9.3 Computergestützte Titrationen

Bei Titrationen handelt es sich um quantitative Analyseverfahren zur Bestimmung der Konzentration einer unbekannten Lösung. Sie basieren auf einer chemischen Reaktion zwischen den Teilchen der unbekannten und den Teilchen einer geeigneten Lösung bekannter Konzentration. Dabei wird der Verbrauch der Lösung bekannter Konzentration gemessen. Je nach Typ der chemischen Reaktion, z. B. Redoxreaktion (→ Kap. 2.8), Komplexreaktion (→ Kap. 2.9) oder Säure-Base-Reaktion (→ Kap. 1 19), unterscheidet man zwischen verschiedenen Titrationsstypen. Das Grundprinzip ist dabei jedoch gleich:

Als **Maßlösung** dient ein bekannter Stoff, dessen Konzentration genau bekannt ist. Die Maßlösung wird passend für eine spezifische chemische Reaktion gewählt. Sie dient dem Umsatz mit der Lösung eines bekannten Stoffes unbekannter Konzentration, der Probelösung. Zur Analyse wird nun das Volumen der bis zum Endpunkt der Titration verbrauchten Maßlösung gemessen. Die kann durch den Einsatz einer geeigneten **Messwert-erfassungssoftware** auch digital erfolgen.

Titrationmesswerte digital erfassen

Verschiedene Titrationsstypen können im Labor vollautomatisiert durchgeführt werden. Doch auch bei der Durchführung in der Schule müssen teilweise sehr viele Messwerte erfasst werden, etwa Spannungswerte in Relation zum zugegebenen Volumen der Maßlösung. Die digitale Messwerterfassung ermöglicht eine schnellere und präzisere Aufnahme dieser Werte als dies von Hand möglich ist. Die Messwerte werden dabei mithilfe einer geeigneten Sonde erfasst und durch die dazu passende Messwerterfassungssoftware grafisch oder tabellarisch dargestellt (B1).



B1 Eine Messsonde ist über Bluetooth mit der Messwerterfassungssoftware verbunden.

Redoxtitration

Bei der Redoxtitration handelt es sich um eine Methode, die auf Elektronenübergängen basiert. Sie beruht darauf, dass die zu bestimmenden Teilchen entweder als Elektronenakzeptoren reduziert oder als Elektronendonatoren oxidiert werden können (→ Kap. 2.8). Je nach Redoxverhalten der zu bestimmenden Teilchen verwendet man als Maßlösung ein Reduktionsmittel (bei einem Oxidationsmittel als Probelösung) bzw. ein Oxidationsmittel (bei einem Reduktionsmittel als Probelösung). Zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes der Titration stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Um die Veränderung des Redoxpotenzials während der Titration zu messen, eignen sich Spannungssprungsonden, die den Spannungsverlauf erfassen. Bei farblosen Lösungen wird manchmal ein Indikator verwendet, der bei bestimmten Redoxpotenzialen (Spannungen) eine Farbänderung zeigt.

Komplexometrische Titration

Die Verfahren der komplexometrischen Titrations beruhen auf Komplexbildungsreaktionen. Sie werden in der Analytik vor allem zur quantitativen Bestimmung von Metall-Ionen verwendet (→ Kap. 2.9). Dabei bilden die zu bestimmenden Kationen mit einem Indikator einen farbigen Komplex, der durch die zugegebene Maßlösung wieder zerstört wird. Der Äquivalenzpunkt der Titration ist dann durch einen Farbumschlag gekennzeichnet, da alle zu bestimmenden Kationen durch die Liganden der Maßlösung in einem Komplex gebunden sind. In diesem Fall eignet sich eine Farbsonde, die den Farverlauf während der Zugabe der Maßlösung erfassen. Wie eine Komplexbildungsreaktion abläuft, wird im folgenden Beispiel erarbeitet.

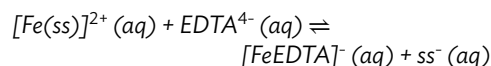
Beispiel: 5-Sulfosalicylsäure (Hss) ist ein gängiger Metallindikator, der mit Eisen(III)-Ionen im sauren Milieu bei $\text{pH} \approx 2,5$ einen violetten 1:1-Komplex bildet. Titriert man anschließend mit einer EDTA-Lösung ist am Äquivalenzpunkt eine Entfärbung der Lösung zu beobachten. Ein Ligandenaustausch findet statt, bei dem die 5-Sulfosalicylsäure-Moleküle durch die EDTA-Moleküle aus dem Komplex verdrängt werden.

VORGEHEN

Beispiel: EDTA bildet mit Eisen(III)-Ionen 1:1-Komplexverbindungen. Die Konzentration der Eisen(III)-Ionen in einer sauren Lösung soll mithilfe einer Titration mit EDTA bestimmt werden. Der pH-Wert von 2,5 wird mithilfe eines Citronensäure-Puffers eingestellt. Sulfosalicylsäure dient als Metallindikator.



- Informieren Sie sich über die durchzuführende Titration und die Funktionsweise Ihres Messwerterfassungssystems: Es gibt Messwerterfassungssysteme, bei denen ein Sensor über Bluetooth mit der Messwerterfassungssoftware auf einem Smartphone oder Tablet verbunden wird (**B1**), andere werden z. B. über USB an einen Computer angeschlossen, auf dem die notwendige Software ausgeführt wird.
- Wählen Sie den geeigneten Messsensor und verbinden Sie diesen mit der dazugehörigen Software.
Beispiel: Da Sulfosalicylsäure in diesem Beispiel als Metallindikator dient, wird eine Farbsonde zur Bestimmung des Äquivalenzpunktes verwendet. Alternativ könnte ein Leitfähigkeitssensor benutzt werden, da es sich um eine Bestimmung von Ionen handelt.
- (Optional): Verfügt Ihr System über einen Tropfenzähler, so verbinden Sie diesen ebenfalls mit der Software.
- Entnehmen Sie mit einer Messpipette ein exakt definiertes Volumen der zu untersuchenden Probelösung und geben Sie diese in ein geeignetes Reaktionsgefäß.
Beispiel: 20 mL der Eisen(III)-Lösung werden in einen Erlenmeyerkolben gegeben. Tropfen Sie die Sulfosalicylsäure zu bis es zu einer deutlichen Gelbfärbung der Lösung kommt. Hierfür benötigt man fünf Tropfen der Indikatorlösung.
- Befüllen Sie die Bürette mit der Maßlösung unter Beachtung des Meniskus.
Beispiel: Befüllen Sie die Bürette mit EDTA-Lösung der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/L}$.
- Stellen Sie in der Messwerterfassungssoftware die Parameter ein, die Sie messen wollen.
- Führen Sie vor der Titration einen Probedurchlauf durch. Dies stellt sicher, dass die digitale Messwerterfassung auch tatsächlich Messwerte erfasst, die für Sie relevant sind.
- Führen Sie die Titration mithilfe der Messwerterfassung durch, indem Sie die Maßlösung langsam und tropfenweise zur Probelösung hinzugeben. Achten Sie auf eine gute Durchmischung der Reaktionslösung, indem Sie diese kontinuierlich rühren. Beachten Sie, sofern kein Tropfenzähler vorhanden ist, die Zutropfgeschwindigkeit nicht mehr zu ändern.
Beispiel: Die EDTA-Lösung wird langsam zur Eisen(III)-Lösung zugetropft.
- Die Titration ist zu Ende, sobald der Umschlagpunkt erreicht ist oder die definierte Menge an Maßlösung zugegeben wurde.
Beispiel: Bei der Titration wird ein Farbumschlag von Violett bis Gelb beobachtet und anhand der Farbsonde aufgezeichnet.
- Werten Sie Ihre Ergebnisse mithilfe der Messwerterfassungssoftware aus. Abhängig von der Software kann das Volumen der Maßlösung am Äquivalenzpunkt ausgegeben werden.
Beispiel: 5,3 mL der EDTA-Lösung wurden bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes verbraucht.
- Berechnen Sie die Stoffmengenkonzentration der Probelösung bekannten Volumens mithilfe des Volumens der verbrauchten Maßlösung bekannter Konzentration (➡ **FM** Kap. 2.8.2 und **FM** Kap. 2.9.2).
Beispiel: Anhand des verbrauchten Volumens der EDTA-Lösung kann die Konzentration der Eisen(III)-Ionen in der Lösung berechnet werden.



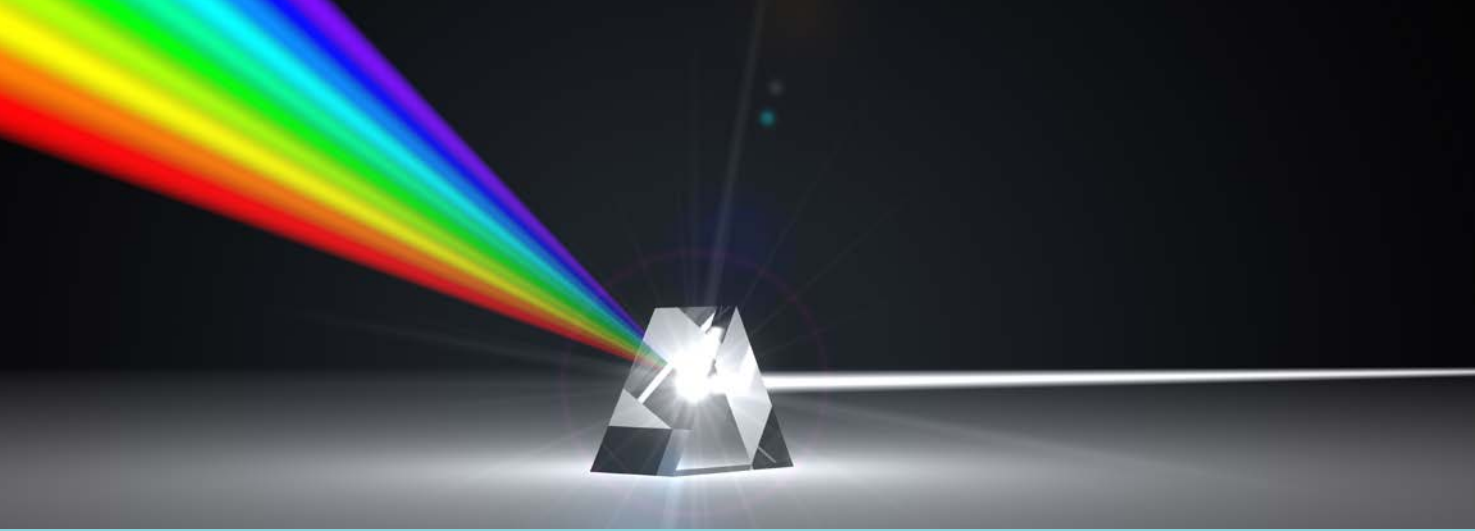
$$n(\text{EDTA}) = c \cdot V = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,0053 \text{ L} = 0,00053 \text{ mol} = 0,53 \text{ mmol}$$

$$n(\text{Fe}^{3+}) = n(\text{EDTA}) = 0,53 \text{ mmol}$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{n}{V} = \frac{0,00053 \text{ mol}}{0,02 \text{ L}} = 0,027 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

AUFGABEN

- A1** Komplexometrische Titrations und Redox-titrations sind zwei unterschiedliche Titrationsverfahren. Vergleichen Sie die beiden Verfahren tabellarisch.
- A2** Bei Titrations werden zur Äquivalenzbestimmung häufig Indikatoren verwendet.
- Beschreiben Sie an einem selbstgewählten Beispiel die Durchführung einer Titration mit Indikator.
 - Erläutern Sie, warum bei der Titration nur wenige Tropfen eines Indikators zugegeben werden dürfen.
- A3** Beurteilen Sie die Einsatzmöglichkeiten einer digitalen Messwerterfassung, indem Sie deren Vor- und Nachteile angeben, und nennen Sie mögliche Fehlerquellen während der Durchführung, die zu fehlerhaften Ergebnissen führen können.
- c)** Erläutern Sie zwei weitere Möglichkeiten zur Endpunktbestimmung einer Titration.



2.10 Quantitative Fotometrie eA

Weißes Licht ist eine Mischung aus verschiedenen Farben des sichtbaren Lichtspektrums. Die verschiedenen Lichtfarben lassen sich durch die Aufspaltung weißen Lichts an z. B. einem Prisma erkennen. Alle Stoffe und ihre Lösungen wechselwirken mit Licht. Sind diese farbig, ergibt sich aus der Lichtwechselwirkung ihre Farbe und Intensität. Lässt sich diese Wechselwirkung zur Charakterisierung von Lösungen nutzen?

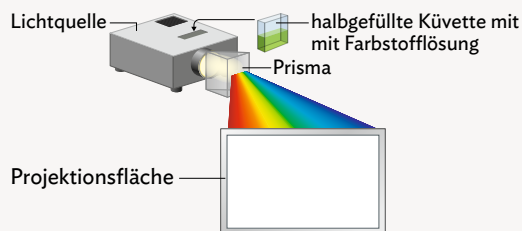
2.10.1 Versuche und Material

V Warum sehen wir Blattgrün grün?



Weißes Licht lässt sich mithilfe eines Prismas in alle Farben des Regenbogens (Spektralfarben) zerlegen. Aber was passiert, wenn weißes Licht eine farbige Lösung durchquert?

V1 Bauen Sie eine Vorrichtung wie in **B1** auf, mit der sich auf einer Projektionsfläche Spektren erzeugen lassen. Füllen Sie vier Flachküvetten jeweils bis zur Hälfte mit: i) destilliertem Wasser, ii) Blattgrün in Ethanol,



B1 Vorrichtung zur Untersuchung der Lichtabsorption verschiedener Lösungen in **V1**

iii) basischer Bromthymolblaulösung und iv) saurer Bromthymolblaulösung. Kleben Sie die Küvetten so ab, dass nur ein Lichtspalt offenbleibt. Halten Sie die vier Küvetten der Reihe nach in den Strahlengang der Lichtquelle.

AUSWERTUNG

- Notieren Sie Ihre Beobachtungen aus **V1**.
- Vergleichen Sie die Beobachtungen aus **V1** mit dem Farbspektrum von weißem Licht.
- Formulieren Sie Vermutungen für das Entstehen der Dunkelzonen in den Spektren der farbigen Lösungen aus **V1** sowie das Auftreten der Dunkelzonen an unterschiedlichen Stellen.
- Schlussfolgern Sie aus den Überlegungen zur Beantwortung der Aufgaben a) bis c) die Ursache für das Wahrnehmen der Farbe des Blattgrüns.

ENTSORGUNG: A, G1

V Absorptionsspektrum von Kaliumpermanganat



In der Manganometrie wird der Endpunkt der Titration häufig nach Augenmaß bestimmt. Mit einem Fotometer kann das Absorptionsverhalten der Permanganat-Ionen objektiv untersucht werden. Wie geht man dabei vor?

V2 Stellen Sie zunächst eine Kaliumpermanganatlösung mit einer Konzentration von 0,02 mol/L her. Füllen Sie diese Lösung in eine Küvette P (= Probe). Befüllen Sie eine zweite Küvette R (= Referenz) mit dem verwendeten Lösemittel, hier also mit destilliertem Wasser. Führen Sie mit dem Fotometer nach der Geräte-Anleitung eine Referenz-Messung durch. Beachten Sie im Vorfeld die Aufwärmzeit der Lichtquelle. Führen Sie nun die eigentliche Messung der Extinktion mit der Probe durch. Berühren Sie die Küvetten nur am oberen Rand und nicht an den Seiten des Strahlengangs, um störende Fingerabdrücke zu vermeiden. Wischen Sie diese notfalls mit Kosmetiktüchern ab.

Hinweis: Sollten die Peaks im Spektrum am Ende der Skala abgeschnitten werden, verdünnen Sie die Lösung so weit, bis die Peaks vollständig sichtbar sind.

AUSWERTUNG

- Beschreiben Sie das aufgenommene Vollspektrum für die Kaliumpermanganatlösung.
- Leiten Sie aus dem Spektrum den Zusammenhang zwischen absorbierter Wellenlänge und Farberscheinung der Lösung her.
- Bestimmen Sie (ggf. mit Hilfe der Geräte-Software) das Absorptionsmaximum, also die Wellenlänge, für welche möglichst viel des einfallenden Lichts von der Probelösung absorbiert wird.

ENTSORGUNG: A, R, G2

V Grafische Bestimmung einer unbekannten Konzentration



V3 Stellen Sie zunächst ausgehend von einer Kaliumpermanganatlösung mit einer Konzentration von 0,01 mol/L eine Verdünnungsreihe entsprechend **B2** her. Verdünnen Sie dafür die Ausgangslösung jeweils mit destilliertem Wasser. Führen Sie eine Extinktionsmessung am Absorptionsmaximum (529 nm, **V2**) für alle Proben durch. Bereiten Sie dazu wieder ausgehend von reinem Lösemittel eine Referenz-Küvette vor.

Konzentration der Lösung in mol/L	Transmission $T = I / I_0$	Extinktion $E = \lg(T)$
0,01	?	?
0,005	?	?
0,001	?	?
0,0005	?	?

B2 Tabelle für Messwerte

AUSWERTUNG

- Erstellen Sie aus den aufgezeichneten Werten der Verdünnungsreihe ein Konzentrations-Transmissions-Diagramm auf einfach logarithmischem Papier.
- Erstellen Sie aus den aufgezeichneten Werten der Verdünnungsreihe ein Konzentrations-Extinktions-Diagramm auf Millimeterpapier in geeignetem Maßstab.
- Bestimmen Sie die Extinktion einer (durch die Lehrkraft vorbereiteten) Kaliumpermanganatlösung unbekannter Konzentration und ermitteln Sie mithilfe des Diagramms aus Teilaufgabe a) die Konzentration dieser Probe.
- Berechnen Sie die prozentuale Abweichung vom Soll-Wert und benennen Sie mögliche Fehlerquellen.
- Erarbeiten Sie Strategien zur Fehlerminimierung und diskutieren Sie diese mit Ihrer Klasse.

ENTSORGUNG: A, R, G1, G2

2.10.2 Das Fotometer und quantitative Analysen

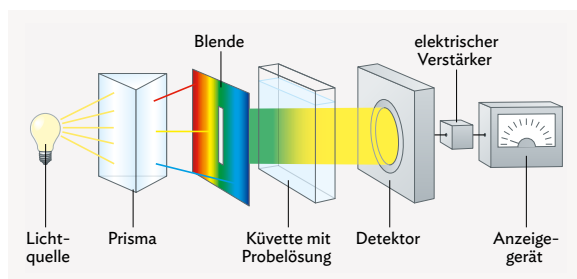
Die Natur des Lichts

Als sichtbares Licht bezeichnet man den Teil der elektromagnetischen Strahlung, der mit dem menschlichen Auge erfasst werden kann. Mit einem Prisma lässt sich weißes Sonnenlicht in seine Spektralfarben zerlegen. Die verschiedenen Farben lassen sich jeweils unterschiedlichen Wellenlängenbereichen des Spektrums des sichtbaren Lichts zuordnen (→ QR 06042-090). Wenn weißes Licht eine farbige Lösung durchquert, erkennt man nach dem Zerlegen mit einem Prisma nicht mehr alle Spektralfarben: Im Echtfarbenspektrum erscheinen Dunkelzonen (V1), die darauf hindeuten, dass die Farben, die an diesen Wellenlängenbereichen auftreten müssten, von der Lösung „festgehalten“ (absorbiert) wurden. Der untersuchte Stoff selbst erstrahlt deshalb in der Komplementärfarbe.



Der Aufbau eines Fotometers

Das Phänomen der Absorption lässt sich bei der Fotometrie nutzen. Trifft Licht auf eine Substanz, kommt es zu Wechselwirkungen zwischen Photonen und den getroffenen Teilchen. Zur Bestimmung der Wechselwirkungsintensität abhängig von der Wellenlänge λ nutzt man ein **Fotometer** (B1).



B1 Schematischer Aufbau eines Fotometers

Ausgehend von einer Weißlichtquelle wird Licht verschiedener Wellenlängen (polychromatisches Licht) durch ein Prisma geschickt, um einen Teil des Lichtstrahls auf einen Monochromator (Blende) zu lenken. Dieser wirkt als Filter auf das Licht und lässt nur Licht einer Wellenlänge (monochromatisches Licht) durch. Dieses durchdringt die Probe- bzw. Referenz-Küvette und wird vom Detektor aufgefangen.

Auswertung der Signale

Das aufgenommene Spektrum zeigt eine Intensität in W/m^2 in Abhängigkeit der Wellenlänge (V2). Der Quotient der Intensitäten des detektierten Signals der Probe

(= I) und der Referenz (= I_0) ergibt die (einheitenlose) Transmission T (lat. *trans*, jenseits, hinüber):

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Die Transmission gibt an, welcher Bruchteil des einfallenden Lichts durch die Probe geht, und kann daher nur Werte von 0 bis 1 annehmen. Betrachtet man den negativen dekadischen Logarithmus der Transmission T , so erhält man die (ebenfalls einheitenlose) Extinktion bzw. E_λ . Diese kann als Maß des absorbierten Lichts verstanden werden. (lat. *absorbere*, verschlingen):

$$E_\lambda = -\lg(T) = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

Das LAMBERT-BEERSche Gesetz

Dass eine breite Küvette mit hoch konzentrierter Farbstofflösung dunkler erscheint, haben die Chemiker PIERRE BOUGUER (1698–1758), JOHANN HEINRICH LAMBERT (1728–1777) und AUGUST BEER (1825–1863) nachgewiesen. So formulierten sie den Zusammenhang, dass die Extinktion E_λ , die messtechnisch leichter zugänglich ist als die Transmission, direkt proportional zur Schichtdicke d und Konzentration c einer durchstrahlten Probe ist. Mit Hilfe eines experimentell zu bestimmenden Proportionalitätsfaktors ϵ_λ , genannt molarer Extinktionskoeffizient, ergibt sich das **LAMBERT-BEERSche Gesetz**:

$$E_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot d \cdot c$$

Die Schichtdicke d wird meist in der Einheit cm gemessen, die Konzentration c in mol/L. Da die Extinktion einheitenlos sein muss, ergibt sich für den Extinktionskoeffizienten die Einheit $\frac{\text{L}}{\text{cm} \cdot \text{mol}}$. ϵ ist eine stoffspezifische Eigenschaft, die angibt, wie stark Licht einer bestimmten Wellenlänge absorbiert wird. Er ist also abhängig von der gewählten Substanz, dem verwendeten Lösemittel und der Wellenlänge.

Das LAMBERT-BEERSche Gesetz unterliegt neben der Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten noch weiteren Einschränkungen. Es gilt nur bei Messungen von homogenen Lösungen mit monochromatischem Licht. Weiterhin soll die Konzentration der Probe nicht höher als ca. 0,01 mol/L sein. Bei höheren Konzentrationen kommt es zu weiteren Wechselwirkungen zwischen Photonen und Teilchen sowie Wechselwirkungen zwischen den Probe-Teilchen in der Lösung.

Eine Verdünnung der Probe ist nicht in allen Fällen möglich, da beispielsweise bei verdünnten schwachen Säuren die Teilchen HA bzw. A^- ein verschieden ausgeprägtes Absorptionsvermögen besitzen können.

Die Vorbereitung einer quantitativen Messung

Zur Konzentrationsbestimmung wird zunächst die Messung eines Vollspektrums vorbereitet, indem ein Basislinienspektrum mit einer lösemittelgefüllten Küvette als Referenz aufgezeichnet wird (V2 – 3). Im Anschluss wird die Probelösung in einer baugleichen Küvette vermessen. Der eigentliche Messwert ergibt sich, indem die Extinktion der Referenz von der Extinktion der Probe subtrahiert wird. Das ist nötig, um die Messung von Einflüssen der Küvette (z. B. Reflexionen, Streuung, Absorption im Küvettenmaterial) und des Lösemittels zu befreien. Ausgehend vom Vollspektrum wird das Absorptionsmaximum bestimmt (B2), indem die Wellenlänge des intensivsten, klar abgrenzbaren Peaks abgelesen wird. Im Bereich des Absorptionsmaximums ist der Extinktionskoeffizient relativ stabil und das Signal deutlich ausgeprägt. Bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums werden verschiedene konzentrierte Probenlösungen (mindestens drei) zur Erstellung einer Kalibriergeraden gemessen. Anhand dieser lässt sich eine Konzentrationsbestimmung durchführen (V3, ➔ Kap. 2.10.3). Die Extinktion aller Proben sollte sich zur besseren Reproduzierbarkeit von Messungen in einem Intensitätsin-

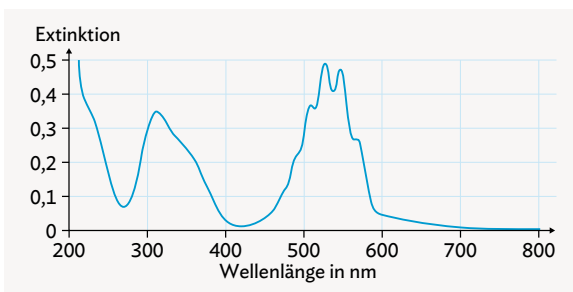
tervall von 0,3 bis 2 befinden. Bei zu hoher Extinktion dringt zu wenig Licht zum Detektor, bei zu niedriger Extinktion ist die Intensität kaum von der Referenz zu unterscheiden.

Durchführung der Konzentrationsbestimmung

Um die Konzentration einer unbekannten Probe zu bestimmen, erfolgt eine Messung bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums. Zunächst wird die Referenzküvette (erneut) vermessen, anschließend die Probenküvette. Aus dem Wert der Extinktion kann nun durch Umstellen der Formel des LAMBERT-BEERSchen-Gesetzes die Konzentration berechnet werden.

$$c = \frac{E_\lambda}{\epsilon_\lambda \cdot d}$$

Dabei ist die Schichtdicke der Küvette üblicherweise der Produktverpackung zu entnehmen. Für die meisten in der Schule üblichen Fotometer ist die Dicke durch das Gerät fest vorgegeben und streng einzuhalten. Der Extinktionskoeffizient lässt sich z. B. durch Nachschlagen in Tabellenwerken oder aus der Steigung einer Kalibriergeraden bestimmen.

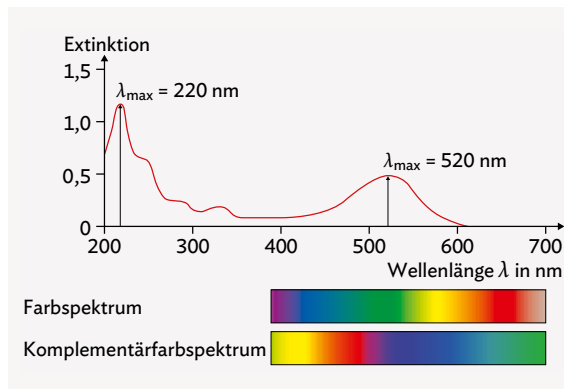


B2 Vollspektrum einer Kaliumpermanganatlösung mit Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 527 nm

Licht wechselwirkt mit Materie. Dabei kann es von Stoffen/Lösungen absorbiert werden. Dies erzeugt einen Farbeindruck. Die Extinktion ist ein Maß der absorbierten Lichtintensität. Das LAMBERT-BEERSche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Konzentration einer Lösung und der Extinktion. Durch die Messung der Extinktion ist, mithilfe von tabellierten oder selbst bestimmten Extinktionskoeffizienten, eine Bestimmung der Konzentration einer Lösung möglich.

AUFGABEN

- A1** Beschreiben Sie, welcher Anteil des sichtbaren Lichts von den Farbstoffen in einer blauen und in einer gelben Blüte absorbiert wird.
- A2** Azorubin (E122) ist ein roter Lebensmittelfarbstoff, der in vielen Getränken oder Süßwaren vorkommt.
- Erläutern Sie mithilfe des Absorptionsspektrums **B3** den Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Farbigkeit.
 - Berechnen Sie die Konzentration von Azorubin in einem gefärbten Getränk, wenn der molare Extinktionskoeffizient $\epsilon = 24\,000 \frac{\text{L}}{\text{cm} \cdot \text{mol}}$, die Schichtdicke $d = 1 \text{ cm}$ und die Extinktion $E_\lambda = 0,48$ betragen.



B3 Spektrum von Azorubin

2.10.3 Eine Kalibriergerade erstellen

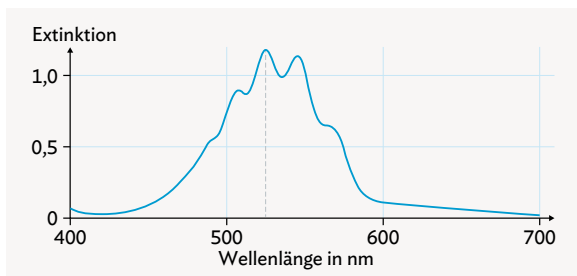
In der chemischen Analytik ist eine genaue Konzentrationsbestimmung unerlässlich. Kalibriergeraden, die auf Standardmessungen beruhen, bieten eine präzisere Methode zur Bestimmung der Konzentration.

Im Folgenden wird das Vorgehen zur Erstellung einer Kalibriergerade am Beispiel einer Kaliumpermanganatlösung beschrieben.

Absorptionsmaximum ermitteln

Um die Konzentration einer Lösung mithilfe der Kalibriergerade zu bestimmen, muss zunächst das Absorptionsmaximum der zu untersuchenden Substanz ermittelt werden. Das Absorptionsmaximum ist die Wellenlänge, bei der die Substanz das Licht am stärksten absorbiert. An diesem Punkt kann die Konzentration am präzisesten bestimmt werden. Um das Absorptionsmaximum zu ermitteln, misst man die Lichtabsorption der Lösung der absorbierenden Substanz bei verschiedenen Wellenlängen (V2) und bestimmt den Punkt, an dem die Extinktion am höchsten ist.

Für Kaliumpermanganat liegt dieses Maximum bei etwa 527 nm im sichtbaren Bereich des Lichts (B1).



B1 Vollspektrum von Kaliumpermanganat

Vor der Messung muss zuerst eine Blindprobe vermessen werden, um den Einfluss des Lösemittels und der Küvette auf die Extinktionsmessung zu entfernen.

Hier wird eine Küvette (aus Glas oder Kunststoff) mit Wasser als Blindprobe benutzt.

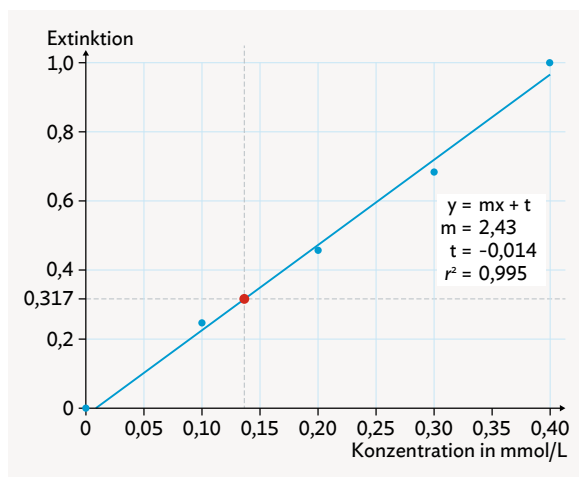
Messreihe erstellen

Im nächsten Schritt wird eine Messreihe mit Lösungen verschiedener Konzentrationen erstellt (V3), um eine Kalibriergerade zu entwickeln. Diese Messungen sind entscheidend, da sie eine genaue Beziehung zwischen der Konzentration und der Extinktion der Lösungen am Absorptionsmaximum herstellen. Je mehr Proben und je häufiger diese gemessen werden, desto genauer wird die Kalibrierung.

Es werden beispielsweise Kaliumpermanganatlösungen mit den Konzentrationen 0,1 mmol/L, 0,2 mmol/L, 0,3 mmol/L und 0,4 mmol/L vorbereitet. Jede dieser Lösungen wird im Photometer bei der Wellenlänge des zuvor bestimmten Absorptionsmaximums, etwa 527 nm, gemessen.

Kalibriergerade ergänzen

Eine Kalibriergerade, auch genannt Regressionsgerade, ist eine Gerade, die so gezeichnet wird, dass die bestmögliche Übereinstimmung zwischen den Datenpunkten modelliert wird. Dazu werden die Datenpunkte der vorher erstellten Messreihe und der Blindprobe in ein Koordinatensystem übertragen, wobei die x-Werte der Konzentration entsprechen und die y-Werte der gemessenen Extinktion. Dann wird eine Gerade eingezeichnet, die möglichst nah an allen Punkten liegt (B2). Das ist mithilfe von Apps zur digitalen Messwerterfassung oder Tabellenkalkulationsprogrammen sehr präzise möglich.



B2 Kalibriergerade aus Kaliumpermanganatlösungen

Werden die Werte mithilfe eines digitalen Messwerterfassungssystems erhoben, wird automatisch ein Diagramm mit den Datenpunkten erstellt. Anschließend lässt sich eine Messgerade erstellen. Je nach App ist das durch eine „Näherungsgleichung“, „Linear Fit“ oder den Klick auf ein entsprechendes Symbol möglich.

Wenn sie mit einem Tabellenkalkulationsprogramm arbeiten, müssen Sie zunächst die Messwerte in das Datenblatt übertragen. Wählen Sie die beiden Spalten aus und fügen Sie ein Punktediagramm ein. Mit einem Rechtsklick auf einen der Datenpunkte kann die Kalibriergerade über eine „Trendlinie“ hinzugefügt werden. Über die Seitenleiste lassen sich die Formel und das Be-

stimmtheitsmaß anzeigen. Die Formel entspricht der Geradengleichung der Kalibriergeraden.

Die Formel der Kalibriergeraden der Kaliumpermanganatlösungen lautet $y = 2,43 \cdot x - 0,014$.

Genauigkeit der Kalibriergeraden

Um die Exaktheit der Kalibriergeraden zu beurteilen, wird die Lage der Datenpunkte zur Kalibriergeraden betrachtet. Eine präzise Kalibriergerade verläuft möglichst nah an den Datenpunkten, was durch den quadrierten Korrelationskoeffizienten (je nach Programm R^2 , r^2 oder *correlation*) beurteilt wird. Ein Wert nahe 1,0 zeigt eine starke Übereinstimmung zwischen den Datenpunkten und der Geraden. Ein Wert ab 0,9 gilt allgemein als sehr gut. Ist die Streuung der Messwerte zu groß, spiegelt sich das in der Genauigkeit der Kalibriergeraden wider. Es kann an Konzentrationsabweichungen bei den hergestellten Lösungen oder Schwankungen bei der Raumbeleuchtung während der Messung liegen. Aber auch Verunreinigungen oder zu wenig Datenpunkte können für Ungenauigkeiten sorgen. Sind die Datenpunkte so verteilt, dass es keine lineare Beziehung zwischen Konzentration und Extinktion zu geben scheint, muss ein niedrigerer Konzentrationsbereich gewählt werden oder ein nicht-linearer Zusammenhang modelliert werden.

Die Kalibriergerade aus B2 ist mit einem quadrierten Korrelationskoeffizienten von 0,995 sehr gut geeignet.

Graphische Konzentrationsbestimmung

Um die Konzentration einer unbekannten Probe mithilfe der Kalibriergeraden graphisch zu bestimmen, gehen Sie folgendermaßen vor: Messen Sie zunächst die Extinktion

der unbekannten Probe bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums. Zeichnen Sie diese Extinktion auf der Kalibriergeraden ein. Lesen Sie den zugehörigen x-Wert ab, um die Konzentration der unbekannten Probe abzulesen. Diese Methode bietet eine visuelle und anschauliche Möglichkeit, die Konzentration zu ermitteln.

In B2 wurde die Konzentration bei einer Extinktion von 0,317 abgelesen. Es ergibt sich eine Konzentration von 0,136 mmol/L.

In vielen Apps zur digitalen Messwerterfassung kann dies auch mithilfe der Software genauer erfolgen, indem man den gewünschten Wert der Kalibriergeraden anklickt. Es werden dann x- und y-Werte des Punktes angezeigt. Durch Schieben entlang der Geraden kann der Messwert möglichst exakt auf der Gerade gesucht werden. Ist das nicht direkt möglich, muss noch die Einstellung „Interpolieren“ ausgewählt werden.

Rechnerische Konzentrationsbestimmung

Für die rechnerische Bestimmung der Konzentration der unbekannten Probe verwenden Sie die Gleichung der Kalibriergeraden, die in der Form $y = mx + t$ vorliegt, wobei y die Extinktion, x die Konzentration, m die Steigung und t der y-Achsenabschnitt ist. Setzen Sie den gemessenen Extinktionswert der unbekannten Probe in die Gleichung für y ein. Lösen Sie die Gleichung nach x auf, um die Konzentration zu berechnen. Dies ermöglicht eine präzise Bestimmung der Konzentration basierend auf der mathematischen Beziehung zwischen Extinktion und Konzentration (→ Kap. 2.10.2).

Setzt man für die Geradengleichung $y = 2,43x - 0,014$ den y-Wert 0,317 ein und löst nach x auf, erhält man ebenfalls eine Konzentration von gerundet 0,136 mmol/L.

AUFGABEN

- A1** Nennen Sie Vor- und Nachteile der Konzentrationsbestimmung mithilfe einer Kalibriergeraden gegenüber der Verwendung des LAMBERT-BEERschen Gesetzes. Recherchieren Sie, in welchen Bereichen die Konzentrationsbestimmung mithilfe einer Kalibriergeraden sinnvoll ist.
- A2** In einem Labor werden eine Blindprobe (B), 5 Standardlösungen (S1–S5) und eine Probelösung (P) mit einem Fotometer untersucht. In B3 sind die Messwerte eingetragen.
- Übertragen Sie die Werte in ein Tabellenkalkulationsprogramm und erstellen Sie die Kalibriergerade. Beurteilen Sie die Exaktheit der Kalibriergeraden und entscheiden Sie anhand dessen, ob die Verwendung sinnvoll ist.
 - Bestimmen Sie die Konzentrationen der Probelösung graphisch und rechnerisch mithilfe der

Kalibriergeraden. Nennen Sie jeweils Vor- und Nachteile der beiden Varianten und begründen Sie, welche Variante Sie bevorzugt wählen würden.

Lösung	Konzentration in mmol/L	Extinktion
B	0,00	0,000
S1	0,05	0,110
S2	0,10	0,250
S3	0,20	0,460
S4	0,30	0,800
S5	0,40	1,050
P	?	0,550

B3 Messwerte zu Aufgabe A2

Alles im Blick eA

1 ZEEMAN-Effekt und STERN-GERLACH-Versuch

Der **ZEEMAN-Effekt** beschreibt die Aufspaltung von Spektrallinien eines Atoms, wenn ein äußeres Magnetfeld angelegt wird, und zeigt, dass die Energiezustände von Elektronen durch die **Magnetquantenzahl** m_l zusätzlich zur Haupt- und Nebenquantenzahl beschrieben werden müssen. Im normalen ZEEMAN-Effekt, der auftritt, wenn der Gesamtspin des Systems null ist, werden entartete Energieniveaus in unterschiedliche energetische Zustände aufgespalten, was zu mehreren Spektrallinien führt.

Der **STERN-GERLACH-Versuch** demonstriert die

quantisierte Natur des Elektronenspins, indem er zeigt, dass Silber-Atome in einem inhomogenen Magnetfeld in zwei getrennte Banden aufgespalten werden. Diese Aufspaltung ist auf das ungepaarte Elektron im Silber-Atom zurückzuführen, dessen Spin nur zwei mögliche Orientierungen hat: $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$. Im Gegensatz zur klassischen Mechanik, die eine kontinuierliche Verteilung der Atome vorhersagt, bestätigt das Experiment die quantenmechanische Vorstellung, dass der Zustand eines Elektrons durch die **Spinquantenzahl** s beschrieben werden muss.

2 Grundlagen der Komplexchemie

Komplexe sind chemische Verbindungen, die aus mindestens einem Zentralteilchen und die über eine **koordinative Bindung** daran gebundenen Liganden bestehen. Durch den Zusammenschluss von Zentralteilchen und Liganden im Komplex erlangen alle Bindungspartner die **Edelgaskonfiguration** (Elektronenoktett, 18-Elektronen-Regel).

Bei den **Zentralteilchen** handelt es sich überwiegend um Metall-Atome oder Kationen. Sie zeichnen sich durch unbesetzte Orbitale aus, die sie zu **Elektronenpaarakzeptoren** machen.

Liganden sind Moleküle oder Anionen, die über mindestens zwei nichtbindende Elektronen verfügen. Diese werden von den Liganden als **Elektronenpaardonatoren** für die koordinative Bindung bereitgestellt.

Die Zahl der direkt an das Zentralteilchen gebundenen Liganden bezeichnet man als **Koordinationszahl**. Diese bedingt häufig auch die räumliche Orientierung der Liganden in Form von **Polyedern** um das Zentralteilchen herum.

Liganden, bei denen mehrere Atome zur Bindung beitragen, bezeichnet man als **mehrzähnig**. Die daraus entstehenden **Chelatkomplexe** sind häufig stabiler als die Komplexe mit **einzähnigen** Liganden. Dieses Phänomen wird **Chelat-Effekt** genannt.

Durch **Ligandenaustauschreaktionen** können Komplexe ineinander umgewandelt werden. Auf diesem Austauschprozess beruht z. B. der Sauerstofftransport im Hämoglobin.

3 Chromatografie

Die Chromatografie ist eine Methode zur Trennung und Analyse von Stoffgemischen. Das Trennprinzip beruht bei allen chromatografischen Methoden auf der unterschiedlichen Verteilung der Bestandteile einer Probe in der **mobilen** und **stationären Phase**.

Bei der **Dünnschichtchromatografie (DC)** besteht

die stationäre Phase aus einer Kieselgelschicht auf einer DC-Trägerplatte. Die mobile Phase wird auch **Fließmittel** genannt und lässt sich durch Mischung verschiedener hydrophiler und hydrophober Lösemittel auf die zu untersuchenden Proben maßschneidern. Die über DC untersuchten Stoffe

lassen sich über ihre **Laufstrecke** bzw. den **Retentionsfaktor** R_f charakterisieren:

$$R_f = \frac{\text{Laufstrecke Stoff}}{\text{Laufstrecke Fließmittel}} = \frac{S}{F}$$

Die **Hochdruck-Flüssigkeitschromatografie (HPLC)** beruht auf den gleichen Prinzipien wie die DC. Bei der HPLC jedoch werden Chromatographiesäulen mit hydrophob beschichteten Kügelchen als stationäre Phase verwendet. Das Fließmittel wird mit bis zu 400 bar durch die Säulen gepresst. Die Zusammensetzung des Fließmittels kann während der Chromatografie verändert werden, um die Auftrennung der Stoffe weiter zu verbessern.

Bei der **Gaschromatografie (GC)** werden bei

400 °C nur Analyten untersucht, die in die Gasphase übergehen können. Als mobile Phase wird ein inertes Trägergas wie z. B. Helium eingesetzt. Die stationäre Phase findet sich als Flüssigkeit oder Feststoffbeschichtung an der Innenwand der bis zu 100 m langen Säule.

Die Analyse von Stoffen in HPLC und GC kann **quantitativ** und **qualitativ** erfolgen. Die Fläche des Kurvenausschlags A einer detektierten Substanz in einem Chromatogramm ist proportional zu ihrem Massenanteil w . So lässt sie sich quantitativ analysieren:

$$w(\text{Substanz}) = \frac{A(\text{Substanz})}{A(\text{alle Peaks})}$$

4 Titrationen

Die Titration ist ein quantitatives Analyseverfahren zur Bestimmung der Konzentration unbekannter Lösungen. Dazu wird eine **Maßlösung** passend für die chemische Reaktion gewählt; der gelöste Stoff und seine Konzentration sind bekannt. Das verbrauchte Volumen der Maßlösung wird bis zum Endpunkt der Titration gemessen. Der Äquivalenzpunkt ist erreicht, sobald die Edukte in der unbekannten Probelösung verbraucht sind.

Bei der **Redoxtitration** basiert die Reaktion auf Elektronenübergängen. So verwendet man abhängig vom Redoxverhalten der Probe ein Reduktions- (Probe = Oxidationsmittel) oder Oxidationsmittel

(Probe = Reduktionsmittel) in der Maßlösung. Der Äquivalenzpunkt lässt sich hierbei mithilfe von Redoxindikatoren oder durch eine Farbänderung der Reaktionspartner (wie z. B. bei der **Manganometrie**) bestimmen.

Komplexbildungsreaktionen liegen der **komplexometrischen Titration** zugrunde. Die nachzuweisenden Ionen bilden farbige Komplexe, die durch die Maßlösung zerstört werden (**Ligandenaustausch**). Dabei ist der Äquivalenzpunkt am Farbumschlag erkennbar. Mit dieser Methode lässt sich beispielsweise die **Wasserhärte** bestimmen.

5 Quantitative Fotometrie

Licht ist **elektromagnetische Strahlung**. Sie kann mit Materie wechselwirken. Dabei kann ein Teil der Strahlung von Stoffen bzw. Lösungen **absorbiert** werden. Die **Extinktion** ist das Maß des absorbierten Lichts. Sie kann mithilfe eines **Spektrometers** quantitativ bestimmt werden.

Das **LAMBERT-BEERSche Gesetz** bringt die **Extinktion** E_λ mit der Konzentration c des gelösten Stoffs in Zusammenhang: $E_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d$

Dabei nehmen auch die durchstrahlte Schichtdicke d und der **molare Extinktionskoeffizient** ϵ_λ Einfluss auf die Extinktion. ϵ_λ ist eine stoffspezifische Größe,

die vom Lösemittel und der eingestrahnten Wellenlänge abhängt.

Um die Konzentration einer unbekannten Lösung zu bestimmen, wird mit **Kalibriergeraden** gearbeitet. Dabei werden Standardmessungen von Lösungen bekannter Konzentration durchgeführt. Diese werden in einem Konzentration-Extinktions-Diagramm aufgetragen und über eine **Geraden** verbunden. Anhand der Geradengleichung lässt sich dann die Konzentration einer gemessenen unbekannten Lösung berechnen.



4.5 Nukleophile Substitution an Halogenalkanen eA

Die Spieler warten auf der Ersatzbank auf ihren Austausch durch den Trainer. Wird ein Spieler ausgewechselt, erhält das Team eine neue Dynamik. In der organischen Chemie können einzelne Atome oder funktionelle Gruppen an Molekülen ausgetauscht werden, um die Eigenschaften eines Stoffes zu ändern. Wie funktioniert das?

4.5.1 Versuche und Material

V Tausche Brom-Atom gegen ...



Halogenalkane (→ Kap. 4.4) sind typische Edukte für Austausch- bzw. Substitutionsreaktionen. Wie laufen solche Reaktionen ab?

LV1 Geben Sie 2 mL 2-Brombutan in ein großes Reagenzglas. Fügen Sie 12 mL ethanolische Kaliumhydroxidlösung hinzu ($c = 2 \text{ mol/L}$). Geben Sie zwei Siedesteinchen in das Reagenzglas und verschließen Sie es locker mit etwas Glaswolle. Erhitzen Sie das Reaktionsgemisch im Wasserbad so, dass es für etwa 8 Minuten schwach siedet. Kühlen Sie das Reagenzglas unter fließendem Wasser ab. Trennen Sie in einem Scheidetrichter die feste von der flüssigen Phase und nehmen Sie die feste Phase in 10 mL destilliertem Wasser auf. Säuern Sie die wässrige Lösung mit einigen Tropfen halbkonzentrierter salpetersaurer Lösung an. Geben Sie einige Tropfen Silbernitratlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) hinzu.

V2 Wiederholen Sie **V1** mit 2-Brom-2-methylpropan anstelle von 2-Brombutan.

AUSWERTUNG

- Vergleichen Sie in einer Tabelle die Beobachtungen in **V1** und **V2**
 - beim Erwärmen des Reaktionsgemischs,
 - beim Abkühlen des Reaktionsgemischs,
 - bei der Aufnahme der festen Phase in Wasser und
 - nach Zugabe von Silbernitratlösung.
- Begründen Sie die Zugabe von Silbernitratlösung und geben Sie an, welche Teilchen in den Versuchen **V1** und **V2** nachgewiesen wurden.
- Geben Sie eine begründete Vermutung an, welche Teilchen bei der Umsetzung der organischen Verbindung in **V1** und **V2** ausgetauscht wurden.

ENTSORGUNG A, G4

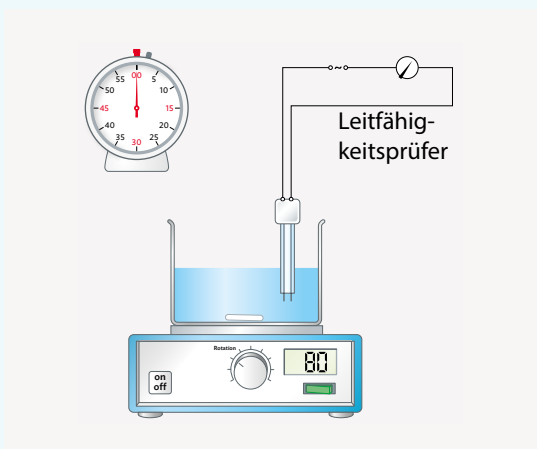
V Beeinflussende Faktoren bei Substitutionsreaktionen



Substitutionsreaktionen an einem Halogenalkan-Molekül werden von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Welchen Einfluss haben z. B. der Aufbau der Kohlenstoff-Atom-Kette des Halogenalkan-Moleküls und das Halogen-Atom, welches ausgetauscht werden soll?

V3 Vorversuch: Stellen Sie eine Verdünnungsreihe von salzsauen Lösungen mit den folgenden Konzentrationen her:

- a) $c_0 = 0,1 \text{ mol/L}$
- b) $c_1 = 0,075 \text{ mol/L}$
- c) $c_2 = 0,05 \text{ mol/L}$
- d) $c_3 = 0,025 \text{ mol/L}$



B1 Versuchsaufbau zu V3 bis V6

Stellen Sie den in **B1** dargestellten Versuchsaufbau zusammen. Messen Sie die Stromstärke bei jeder der vier Lösungen ohne Rühren.

V4 Geben Sie unter kräftigem Rühren 1 mL 2-Brom-2-methylpropan in 100 mL destilliertes Wasser und notieren Sie alle 20 Sekunden die Stromstärke. Beenden Sie das Experiment, wenn sich die Stromstärke nicht mehr merklich ändert, spätestens jedoch nach 20 Minuten. Geben Sie anschließend einen Tropfen der Lösung auf ein Stück Universalindikatorpapier und einige Tropfen der Lösung zu Silbernitratlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$).

V5 Wiederholen Sie **V4** mit 2-Chlor-2-methylpropan anstelle von 2-Brom-2-methylpropan.

LV6 Wiederholen Sie **V4** mit 2-Brombutan anstelle von 2-Brom-2-methylpropan.

(→ Video zu **V4** bis **V6** QR 06042-075).

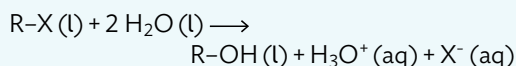
V7 Wiederholen Sie **V4** mit 1-Brombutan anstelle von 2-Brom-2-methylpropan.



06042-075

AUSWERTUNG

- a) Tragen Sie die Messwertepaare Konzentration c – Stromstärke I aus **V3** grafisch in ein geeignetes Koordinatensystem ein. Deuten Sie das Diagramm.
- b) Die allgemeine Reaktionsgleichung bei den Reaktionen aus **V4** bis **V6** lautet:



Hierbei steht X für Cl bzw. Br und R für den jeweiligen Alkyl-Rest.

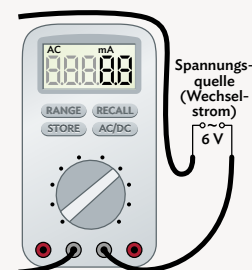
Formulieren Sie mithilfe der allgemeinen Reaktionsgleichung die Reaktionsgleichungen für die in **V4** bis **V7** ablaufenden Reaktionen.

- c) Tragen Sie alle Messwertepaare Zeit t – Stromstärke I aus den Versuchen **V4** bis **V7** als Graphen in ein gemeinsames geeignetes Koordinatensystem ein. Beschreiben Sie Gemeinsamkeiten und Unterschiede der drei Graphen.
- d) Aus den Zeit-Stromstärke-Diagrammen aus **c)** können Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeiten der drei in den Versuchen **V4** bis **V7** stattfindenden Reaktionen abgeleitet werden. Formulieren Sie diese Aussagen und erklären Sie die Sachverhalte mithilfe Ihrer in **a)** und **c)** erstellten Diagramme.

ENTSORGUNG G4

INFO

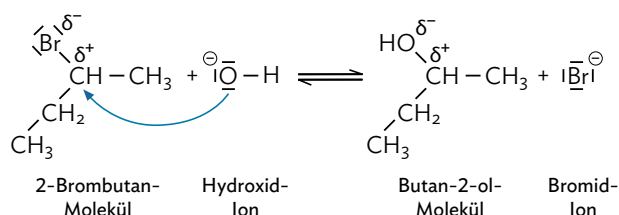
Die Stromstärke ist ein Hinweis auf die **Leitfähigkeit** der Lösung. Bei den Messungen ist darauf zu achten, **Wechselspannung** anzulegen, um eine Elektrolyse zu vermeiden.



4.5.2 Die nukleophile Substitution – eine Donator-Akzeptor-Reaktion

Die nukleophile Substitution

Aus Halogenalkanen wie 2-Brombutan können durch Reaktion mit ethanolischer Kaliumhydroxidlösung Alkohole synthetisiert werden (V1). Das Halogen-Atom in den Molekülen der organischen Verbindung wird dabei in einer **Substitutionsreaktion** durch eine Hydroxy-Gruppe –OH ersetzt:



Für eine solche Substitutionsreaktion muss eine stark polarisierte Bindung zwischen dem Kohlenstoff-Atom und der sogenannten **Austrittsgruppe** im organischen Molekül vorliegen. Das Kohlenstoff-Atom muss dabei positiv teilgeladen sein. Zudem wird ein Elektronenpaar-donor, ein sogenanntes **Nukleophil** benötigt. Nukleophile sind Teilchen mit einer negativen Ladung oder negativen Partialladung, die über mindestens ein freies Elektronenpaar verfügen, wie z. B. Hydroxid-Ionen OH^- . Sie greifen positiv polarisierte oder positiv geladene Teilchen, also Elektronenpaarakzeptoren (**Elektrophile**), unter Ausbildung einer Elektronenpaarbindung an. Der vorliegende Reaktionstyp heißt **nukleophile Substitution** (S_N).

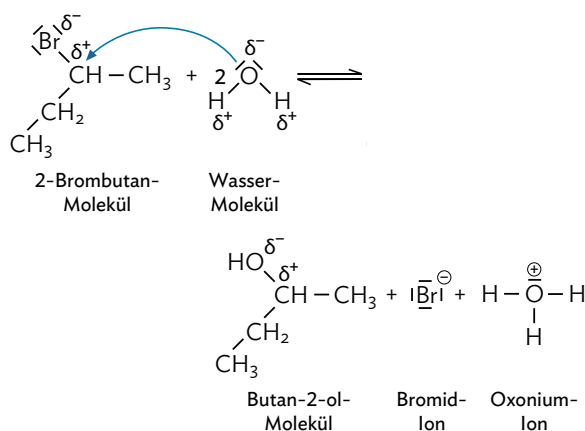
Nukleophile Substitutionen sind Gleichgewichtsreaktionen

Die Austrittsgruppe hat ebenfalls ein freies Elektronenpaar und ist somit ein Nukleophil. Sie kann das Produkt-Molekül, bei dem es sich um ein Elektrophil handelt, angreifen. Aus diesem Grund sind nukleophile Substitutionen reversibel (→ Kap. 5.3).

Die Hinreaktion kann durch die Wahl bestimmter Bedingungen begünstigt werden. Eine Möglichkeit besteht darin, die Rückreaktion durch die Wahl des Lösemittels zu erschweren (V1, V2). In Ethanol sind ionische Verbindungen wie Kaliumbromid schwer löslich. Daher fallen sie bei der Reaktion als Feststoff aus. Die Bromid-Ionen werden hierdurch der Gleichgewichtsreaktion auf der Seite der Produkte entzogen. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER (→ Kap. 5.4) wird dabei die Hinreaktion begünstigt.

Reaktion in wässriger Lösung

Ein Halogenalkan kann auch durch eine Reaktion mit Wasser zum entsprechenden Alkohol reagieren (V4–V6). Der nukleophile Angriff auf das Kohlenstoff-Atom im Halogenalkan-Molekül erfolgt über das partiell negativ geladene Sauerstoff-Atom des Wasser-Moleküls. Aus dem Halogenalkan-Molekül wird ein Halogenid-Ion und aus dem Wasser-Molekül ein Proton abgespalten, das direkt weiter zu einem Oxonium-Ion reagiert:



Die Halogenid-Ionen können mit Silbernitrat-Lösung (→ Video QR 06042-076) und die Oxonium-Ionen mit Universalindikator nachgewiesen werden (V1, V2).



06042-076

Beeinflussende Faktoren

Die Reaktion mit Wasser-Molekülen verläuft im Vergleich zur Reaktion mit Hydroxid-Ionen langsamer. Der Grund liegt in der unterschiedlichen Stärke des Nukleophils. Sie ist abhängig von der Elektronendichte und der Polarisierbarkeit des nukleophilen Teilchens. Die Elektronendichte am Sauerstoff-Atom des Hydroxid-Ions ist aufgrund der negativen Ladung größer als die am Sauerstoff-Atom des Wasser-Moleküls.

Zudem gilt, dass sich große Nukleophile leichter polarisieren lassen und ihre freien Elektronenpaare eher zur Verfügung stellen. Aus diesem Grund sind beispielsweise Iodid-Ionen bessere Nukleophile als Fluorid-Ionen (B1).

Nukleophil	relative Geschwindigkeit
CH ₃ OH	1
NO ₃ ⁻	32
F ⁻	500
SO ₄ ²⁻	3.160
Cl ⁻	23.500
NH ₃	316.000
Br ⁻	603.000
CN ⁻	5.010.000
I ⁻	26.300.000
HS ⁻	100.000.000

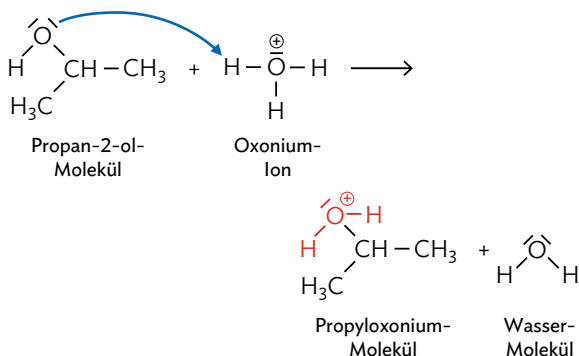
B1 Relative Geschwindigkeiten der nukleophilen Substitution verschiedener Nukleophile bei der Reaktion mit Iodmethan

Auch die Struktur des organischen Moleküls beeinflusst den Reaktionsverlauf: 2-Brom-2-methylpropan (**V2**) reagiert schneller als 2-Brombutan (**V1**). Im Allgemeinen werden Halogen-Atome an tertiären Kohlenstoff-Atomen schneller substituiert als an primären oder sekundären Kohlenstoff-Atomen (**B2**, **V4-V7**).

Bromalkane	relative Geschwindigkeit
CH ₃ Br	1
CH ₃ CH ₂ Br	1
(CH ₃) ₂ CHBr	12
(CH ₃) ₃ CBr	1,2 · 10 ⁶

B2 Relative Geschwindigkeiten verschiedener Bromalkane bei der Reaktion mit Wasser

Des Weiteren kann die Austrittsgruppe den Verlauf einer nukleophilen Substitution beeinflussen. Deutlich wird dies am Beispiel der Synthese von Halogenalkanen aus Alkoholen unter sauren Bedingungen. Die Hydroxy-Gruppe des Alkohol-Moleküls wird protoniert, wodurch sich ein Ion mit einer günstigeren Austrittsgruppe bildet:



Auch die Reaktion des Bromalkans R-Br (**V4**) verläuft bei gleichem Alkyl-Rest R schneller als die des Chloralkans R-Cl (**V5**).

Bei Austrittsgruppen sind die Elektronendichte und Polarisierbarkeit des nukleophilen Teilchens entscheidend. Eine Austrittsgruppe wird umso leichter abgespalten, desto geringer ihre nukleophile Stärke ist. Für das Austrittsvermögen der Halogenid-Ionen gilt: I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻. Auch das Lösemittel beeinflusst die Geschwindigkeit der nukleophilen Substitution. Hydrophile organische Lösemittel begünstigen die Reaktion, da sie die Austrittsgruppe nach ihrem Austritt stabilisieren. Bei der Reaktion von Iodid-Ionen mit Bromalkanen reagiert das tertiäre Bromalkan am langsamsten mit den Iodid-Ionen (**B3**). Je weniger verzweigt das bromsubstituierte Kohlenstoff-Atom vorliegt, desto höher ist die relative Reaktionsgeschwindigkeit. Grund hierfür ist das Vorhandensein bzw. die räumliche Anordnung benachbarter Alkyl-Gruppen, die einen Angriff des voluminösen Iodid-Ions am polarisierten Kohlenstoff-Atom erschweren.

Halogenalkan	relative Geschwindigkeit
CH ₃ CH ₂ Br	1
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	0,8
(CH ₃) ₂ CHBr	0,003
(CH ₃) ₃ CBr	0,000013

B3 Relative Geschwindigkeiten verschiedener Bromalkane bei der Reaktion mit Iodid-Ionen

Bei der nukleophilen Substitution wird ein Atom oder eine Atomgruppe in einem organischen Molekül durch ein Nukleophil ersetzt. Der Reaktionsverlauf wird durch die räumliche Struktur der organischen Verbindung, das eintretende und austretende Teilchen sowie das Lösemittel beeinflusst.

AUFGABEN

- A1** Begründen Sie, dass das Ammoniak-Molekül NH₃ als Nukleophil wirken kann (**B1**).
- A2** Stellen Sie eine Hypothese zu den relativen Geschwindigkeiten in **B3** auf, wenn Iodid- durch Fluorid-Ionen ersetzt werden.
- A3** Stellen Sie mithilfe der Informationen dieser Doppelseite den Reaktionsmechanismus auf, um 2-Methylpentannitril herzustellen.



4.6 Aromatizität und Mesomerie eA

Benzol ist ein aromatisch riechender Stoff, der uns beim Tanken oder in Zigarettenrauch begegnet. Es handelt sich dabei um einen reaktionsträgen Stoff. Die Frage nach der Struktur eines Benzol-Moleküls hat viele Chemiker über mehrere Jahrzehnte beschäftigt. Warum ist Benzol so besonders und wie ist es aufgebaut?

4.6.1 Versuche und Material

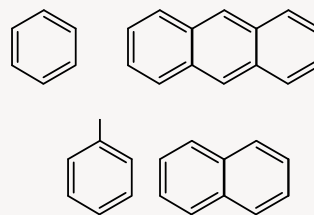
M Aufbau von Aromaten

Aromaten bilden eine grundlegende Stoffklasse organischer Verbindungen. Doch welche Gemeinsamkeit haben sie, dass sie zu einer Stoffgruppe zusammengefasst werden können?

M1 Benzol, Anthracen, Toluol und Naphthalin gehören zu den sogenannten Aromaten. Nennen Sie die Gemeinsamkeiten der in **B1** dargestellten Moleküle.

AUSWERTUNG

- Sind in der Valenzstrichformel eines Moleküls abwechselnd Einfach- und Doppelbindungen, so spricht man von einem konjugierten π -Elektronensystem (→ Kap. 3.4.3). Markieren Sie diese konjugierten π -Elektronensysteme in den Molekülen aus **B1**.
- Bauen Sie die Moleküle (**B1**) mithilfe eines Molekülbaukastens und beschreiben Sie jeweils die räumliche Struktur des konjugierten π -Elektronensystems.



B1 Skelettformel von Benzol (oben links), Anthracen (oben rechts), Toluol (unten links) und Naphthalin (unten rechts)

- Bauen Sie mithilfe des Molekülbaukastens das Cycloocta-1,3,5,7-tetraen-Molekül. Entscheiden Sie anhand der Erkenntnisse aus den vorherigen Teilaufgaben, ob es sich bei Cycloocta-1,3,5,7-tetraen ebenfalls um einen Aromaten handelt.

M Hydrierung von Benzol

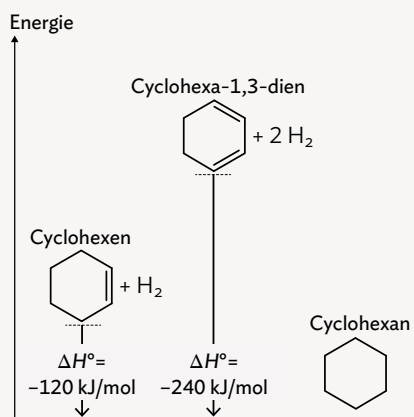
Cyclohexen und Benzol sind zwei farblose Flüssigkeiten. Beide Moleküle enthalten sechs Kohlenstoff-Atome, die cyclisch angeordnet sind. Doch was unterscheidet die beiden Stoffe in ihrem Reaktionsverhalten?

M2 Bei der Hydrierung reagieren ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoff, wobei gesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen. Die Hydrierung von Cyclohexen und Cyclohexa-1,3-dien wurde experimentell untersucht und die entsprechenden Hydrierungsenthalpien der Reaktionen zu Cyclohexan ermittelt (**B2**).

AUSWERTUNG

- Beschreiben Sie, welche Bedeutung das Vorzeichen der Hydrierungsenthalpien (**B2**) hat und gehen Sie dabei insbesondere auf die Stabilität der Edukte und Produkte ein.
- Leiten Sie aus den Hydrierungsenthalpien von Cyclohexen und Cyclohexa-1,3-dien (**B2**) die erwartete Hydrierungsenthalpie für das hypothetische Cyclohexa-1,3,5-trien (Benzol) ab.

- Die Hydrierungsenthalpie von Benzol liegt bei -209 kJ/mol . Vergleichen Sie den Wert mit dem erwarteten Wert aus Teilaufgabe b) und erklären Sie, was dieser Unterschied über die Stabilität des Benzol-Moleküls aussagt.



B2 Hydrierungsenthalpien von Cyclohexen und Cyclohexa-1,3-dien

M Elektronendichteoberfläche eines Benzol-Moleküls

Wie sind die Elektronen im Benzol-Molekül verteilt und was macht seine Elektronendichteoberfläche so besonders?

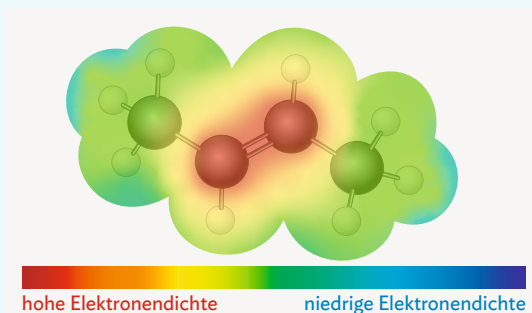
M3 Die Elektronendichteoberfläche beschreibt die Elektronendichte an den verschiedenen Positionen in einem Molekül mithilfe von verschiedenen Färbungen (**B3**).



AUSWERTUNG

- Erklären Sie die Farbcodierung der Elektronendichteoberfläche des But-2-en-Moleküls (**B3**).
- Leiten Sie aus den Überlegungen aus Teilaufgabe a) ab, wie die Elektronendichteoberfläche des Benzol-Moleküls aussehen müsste. Erstellen Sie mithilfe einer geeigneten Modellierungssoftware (Beispiele ➔ QR 06042-101) die Elektronendichteoberfläche eines Benzol-Moleküls und vergleichen Sie diese Darstellung mit Ihrer Überlegung. Begründen Sie außerdem, welche Rückschlüsse über die Elektronenverteilung im Benzol-Molekül anhand der Darstellung der Chemie-Softwaregetroffen werden können.

- Die Valenzstrichformel des Benzol-Moleküls kann die tatsächliche Elektronenverteilung im Molekül nicht korrekt darstellen. Daher muss eine weitere Valenzstrichformel des Moleküls angegeben werden. Geben Sie alle möglichen Valenzstrichformeln an und beschreiben Sie, wie man jeweils zur anderen Valenzstrichformel kommt.



B3 Elektronendichteverteilungen des But-2-en-Moleküls

4.6.2 Benzol – ein Aromat

Aromatische Verbindungen

Die sogenannten **aromatischen Verbindungen** stellen eine grundlegende Gruppe organischer Verbindungen dar. Historisch bedingt werden diese Stoffe als Aromaten zusammengefasst, da viele angenehm riechen. Einige dieser Verbindungen werden auch heute noch in Parfüms, Cremes oder Zahnpasta verwendet und sind oft in Gewürzen enthalten. (→ Kap. 4.9). Jedoch stößt diese Definition spätestens bei Aromaten mit stark polaren Substituenten (→ Kap. 3.1.3) oder hoher molarer Masse an seine Grenzen, da bei diesen kein Geruch wahrzunehmen ist. Unabhängig von ihrem Duft haben aromatische Kohlenwasserstoff-Verbindungen auf Molekülebene folgende Gemeinsamkeiten (**M1**):

1. Die Moleküle haben eine cyclische und planare Struktur.
2. Im Molekül gibt es ein durchgehendes, konjugiertes π -Elektronensystem: Dieses ist gekennzeichnet durch den Wechsel von Einfach- und Doppelbindungen (die Atome des Rings sind sp^2 hybridisiert → Kap. 3.4.2).
3. Der deutsche Chemiker und Physiker ERICH HÜCKEL beschrieb die Anzahl der konjugierten π -Elektronenpaare in monocyclischen Aromaten in der sog. HÜCKEL-Regel: $4n + 2$ (dabei ist $n = 0, 1, 2$ usw.). Mit dieser wird die Anzahl der Elektronen berechnet. Teilt man diese durch 2, erhält man die Anzahl an konjugierten π -Elektronen-paaren. Für jeden beliebigen Wert von n , ergibt sich dabei eine ungerade Zahl.

Trifft eins der Kriterien nicht auf das Molekül zu, gehört es nicht zu den Aromaten. Alle aromatischen Verbindungen sind sehr stabil und damit reaktionsträge. Benzol ist die einfachste aromatische Verbindung, zu der die meisten anderen Aromaten strukturell verwandt sind. Seine Moleküle bestehen aus einem planaren, sechsgliedrigen Kohlenstoff-Atomring mit drei konjugierten Doppelbindungen aus $4n + 2 = 6$ (mit $n = 1$) Elektronen.

Die Entdeckung von Benzol

Am 1. April 1814 gingen in London die ersten Gaslaternen in Betrieb. Nur wenig später wurden auch in anderen europäischen Großstädten die bisher gebräuchlichen Öllaternen durch Gaslampen ersetzt. Das dafür notwendige Leuchtgas fiel als Nebenprodukt bei der Koksproduktion für die Stahlherstellung an. 1825 gelang es dem englischen Physiker MICHAEL FARADAY aus den flüssigen Rückständen des Leuchtgases eine farblose, ölige Flüssigkeit mit einem auffällig aromatischen Geruch zu isolieren. Der deutsche Chemiker EILHARD MITSCHERLICH stellte diese Verbindung 1834 erstmals selbst aus Benzoesäure her. Er schlug als Namen deshalb „Benzin“ vor.

In Deutschland setzte sich stattdessen der Name „Benzol“ durch, den JUSTUS VON LIEBIG einführte. Die Endung -ol, die in der IUPAC-Nomenklatur Alkohole kennzeichnet, ist dabei allerdings irreführend – international setzte sich sowohl in anderen Sprachen als auch in der IUPAC-Nomenklatur der Begriff „Benzen“ (engl. *benzene*, frz. *benzène*) durch.

Chemische Struktur

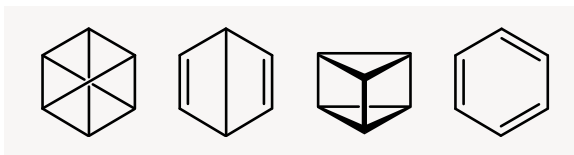
Das Benzol-Molekül besteht aus Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen. Einen ersten Hinweis auf den Aufbau der Benzol-Moleküle liefert die leuchtende, stark rußende Flamme bei der Verbrennung (**B1**). Das Leuchten entsteht aus aufglühenden Rußpartikeln, die aus unverbranntem Kohlenstoff bestehen. Ein solches Rußen beobachtet man bei der Verbrennung von Hexan unter gleichen Bedingungen nicht.

Dies lässt den Rückschluss zu, dass im Benzol-Molekül der Anteil an Kohlenstoff-Atomen in Relation zur Zahl der Wasserstoff-Atome höher ist als im Hexan-Molekül.



B1 Verbrennung von Benzol (links) und Hexan (rechts)

An der Luft verbrennt Benzol deshalb nur unvollständig. Weitere Arbeiten von FARADAY und MITSCHERLICH führten 1834 schließlich zur Molekülformel C_6H_6 für Benzol. **B2** zeigt einige Vorschläge aus dem 19. Jahrhundert für die Valenzstrichformel von Benzol. Aufgrund einer großen Ringspannung wären viele dieser Moleküle allerdings sehr instabil. Eine Ringspannung entsteht in ringförmigen Kohlenwasserstoff-Molekülen v. a. durch die Abweichung der tatsächlich auftretenden Bindungswinkel von den idealen Bindungswinkeln, die an einem Atom nach dem EPA-Modell vorliegen sollten (→ Kap. 1 13). Sie ist am größten bei Drei- oder Vierringen und bewirkt eine Destabilisierung des Moleküls.



B2 Vorgeschlagene Valenzstrichformeln für Benzol von **CLAUS** (1867), **DEWAR** (1867), **LADENBURG** (1869) und **KEKULÉ** (1865) (von links nach rechts)

Im Jahr 1865 veröffentlichte der deutsche Chemiker **AUGUST KEKULÉ** seine Hypothese, dass es sich bei Benzol um Cyclohexa-1,3,5-trien handelt. Ein hypothetisches Cyclohexa-1,3,5-trien müsste die Gestalt eines unregelmäßigen Sechsecks aufweisen, in dem sich kürzere Doppelbindungen und längere Einfachbindungen abwechseln. Jedoch charakterisierte **KEKULÉ** es als sechseckiges Molekül, bestehend aus sechs gleichwertigen Kohlenstoff-Atomen. Die für Alkene unerwartete Reaktionsträgheit erklärt er damit, dass die Doppelbindungen im Molekül stetig und rasch ihre Positionen ändern. Die Theorie der ständig wechselnden C=C-Doppelbindungen ist inzwischen widerlegt, da mithilfe der Röntgenstrukturanalyse die Verteilung der Elektronendichte im Benzol-Molekül abgebildet werden konnte. Es zeigt sich eine völlig regelmäßige Struktur, bei der die Länge der Bindungen zwischen den Kohlenstoff-Atomen mit 139 pm zwischen der einer C-C-Einfach- und der einer C=C-Doppelbindung liegt. Die sechs konjugierten Elektronen der vermeintlichen Doppelbindungen befinden sich nicht fest zwischen zwei Atomen, sondern sind über den gesamten Kohlenstoff-Atom-Ring gleichmäßig verteilt (detaillierte Struktur ➔ QR 06042-107).

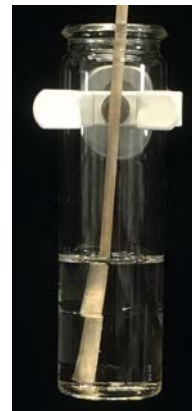


06042-107

Eigenschaften von Benzol

Benzol ist eine farblose, dünnflüssige, leicht flüchtige Flüssigkeit, die unter Normaldruck bei 6 °C erstarrt und bei 80 °C siedet. Es ist leicht entflammbar und brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme (**B1**). Die Dichte beträgt bei Raumtemperatur 0,88 g/cm³. Mit einem Brechungsindex von 1,5011 ist Benzol stark lichtbrechend, wodurch z. B. ein eintauchender Stab an der Grenzfläche zwischen Wasser und Benzol geknickt er-

scheint (**B3**). Benzol löst sich schlecht in Wasser, dagegen aber unbegrenzt in organischen, hydrophoben Lösemitteln. Auffällig ist der charakteristische, aromatische Geruch von Benzol. Seine Dämpfe sind krebserregend.



B3 Lichtbrechende Wirkung von Benzol

Vorkommen und Verwendung

Benzol kommt in geringen Mengen in Erdöl, Erdgas und in Steinkohleteer vor, der bei der Verkokung von Steinkohle anfällt. Da der industrielle Bedarf an Benzol durch diese Quellen aber längst nicht mehr gedeckt werden kann, werden heute über 90 % des Benzols gezielt in Erdölraffinerien durch petrochemische Verfahren wie Cracken oder Reforming (**INFO**) bestimmter Erdölfraktionen hergestellt.

INFO

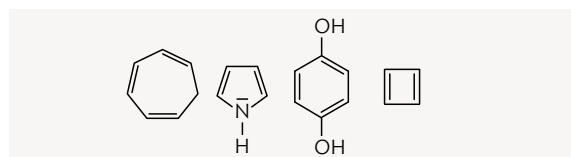
Beim **Cracken** werden langkettige in kurzkettige Kohlenwasserstoff-Moleküle gespalten. Das **Reforming** ist ein Verfahren zur Umwandlung unverzweigter in verzweigte und ringförmige Kohlenwasserstoff-Moleküle.

Früher wurde Benzol als hydrophobes Löse- und Reinigungsmittel verwendet. Inzwischen wurde es größtenteils durch weniger giftige Stoffe ersetzt. Dennoch spielt es weiterhin bei der Synthese vieler organischer Verbindungen, die für die Produktion von Waschmitteln, Kunststoffen, Pflanzenschutzmitteln und Farbstoffen benötigt werden, eine große Rolle (➔ Kap. 4.9).

Aromaten sind cyclische, planare Moleküle mit $4n + 2$ konjugierten π -Elektronen. Benzol C₆H₆ ist hydrophob, farblos und bei Raumtemperatur flüssig. Es kommt in fossilen Rohstoffen vor und entsteht bei der unvollständigen Verbrennung organischer Materialien.

AUFGABEN

- A1** Beschreiben Sie die Unterschiede zwischen den Molekülen aus **B2**. Begründen Sie mithilfe von **M2**, dass die vorgeschlagenen Benzol-Strukturen vor **KEKULÉ** nicht richtig sein können.
- A2** Beurteilen Sie die Aromatizität der Verbindungen in **B4** anhand der drei Kriterien für Aromatizität.



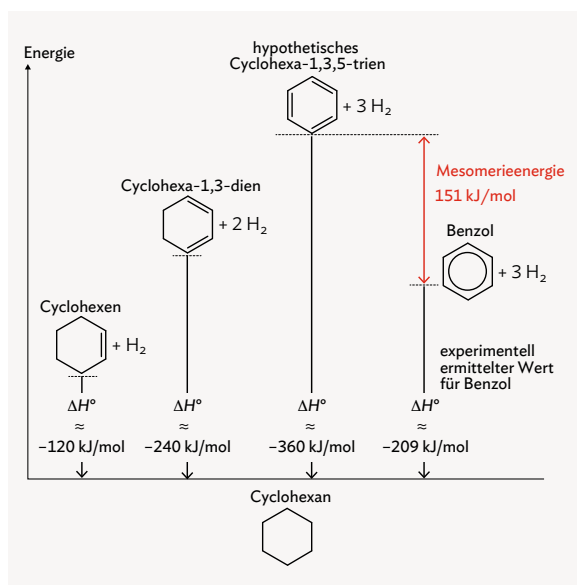
B4 Valenzstrichformeln verschiedener organischer Verbindungen

4.6.3 Mesomerie in Aromaten

Hydrierung von Benzol

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind in der Regel reaktionsfreudig, da eine Addition an die C=C-Doppelbindung leicht möglich ist. Aufgrund der höheren Stabilität von gesättigten Kohlenwasserstoffen läuft diese exotherme Reaktion also leicht ab. Doch das Benzol-Molekül ist trotz der drei C=C-Doppelbindungen sehr reaktionsträge. Es ist deutlich stabiler, als man es aufgrund der Molekülstruktur erwarten würde.

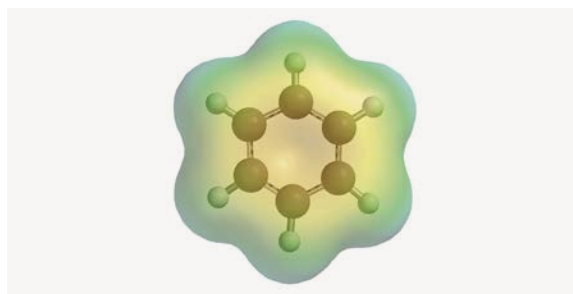
Das lässt sich mithilfe der Hydrierung experimentell nachweisen (M2, B5). Bei der Hydrierung von Cyclohexen werden zwei Wasserstoff-Atome an die Doppelbindung addiert. Die freigesetzte Hydrierungsenthalpie beträgt in diesem Fall rund $\Delta H^0 = -120 \text{ kJ/mol}$. Bei der Hydrierung von Cyclohexa-1,3-dien werden je zwei Wasserstoff-Atome an die beiden Doppelbindungen im Molekül addiert. Die Hydrierungsenthalpie liegt bei ca. $\Delta H^0 = -240 \text{ kJ/mol}$. Die Hydrierungsenthalpie ΔH^0 pro Doppelbindung im Molekül liegt also näherungsweise bei -120 kJ/mol . In einem hypothetischen Cyclohexa-1,3,5-trien-Molekül ließe sich daher eine Hydrierungsenthalpie von ungefähr $\Delta H^0 = -360 \text{ kJ/mol}$ erwarten, da das Molekül drei Doppelbindungen enthält. Die experimentell bestimmbare Hydrierungsenthalpie von Benzol beträgt ca. $\Delta H^0 = -209 \text{ kJ/mol}$ und liegt damit -151 kJ/mol niedriger als theoretisch erwartet. Die Struktur des Benzol-Moleküls kann demnach nicht der von Cyclohexa-1,3,5-trien entsprechen.



B5 Experimentelle Hydrierungsenthalpien zur Ermittlung der Mesomerieenergie von Benzol

Elektronendichteoberfläche von Benzol

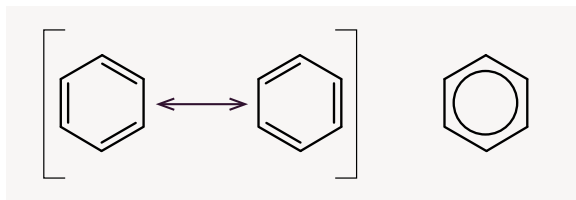
Betrachtet man die Elektronendichteoberfläche des Benzol-Moleküls wird klar, dass die Elektronen über die Kohlenstoff-Atome hinweg gleichmäßig verteilt sind (M3, B6). Bisher war jedoch bekannt, dass die Elektronendichte von Einfachbindungen niedriger ist als die von Doppelbindungen. Das stützt die experimentelle Erkenntnis des Hydrierungsexperiments, dass die Darstellung mit C-C-Einfach- und C=C-Doppelbindungen nicht der Realität entsprechen kann. Dass sich Moleküle nicht durch eine einzelne Strukturformel der Realität entsprechend darstellen lassen, nennt man **Mesomerie**. Im Benzol-Molekül sind die π -Elektronen delokalisiert. Das bedeutet, sie halten sich nicht hauptsächlich im Bereich der beiden an der Bindung beteiligten Atome auf, sondern verteilen sich über mehrere Atome hinweg. Dieses Phänomen heißt **Delokalisierung**. Durch die Delokalisierung der Elektronen sind in dem Molekül keine klassischen C=C-Doppelbindungen vorhanden, sodass eine Addition erschwert ist. Deshalb ist das Molekül deutlich stabiler, als erwartet. Man spricht von einer **Mesomeriestabilisierung**. Die Differenz zwischen der hypothetisch erwarteten und realen Hydrierungsenthalpie ist die **Mesomerieenergie** (B5, rot).



B6 Elektronendichteoberfläche des Benzol-Moleküls

Mesomere Grenzstrukturen

Da zur realistischeren Darstellung der Elektronenverteilung eines Benzol-Moleküls eine Valenzstrichformel mit C-C-Einfach- und C=C-Doppelbindungen nicht ausreicht, zeichnet man sogenannte **mesomere Grenzstrukturen** (B7, ➡ Kap. 3.4.3). Die reale Elektronenverteilung liegt zwischen den beiden Grenzstrukturen. Mesomere Grenzstrukturen werden in eckigen Klammern geschrieben und zwischen ihnen steht ein **Mesomeriepfeil** ($\leftrightarrow$). Dieser darf nicht mit dem Reaktionspfeil ($\rightarrow$) oder dem Gleichgewichtspfeil ($\rightleftharpoons$) verwechselt werden. Alternativ zur Schreibweise mit dem Mesomeriepfeil findet sich häufig ein Benzol-Ring mit einem Kreis in der

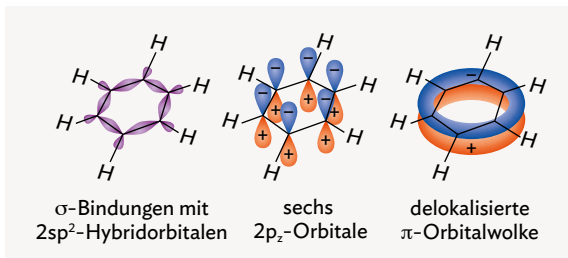
**B7** Grenzstrukturen von Benzol

Mitte. Dieser Kreis soll symbolisieren, dass die Elektronen delokalisiert sind und sich frei über das Molekül hinweg bewegen (**B7**).

Grundsätzlich sind mesomere Grenzstrukturen unterschiedlich wahrscheinlich. Es ist möglich, formalgeladene Grenzstrukturen von Benzol zu zeichnen, indem eine Doppelbindung zu einem nichtbindenden Elektronenpaar wird. Dennoch gilt, je weniger Formalladungen in einer mesomeren Grenzstruktur auftreten, umso stabiler ist sie. Liegt in einem Molekül generell eine Formalladung vor, ist die Verbindung umso stabiler, je mehr die Formalladung auf das Molekül verteilt werden kann. Insgesamt ist eine Verbindung umso stabiler, je mehr mesomere Grenzstrukturen es gibt.

Erweitertes Orbitalmodell

Die Kohlenstoff-Atome im Benzol-Molekül bilden je drei sp^2 -Hybridorbitale aus, da drei gleichwertige Bindungen entstehen und sich dadurch zwei $2p$ -Orbitale mit dem $2s$ -Orbital mischen. Durch die Überlappung der sp^2 -Hybridorbitale entstehen drei σ -Bindungen an jedem Kohlenstoff-Atom, zwei zu den jeweils benachbarten Kohlenstoff-Atomen und eine zum benachbarten Wasserstoff-Atom. Das verbleibende $2p$ -Orbital über-

**B8** Molekülorbitale im Benzol-Molekül

lappt mit den $2p$ -Orbitalen der benachbarten Kohlenstoff-Atome. So bilden sich sechs π -Orbitale, die durch ihre Überlappung zu einer delokalisierten π -Elektronenwolke oberhalb und unterhalb der Ringebene verschmelzen. Die Orbitalwolke reicht über das gesamte Molekül (**B8**). Die drei bindenden π -Orbitale der Elektronenwolke sind vollständig von den sechs delokalisierten Elektronen besetzt. Die drei antibindenden π^* -Orbitale bleiben leer. Die Besetzung der π -Orbitale ist ein weiterer Grund für die hohe Reaktionsträgheit der Aromaten.

Aromatische Verbindungen sind aufgrund der Mesomerie besonders stabil. Die Mesomeriestabilisierung führt zu einer hohen Reaktionsträgheit.

Die tatsächliche Struktur der Aromaten lässt sich aufgrund der delokalisierten π -Elektronen nicht durch eine einzelne Valenzstrichformel darstellen, sondern nur durch mehrere Grenzstrukturen.

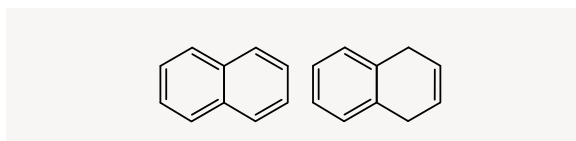
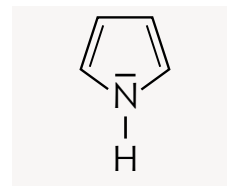
AUFGABEN

- A1** Erklären Sie den Einfluss der Mesomerie auf die Stabilität einer Verbindung.
- A2** Beschreiben Sie die erwartete Elektronendichteoberfläche des Naphthalin-Moleküls und des 1,4-Dihydronaphthlin-Moleküls (**B9**) und vergleichen Sie die Verbindungen hinsichtlich ihrer Stabilität.
- A3** Das Phänomen der Mesomerie tritt nicht nur bei aromatischen Verbindungen auf. Zeichnen Sie alle

möglichen mesomeren Grenzstrukturen des Carbonat- (CO_3^{2-}) und Acetat-Ions (CH_3COO^-).

- A4** Erklären Sie, welche Voraussetzungen für ein Elektron eines Atoms erfüllt sein müssen, damit es Teil des delokalisierten Elektronensystems sein kann.

- A5** Das nichtbindende Elektronenpaar des Stickstoff-Atoms im Pyrrol-Molekül (**B10**) kann delokalisiert werden. Begründen Sie, ob Pyrrol zu den Aromaten gehört. Zeichnen Sie, falls möglich, verschiedene mesomere Grenzformeln.

**B9** Valenzstrichformeln Naphthalin-Molekül (links) und 1,4-Dihydronaphthalin-Molekül (rechts)**B10** Valenzstrichformel des Pyrrol-Moleküls

4.7 Reaktivität und Reaktionen von Aromaten eA

Aromaten sind zentrale Bausteine in der organischen Chemie, die in zahlreichen Alltagsprodukten wie Medikamenten, Kunststoffen und Farbstoffen vorkommen. Viele enthalten als Grundstruktur einen Phenyl-Ring. Ihre einzigartige Stabilität und Reaktivität machen sie zu vielseitigen Verbindungen. Doch unter welchen Bedingungen lassen sich diese normalerweise reaktionsträgen Moleküle zur Reaktion bringen und welche verschiedenen Reaktionswege sind dabei möglich?

4.7.1 Versuche und Material

V Bromierung von Hex-1-en



Das Hex-1-en-Molekül hat eine Doppelbindung. Welchen Einfluss hat diese Struktur auf die Reaktion mit Brom?

V1 Geben Sie 5 mL Hex-1-en und 2 mL Wasserstoffbromid in ein Reagenzglas. Verschließen Sie es mit einem Stopfen und schütteln es. Halten Sie nach kurzer Zeit ein angefeuchtetes Indikatorpapier in das Reagenzglas (Video ➡ QR 06042-092).



06042-092

V2 Wiederholen Sie **V1** mit Toluol.

AUSWERTUNG

a) Beschreiben Sie unter Einbezug von **V1** und **V2** Unterschiede bezüglich der Reaktionsbedingungen, die für die Bromierung von Hex-1-en und Toluol nötig sind. Gehen Sie auch darauf

ein, welche Bedeutung dies für die Aktivierungsenergie und den Reaktionsmechanismus hat.

- b)** Erklären Sie mithilfe geeigneter Beobachtungen, ob es sich bei der Reaktion um eine Additionsreaktion oder eine Substitutionsreaktion handelt.
- c)** Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus für die Bromierung von Hex-1-en und benennen Sie den Mechanismus.
- d)** Versucht man den Versuch mit Benzol durchzuführen, stellt man fest, dass keine Reaktion abläuft. Erklären Sie diese Beobachtung und gehen Sie dabei auch auf die Aktivierungsenergie bei der Bromierung von Benzol ein. Stellen Sie eine begründete Vermutung auf, wie eine Bromierung von Benzol dennoch möglich sein könnte.

ENTSORGUNG Natriumthiosulfatlösung zugeben, dann G4

V Bromierung von Toluol

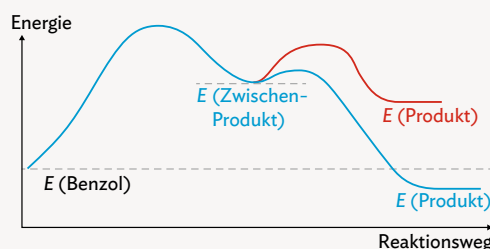


Aromatische Moleküle sind sehr stabil und damit extrem reaktionsträge. Für die Herstellung vieler Stoffe in unserem Alltag ist es aber notwendig, Aromaten zur Reaktion zu bringen. Doch wie kann das gelingen?

V3 Geben Sie 5 mL Toluol und 2 mL Bromwasser in ein Reagenzglas. Umwickeln Sie das Reagenzglas vollständig mit Aluminiumfolie, um das Toluol-Bromwasser-Gemisch vor Lichteinstrahlung zu schützen. Geben Sie anschließend zwei Spatelspitzen Eisenpulver dazu, verschließen das Reagenzglas mit einem Stopfen und schütteln es. Nach ein paar Minuten können Sie die Aluminiumfolie entfernen. Nehmen Sie ein Stück angefeuchtetes Indikatorpapier und halten es in das Reagenzglas.

AUSWERTUNG

- Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen und stellen Sie eine Hypothese auf, welche Art von Reaktion abläuft.
- Begründen Sie, warum es bei der Verwendung von Toluol notwendig ist, das Reagenzglas vor Lichteinstrahlung zu schützen.
- Notieren Sie die Beobachtungen bezüglich des Eisenpulvers und beschreiben Sie ausgehend



B1 Energiediagramme Addition und Substitution

davon die Bedeutung des Eisenpulvers bei der Reaktion.

- d)** Formulieren Sie jeweils die Reaktionsgleichung für die Bromierung von Benzol als Additionsreaktion und als Substitutionsreaktion und ordnen Sie die Energiediagramme (**B1**) begründet zu. Erklären Sie, welche Variante aus energetischer Sicht wahrscheinlicher erscheint und begründen Sie anschließend mithilfe geeigneter Beobachtungen, welche der beiden Varianten hier zutrifft.

ENTSORGUNG Natriumthiosulfatlösung zugeben, dann G4

V Reaktion von Toluol mit Brom und Licht



Das Toluol-Molekül besteht aus einem Phenyl-Ring mit einer Methylgruppe. Welche Reaktionsbedingungen sind nötig, um das Molekül zur Reaktion zu bringen und an welcher Stelle findet eine Bromierung statt?

V4 Geben Sie in ein Reagenzglas ca. 5 mL Toluol und ca. 2 mL Bromwasser (Herstellung Bromwasser ➔ QR 06042-91). Verschließen Sie das Reagenzglas mit einem Stopfen und schütteln Sie es. Bestrahlen Sie es anschließend mit einer UV-Lampe (Video ➔ 06042-095).



Hinweis: Beachten Sie die nötigen Sicherheitsvorschriften beim Umgang mit einer UV-Lampe.

V5 Wiederholen Sie **V4**. Bedecken Sie das Reagenzglas mit Aluminiumfolie, statt es zu bestrahlen.

V6 Wiederholen Sie **V4** mit Chlorbenzol.

AUSWERTUNG

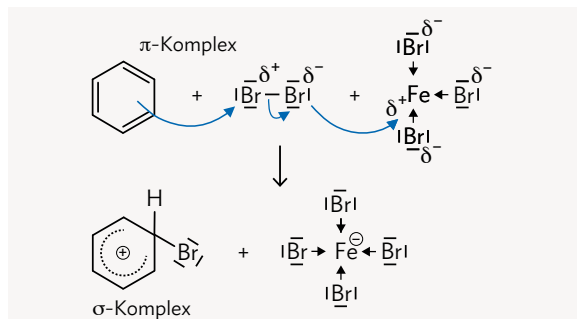
- Vergleichen Sie die Beobachtungen aus **V4** und **V5** und gehen Sie dabei insbesondere auf die Bedeutung des UV-Lichts bei der Reaktion ein.
- Stellen Sie anhand der Beobachtungen aus **V4** und **V6** eine Hypothese auf, an welcher Stelle des Toluol-Moleküls eine Bromierung stattfindet.
- Die in **V4** beobachtete Bromierung läuft als eine radikalische Substitution ab. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus und geben Sie an, für welchen Reaktionsschritt das UV-Licht relevant ist.

ENTSORGUNG Natriumthiosulfatlösung zugeben, dann G4

4.7.2 Die elektrophile aromatische Substitution S_EAr

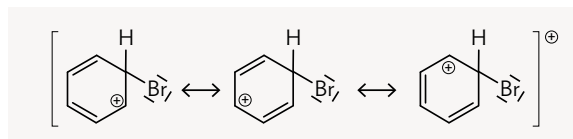
Katalytische Aktivierung der Reaktion

Benzol bzw. Toluol reagieren im Vergleich zu z. B. Hex-1-en mit sehr reaktiven Reaktionspartnern wie Brom nicht spontan (V1-3). Obwohl Aromaten Doppelbindungen enthalten, ist eine Bromierung durch eine elektrophile Addition (→ Kap. 4.4.3) nicht möglich. Ein Grund der gegen eine elektrophile Addition spricht, ist die Delokalisierung der π -Elektronen im Phenyl-Ring. Es existieren keine einzelnen C=C-Doppelbindungen, die leicht angegriffen werden können, da die Elektronen gleichmäßig über den Ring verteilt sind. Durch die hohe Elektronendichte des π -Elektronensystems, kann das Brom-Molekül zwar polarisiert werden, diese Polarisierung reicht aber nicht aus, um eine heterolytische Spaltung des Brom-Moleküls und einen elektrophilen Angriff zu ermöglichen. Um die Reaktion dennoch zu erzwingen, muss die Anziehung zwischen Nukleophil (Phenyl-Ring) und Elektrophil (positiv polarisiertes Brom-Atom) verstärkt werden, indem das Elektrophil noch elektronenärmer wird. Dafür wird ein Katalysator wie beispielsweise das Salz Eisen(III)-bromid benötigt. Dieses bildet sich bei der Reaktion zwischen Eisenpulver mit zugesetztem Brom (V3). Der Katalysator sorgt dafür, dass – ähnlich wie bei der elektrophilen Addition an eine C=C-Doppelbindung – ein Anlagerungskomplex zwischen den drei Molekülen entsteht, dieser wird π -Komplex genannt. Die Anlagerung führt dazu, dass ein **elektrophiler Angriff** durch das jetzt stark positiv polarisierte Brom-Atom möglich ist (B1). Dabei wird das Brom-Molekül heterolytisch gespalten. Es entsteht ein positiv geladenes Carbenium-Kation (σ -Komplex) und ein negativ geladener Tetrabromidoferrat(III)-Komplex.



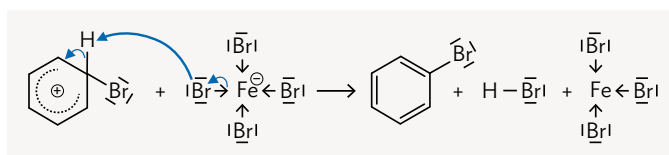
B1 Elektrophiler Angriff

Die Aromatizität geht übergangsweise verloren. Die positive Ladung des σ -Komplexes ist allerdings delokalisiert, was dafür sorgt, dass das Zwischenprodukt energetisch vorteilhafter ist. Man kann mehrere mesomere Grenzstrukturen für das Carbenium-Kation formulieren (B2).



B2 Mesomere Grenzstrukturen des Carbenium-Kations

Das Carbenium-Kation gibt im letzten Schritt der Additionsreaktion ein Proton an das Tetrabromidoferrat(III)-Ion ab, wobei das bindende Elektronenpaar zu einer C=C-Doppelbindung im Ring wird und das aromatische System wiederhergestellt wird (B3). Daher nennt man diesen Schritt auch **Rearomatisierung**.



B3 Rearomatisierung

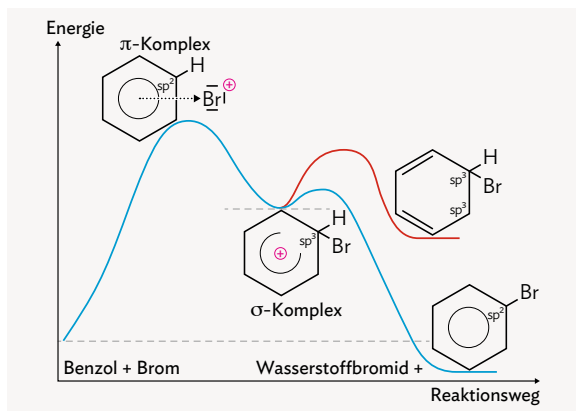
Das Proton verbindet sich mit einem Bromid-Ion, sodass ein Wasserstoffbromid-Molekül entsteht und der Katalysator wieder unverändert aus der Reaktion hervorgeht. Die Bildung von Wasserstoffbromid-Molekülen kann auch durch ein angefeuchtetes Indikatorpapier experimentell nachgewiesen werden (V3).

Der erste Schritt der Reaktion ist ein elektrophiler Angriff am Benzol-Molekül und es findet eine Substitutionsreaktion am aromatischen Ring statt. Daraus ergibt sich für den Reaktionstyp der Name **elektrophile aromatische Substitution S_EAr**.

Nach diesem Reaktionsmechanismus ist es auch möglich, andere Molekülgruppen an einen Benzolring zu substituieren. Es muss lediglich mit anderen Elektrophilen gearbeitet werden.

Energetische Betrachtung

Das entstehende Zwischenprodukt bei einer elektrophilen aromatischen Substitution und einer theoretischen elektrophilen Addition ist identisch. Würde am aromatischen System jedoch eine Additionsreaktion stattfinden, müsste eine der C=C-Doppelbindungen im aromatischen System zerstört werden und somit auch das aromatische π -Elektronensystem. Betrachtet man die Energiediagramme der beiden Reaktionen, sieht man, dass dieser Reaktionsschritt stark endotherm ist (B4), da die Zerstörung des aromatischen Systems energetisch ungünstig ist. Um eine solche Reaktion zu erzwingen, muss Energie aufgewendet werden. Die Reaktionsenthalpie einer Addition von Brom an eine Doppelbin-



B4 Energiediagramm Addition und Substitution

lung liegt bei $\Delta H^0 = -113 \text{ kJ/mol}$. Wird dabei allerdings ein aromatisches System zerstört, muss der Betrag der Mesomerieenergie zusätzlich aufgebracht werden. Es ergibt sich also eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H^0 = -113 \text{ kJ/mol} + 151 \text{ kJ/mol} = 38 \text{ kJ/mol}$, was einer endothermen Reaktion entspricht. Der energetische Vorteil der Substitution gegenüber einer Addition ist hingegen, dass das Produkt wieder mesomeriestabilisiert ist. Damit ist der zweite Reaktionsschritt stark exotherm und die Reaktion verläuft insgesamt exotherm. Bei der Addition hingegen entsteht ein nicht aromatisches Molekül, weshalb dieser Reaktionsschritt deutlich weniger exotherm verläuft und damit die Reaktion insgesamt endotherm ist (Arbeitsblatt ➔ QR 06042-093).



06042-093

KKK-Regel

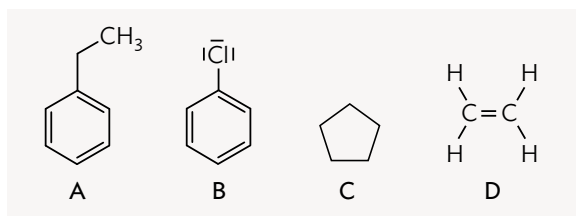
Bei der Reaktion von Toluol mit Brom, in Anwesenheit des Katalysators Eisen(III)-bromid, findet also eine elektrophile Substitution am aromatischen Ring statt. Doch warum wird die Seitenkette nicht bromiert? Eine Reaktion an der Seitenkette kann nicht nach einer elektrophilen Addition stattfinden, da die π -Elektronen des aromatischen Rings viel reaktiver gegenüber einem Elektrophil sind, als die σ -Elektronen der Seitenkette. Um die Seitenkette zu bromieren, ist Strahlung ausreichender Energie zur Bildung eines Radikals nötig (➔ Kap. 4.7.3). Aus diesem Grund ist es wichtig, die Reaktion unter Lichtausschluss durchzuführen, um eine zusätzliche Bromierung der Seitenkette zu vermeiden.

Zusammenfassend gilt also, dass eine Bromierung in Anwesenheit eines Katalysators ohne Lichteinfluss am aromatischen Ring stattfindet. Dieser Zusammenhang wird mithilfe der sogenannten **KKK-Regel** beschrieben. Die drei „K“ stehen dabei für den notwendigen **K**atalysator, **K**älte und **K**ern. Das bedeutet, dass durch die gegebenen Rahmenbedingungen (Kälte und Katalysator) die Substitutionsreaktion am Molekül-Kern stattfinden wird.

Die Bromierung eines aromatischen Systems erfolgt gemäß der KKK-Regel (Katalysator, Kälte, Kern) unter Verwendung eines Katalysators, um den stark endothermen Reaktionsschritt zum energetisch ungünstigen Zwischenprodukt zu ermöglichen. Um eine weitere Reaktion an einer Seitenkette zu verhindern, muss die Reaktion unter Lichtausschluss ablaufen. Es handelt sich dabei um eine elektrophile aromatische Substitution.

AUFGABEN

- A1** Vergleichen Sie die Reaktionen von Benzol, Cyclohexen und Cyclohexan hinsichtlich ihrer zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen.
- A2** Das Reaktionsverhalten von vier Stoffen (**B5**) mit Brom wurde bei verschiedenen Reaktionsbedingungen untersucht (**B6**). Entfärbt sich das Reak-



B5 Moleküle der untersuchten Stoffe

tionsgemisch, läuft die Reaktion ab (+). Bleibt die Färbung bestehen, findet keine Reaktion statt (-). Ordnen Sie die Stoffe den Versuchsbeobachtungen zu, benennen Sie den jeweiligen Reaktionsmechanismus und formulieren Sie diesen.

Reaktion mit	Reaktionsbedingungen		
	Brom	Brom + Eisen abgedunkelt	Brom + UV-Strahlung
?	+	+	+
?	-	+	-
?	-	+	+
?	-	-	+

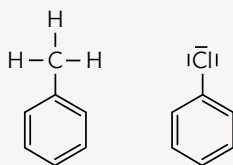
B6 Übersicht der ablaufenden (+) und nicht ablaufenden (-) Reaktionen

4.7.3 Die radikalische Seitenkettensubstitution an Aromaten S_{Ar}

Reaktivität an Aromaten

Bromierte Aromaten sind wichtige Edukte in der chemischen Industrie. Welchen Einfluss hat Licht auf die Bromierung und an welcher Stelle im Molekül findet sie statt?

Vermischt man Toluol mit Bromwasser und bestrahlt es mit UV-Licht (V4), stellt man fest, dass sich das Bromwasser entfärbt. Es findet also eine Reaktion statt. Führt man den gleichen Versuch mit Chlorbenzol durch (V6), wird keine entsprechende Reaktion beobachtet. Die beiden Moleküle (B7) unterscheiden sich nur in ihren Substituenten am Phenyl-Ring. Da bei Chlorbenzol keine Reaktion stattfindet, deutet es darauf hin, dass die Reaktion an der Methyl-Gruppe des Toluol-Moleküls, der Benzyl-Position, und nicht am Phenyl-Ring, der Phenyl-Position, stattfindet. Doch um welche Art der Reaktion handelt es sich hier?



B7 Toluol-Molekül (links) und Chlorbenzol-Molekül (rechts)

Mit Licht zur Radikalbildung

Findet die Bromierung unter Lichteinstrahlung statt, ist eine radikalische Substitution möglich. Wie bereits bei kettenförmigen Kohlenwasserstoffen bekannt, können auch die Seitenketten aromatischer Verbindungen nach der radikalischen Substitution reagieren. Das liegt daran, dass Brom-Moleküle durch Lichtenergie homolytisch gespalten werden können (→ Kap. 4.4.2). Es entstehen also zwei Brom-Radikale (B8). Dabei handelt es sich um die sogenannte **Startreaktion** der radikalischen Substitution. Versucht man also Toluol (Methylbenzol) mit Brom zur Reaktion zu bringen, spielt es eine große Rolle, ob das Reaktionsgefäß mit energiereichem UV-Licht bestrahlt wird oder unter Lichtausschluss steht (V1, V2).

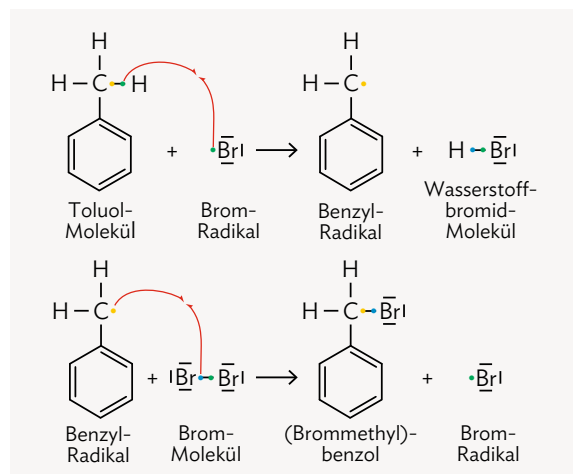


B8 Startreaktion der radikalischen Substitution

Die Reaktion findet nur statt, wenn die Radikalbildung durch Lichtenergie ermöglicht wird.

Radikalische Substitution – Wiederholung

Das Brom-Radikal ist sehr reaktiv und paart sich mit einem weiteren Elektron aus einer Elektronenpaarbindung zwischen einem Kohlenstoff- und einem Wasserstoff-Atom an der Methylgruppe. Dabei wird diese Elektronenpaarbindung homolytisch gespalten und es entsteht ein Bromwasserstoff-Molekül und ein neues Radikal-Molekül, das Benzyl-Radikal. Dieses kann wiederum mit einem Brom-Molekül reagieren. Es entsteht ein bromiertes Molekül, das (Brommethyl)benzol-Molekül, und ein neues Brom-Radikal (B9).

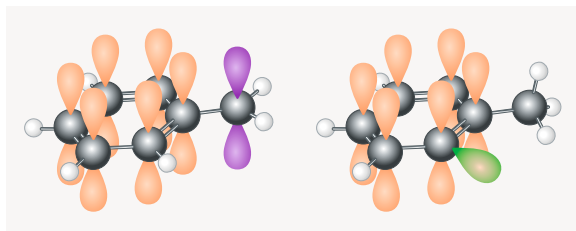


B9 Kettenreaktion der radikalischen Substitution

Stabilität von Radikal-Molekülen

Dass die Seitenkette des Toluol-Moleküls bromiert wird, liegt an der schwächeren C-H-Bindung in der Methyl-Gruppe und der daraus resultierenden Stabilität der entsprechenden Radikal-Moleküle (B10). Wird das Radikal an der Seitenkette gebildet, befindet sich das Radikalelektron im p-Orbital des Kohlenstoff-Atoms der Methyl-Gruppe (B10, lila). Das p-Orbital steht parallel zu den p-Orbitalen des delokalisierten π -Elektronensystems im Phenyl-Ring. Dadurch wird das ungepaarte Elektron durch Mesomerie über den aromatischen Ring delokalisiert. Das erhöht die Stabilität des Radikal-Moleküls und begünstigt damit die Bildung.

Ein Radikal am Phenyl-Ring befände sich als ungepaartes Elektron im sp^2 -Orbital eines Ring-Kohlenstoff-Atoms



B10 Orbitalmodelle Radikal an der Seitenkette (links) und Radikal am Benzolring (rechts)

(**B10**, grün). Da dieses Orbital senkrecht zu den p-Orbitalen des delokalisierten π -Elektronensystems steht, ist keine Überlappung und damit keine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons möglich. Eine weitläufige Delokalisierung begünstigt jedoch die Bildung stabiler Radikale. In diesem Fall wäre das ungepaarte Elektron lokal auf ein Orbital beschränkt und damit das Radikal-Molekül sehr instabil. Dadurch ist die Bildung dieses Radikal-Moleküls sehr unwahrscheinlich.

SSS-Regel

Eine Bromierung unter Lichteinwirkung findet also bevorzugt an der Seitenkette des aromatischen Moleküls statt. Dieser Zusammenhang wird mithilfe der sogenannten **SSS-Regel** beschrieben. Die drei „S“ stehen dabei für **Strahlung**, den Lichteinfluss zur Radikalbildung, **Siedehitze**, die Erwärmung durch die Lichteinstrahlung, und **Seitenkette**, die Position der Bromierung. Diese Gesetzmäßigkeit kann zum Abschätzen des Reaktionsmechanismus aromatischer Verbindungen genutzt werden.

Reaktivität von Alkanen, Alkenen & Aromaten

Obwohl Alkane, Alkene und Aromaten alle Kohlenwasserstoffe sind, zeigen sie ein unterschiedliches Reaktionsverhalten. In **B11** ist eine Übersicht der verschiedenen Reaktionstypen dargestellt.

Stoffgruppe		Reaktionstyp
Alkane		Radikalische Substitution
Alkene		Elektrophile Addition
Aromaten	gesättigte Seitenkette	Radikalische Substitution
	ungesättigte Seitenkette	Elektrophile Addition
	aromatischer Ring	Elektrophile aromatische Substitution

B11 Übersicht der über Reaktionsbedingungen zur Bromierung

Die KKK- und SSS-Regeln beschreiben die Regioselektivität von Substitutionsreaktionen an Aromaten.

KKK	SSS
Kälte + Katalysator	Sonne + Siedehitze
Kern	Seitenkette
elektrophile aromatische Substitution	radikalische Substitution

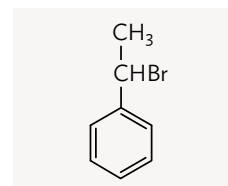
AUFGABEN

- A1** Das Ethylbenzol-Molekül besteht aus einem Phenyl-Ring und einer Ethyl-Gruppe. Die Ethyl-Gruppe soll bromiert werden.
- Nennen Sie die nötigen Reaktionsbedingungen, damit diese Reaktion ablaufen kann.
 - Bei der Reaktion entsteht (1-Bromethyl)benzol (**B12**). Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus.
 - Erklären Sie mithilfe des Orbitalmodells, warum eine Bromierung an dem Kohlenstoff-Atom erfolgt, das direkt am Benzol-Ring gebunden ist und nicht am anderen Kohlenstoff-Atom der Ethyl-Gruppe. Erstellen Sie dazu mithilfe einer chemischen Zeichensoftware eine dreidimensionale Darstellung der entsprechenden Radikal-Moleküle und beziehen Sie diese in Ihre Erklärung ein (Hilfe zum Umgang mit Zeichensoftwares ➔ QR 06042-94).

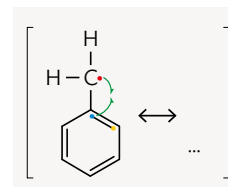


06042-094

- A2** Das Benzyl-Radikal ist mesomeriestabilisiert. Demnach können mesomere Grenzstrukturen formuliert werden. Dazu paart sich das ungepaarte Elektron mit einem der delokalisierten π -Elektronen ($C=C$ -Doppelbindung). Dabei bildet sich ein ungepaartes Elektron am Ring (**B13**). Formulieren Sie die mesomeren Grenzstrukturen des Benzyl-Radikal-Moleküls.



B12 (1-Bromomethyl)benzol-Molekül



B13 Elektronenpfeile zur Bildung der mesomeren Grenzstruktur



4.8 Induktive und mesomere Effekte eA

Das Reaktionsverhalten aromatischer Verbindungen wird durch die Substituenten des aromatischen Rings beeinflusst. Ausschlaggebend sind dafür mesomere und induktive Effekte der Substituenten, die einen aktivierenden oder hemmenden Einfluss auf das mesomeriestabilisierte System ausüben können.

4.8.1 Versuche und Material

V Phenol – ein aromatischer Alkohol



Beim Phenol-Molekül (C_6H_5-OH), auch Hydroxybenzol-Molekül genannt, ist ein Wasserstoff-Atom des Benzol-Moleküls durch eine Hydroxy-Gruppe substituiert. Nach dem Struktur-Eigenschafts-Konzept müsste sich die zusätzliche funktionelle Gruppe auf die Stoffeigenschaften und das Reaktionsverhalten der Moleküle auswirken. Doch wie wirkt sie sich aus?

V1 Versetzen Sie in einem Reagenzglas 2 g Phenol mit 5 mL Wasser. Stellen Sie durch kräftiges, aber vorsichtiges Schütteln eine weißlich trübe Emulsion her.

Tropfen Sie im 1. Schritt vorsichtig Natriumhydroxidlösung ($c(NaOH) = 3 \text{ mol/L}$) und anschließend im 2. Schritt langsam und vorsichtig konzentrierte salzsaure Lösung zu.

AUSWERTUNG

- Zeichnen Sie die Strukturformel eines Phenol-Moleküls.
- Recherchieren Sie in der GESTIS-Stoffdatenbank die hinterlegten Sicherheitshinweise im Umgang mit Phenol.
- Führen Sie den Versuch durch und notieren Sie Ihre Beobachtungen. Gehen Sie dabei insbesondere auf die Trübung ein.
- Begründen Sie anhand der Molekülstruktur die begrenzte Wasserlöslichkeit von Phenol.
- Phenol ist im Unterschied zu Benzol bei Raumtemperatur fest. Erläutern Sie diese Eigenschaft anhand der Molekülstruktur.
- Formulieren Sie für Schritt 1 und Schritt 2 jeweils die Reaktionsgleichung.

ENTSORGUNG G4

V Säurewirkung von Phenol



Alkohole können als Säuren agieren. Wie verhalten sich Phenol, Ethanol und Ethansäure im Vergleich?

V2 Planen Sie einen Versuch, mit dem Sie die Protolysefähigkeit der drei Stoffe in Wasser vergleichen können.

AUSWERTUNG

- Reihen Sie die Stoffe Ethanol, Ethansäure und Phenol nach steigender Protolysefähigkeit.
- Planen Sie einen Versuch, um Ihre Reihung experimentell zu überprüfen.
- Stellen Sie zum Reaktionsverhalten von Ethanol und Ethansäure mit Wasser eine Protolysegleichung auf.
- „Die Mesomerie führt zu einer Energieabsenkung des Carboxylat-Ions im Vergleich zu den

theoretischen Grenzstrukturen mit lokaler Elektronendichte an nur einem der Sauerstoff-Atome.“ Erklären Sie diese Aussage anhand geeigneter Strukturformeln.

- Stellen Sie eine Hypothese auf, welches der sechs im Phenol-Molekül enthaltenen Wasserstoff-Atome an der Protolysereaktion beteiligt ist. Überprüfen Sie Ihre Hypothese, in dem Sie für das Phenol-Molekül mithilfe einer Modellierungssoftware dessen Elektronendichteverteilung digital darstellen.
- Formulieren Sie anhand Ihrer Hypothese eine Reaktionsgleichung für Phenol mit Wasser auf Teilchenebene mit Strukturformeln.

ENTSORGUNG G1, G4, A

M Die Basizität der Amine

Amine sind die Derivate des Ammoniaks, bei dem ein bis drei Wasserstoff-Atome durch Kohlenwasserstoff-Gruppen (z. B. Alkyl- oder Phenyl-Gruppen) ersetzt sind.

M3 Wenn ein elektronegatives Atom in einem Molekül vorhanden ist, beeinflusst es nicht nur die Bindung, zu seinen direkten Nachbarn, sondern auch die Elektronendichte in anderen Teilen des Moleküls. Diese Veränderung kann sich bis zu mehreren Atomen vom elektronegativen Atom erstrecken. Im Fall von den in **B1** abgebildeten Ammoniak-Derivaten ist das Stickstoff-Atom das elektronegative Atom, das auf seine Substituenten einen Elektronenzug ausübt und so zu einer Elektronendichteverchiebung führt. Abhängig von den an das zentrale Stickstoff-Atom gebundenen Substituenten kann somit die Fähigkeit der Protonenaufnahme des nichtbindenden Elektronenpaares beeinflusst werden.

AUSWERTUNG

- Stellen Sie mithilfe einer Modellierungssoftware die Elektronendichteverteilung des Methylamin-Moleküls digital dar.
- Formulieren Sie für eins der in **B1** abgebildeten Moleküle die Reaktionsgleichung mit einem Wasser-Molekül.

Stoff	Strukturformel	Basizität
Dimethylamin		Abnehmend (= Bereitschaft zur Protonenaufnahme sinkt)
Methylamin		
Ammoniak		
Anilin		

B1 Struktur-Eigenschafts-Konzept verschiedener stickstoffhaltiger Verbindungen

- Erklären Sie mithilfe von **M3** die abnehmende Basizität der Moleküle von Dimethylamin zu Ammoniak.
- Formulieren Sie eine Hypothese zur geringen Basizität der Anilin-Moleküle. Beachten Sie dabei vor allem den Einfluss des Phenyl-Ringes.

4.8.2 Acidität von Phenol

Molekülstruktur

Phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$) ist eine organische aromatische Verbindung und strukturell ähnlich zu Benzol. Da ein Wasserstoff-Atom des Benzol-Moleküls durch eine Hydroxy-Gruppe ersetzt ist, besteht das Phenol-Molekül aus einem unpolaren, aromatischen Phenyl-Rest $-\text{C}_6\text{H}_5$ und einer polaren Hydroxy-Gruppe $-\text{OH}$ (B1).

Die systematische Benennung nach den IUPAC-Regeln lautet Benzenol. Die Verbindung wird jedoch fast ausschließlich mit ihrem Trivialnamen Phenol bezeichnet.

INFO

Phenol wurde 1834 vom deutschen Chemiker FRIEDLIEB FERDINAND RUNGE erstmals bei der Destillation von Steinkohleteer isoliert. Da es bei der sog. Leuchtgasgewinnung erhalten wurde, wurde der Name vom griech. *phainein* scheinen abgeleitet.

Eigenschaften und Verwendungen

Reines Phenol ist bei Raumtemperatur und Normaldruck ein weißer Feststoff, der farblose Nadeln bildet und eine Schmelztemperatur von 41°C und eine Siedetemperatur von 182°C aufweist. Die Nadeln oxidieren an der Luft und färben sich rosa (→ Titelbild). Phenol besitzt einen charakteristischen, durchdringenden Geruch, ist giftig und löst sich nur mäßig in Wasser. In wässrigen Lösungen reagieren Phenol-Moleküle schwach sauer und wirken somit ätzend auf Schleimhäute und Haut (B2). Aufgrund seiner antiseptischen, desinfizierenden Wirkung wurde es im 19. Jahrhundert unter der Bezeichnung Karbolsäure zur Behandlung von Wunden verwendet. Heute ist es eine wichtige Grundchemikalie für die Produktion von Farb- und Kunststoffen.

Reaktionsverhalten als aromatische Säure

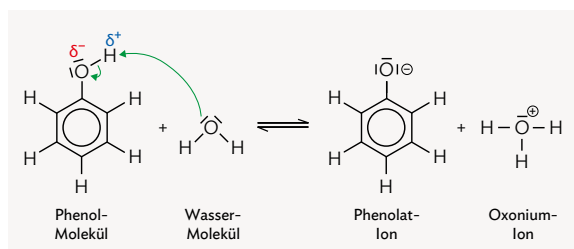
Die Endung -ol im Namen weist auf die Hydroxy-Gruppe als funktionelle Gruppe der Alkohole hin. Im Unterschied zu wässrigen Alkohollösungen reagieren Phenol-Moleküle unter Bildung des Phenolat-Ions schwach sauer (B3). Die **Acidität** von Phenol ist jedoch geringer als



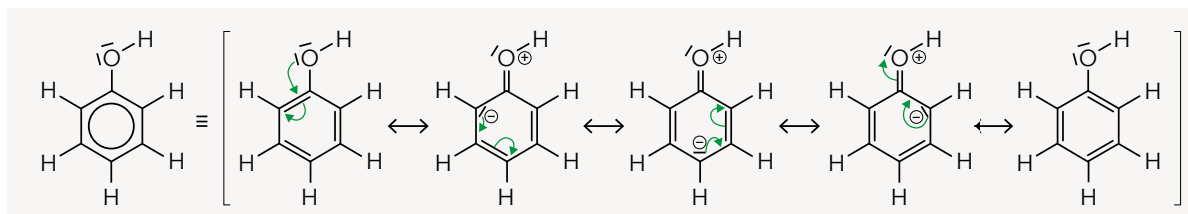
B2 Der Universalindikator zeigt die unterschiedliche Acidität der wässrigen Lösungen von Ethansäure (links), Phenol (zweites von links) und Ethanol (zweites von rechts). Die Wasserprobe (rechts) dient als Blindprobe.

die der Ethansäure (B2). Unter Acidität (lat. *acidus* sauer) versteht man die Fähigkeit eines Teilchens, als Säure zu reagieren, also ein Proton abzuspalten. Ein Phenol-Molekül enthält insgesamt sechs Wasserstoff-Atome. Welches davon ist für die Acidität der Moleküle verantwortlich?

Die Wasserstoff-Atome des Phenyl-Rests sind alle an ein Kohlenstoff-Atom gebunden. Die Bindungen zwischen den Wasserstoff- und Kohlenstoff-Atomen haben jeweils eine Elektronegativitätsdifferenz von 0,4 und sind somit weitgehend unpolar (B3, → Kap. 3.1.3). Das Wasserstoff-Atom der Hydroxy-Gruppe ist an ein Sauerstoff-Atom gebunden. Die Elektronegativitätsdifferenz dieser Bindung beträgt 1,2. Diese **Bindungspolarität** erleichtert die Abspaltung des Protons.



B3 Protolysegleichung auf Teilchenebene



B1 Phenol-Molekül: Strukturformel und mesomere Grenzstrukturen

Ursache für die Acidität: induktive Effekte

Unterschiedliche Elektronegativitäten von Atomen innerhalb eines Moleküls führen zu Elektronenverschiebungen bei den Elektronenpaarbindungen. Diese können sich über eine Bindung, manchmal sogar über mehrere Bindungen hinweg auf andere Atome bzw. Atom-Gruppen auswirken. Die ladungsverändernden Effekte nennt man **induktive Effekte**. „Elektronenziehende“ Atome oder Atomgruppen, die positiv geladen oder polarisiert sind (z. B. geladene Amino-Gruppen) oder eine hohe Elektronegativität besitzen, wie z. B. Hydroxy-Gruppen, haben einen **-I-Effekt**. Das Sauerstoff-Atom bewirkt dadurch, dass die Elektronendichte in seine Richtung verschoben wird und somit die OH-Bindung der Hydroxy-Gruppe stärker polarisiert ist.

Ursache für die Acidität: mesomere Effekte

Die Fähigkeit ein Proton abzugeben ist bei verschiedenen Teilchen unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Acidität wird nicht nur durch die Bindungspolarität, sondern auch durch den restlichen Molekülteil beeinflusst. Dieser Einfluss lässt sich bereits bei den mesomeren Grenzstrukturen des Phenol-Moleküls erkennen (**B1**). Diese verdeutlichen, dass ein nichtbindendes Elektronenpaar des Sauerstoff-Atoms zum delokalisierten Elektronensystem gehört. Gerade die drei mittleren der theoretisch formulierbaren Grenzstrukturen zeigen, dass die Elektronendichte am Sauerstoff-Atom verringert und somit die OH-Bindungspolarität erhöht ist. Dadurch ist die Abspaltung des Protons aus dem Phenol-Molekül erleichtert.

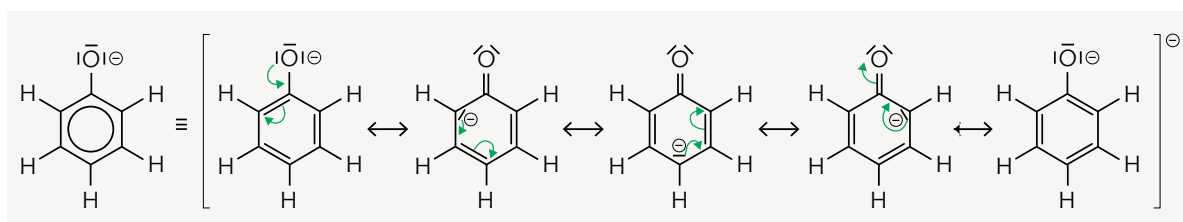
Wird durch Substituenten die Elektronendichte im Phenyl-Ring erhöht (z. B. durch das freie Elektronenpaar der Hydroxy-Gruppe), so spricht man von einem positiven **Mesomerie-Effekt (+M-Effekt)**.

Anhand der Elektronendichteverteilung eines Ethanoat-Ions lässt sich erkennen, dass die negative Ladung über die gesamte funktionelle Gruppe delocalisiert ist (**V2**). Es liegt **Mesomerie** vor. Die Energie des Ethanoat-Ions ist dadurch abgesenkt (**V2**), das Molekül-Ion ist mesomeriestabilisiert.

Auch das Phenolat-Ion ist im Vergleich zu anderen Alkoholat-Ionen mesomeriestabilisiert. Die mesomeren Grenzstrukturen zeigen, dass die negative Ladung nicht ausschließlich am Sauerstoff-Atom lokalisiert ist wie beim Ethanoat-Ion, sondern über den gesamten aromatischen Ring verteilt ist (**B4**).

Die Stabilität der Ionen begünstigt die Reaktion der Moleküle als Säure und trägt somit maßgeblich zur Acidität des Ethansäure- bzw. Phenol-Moleküls bei.

Das Phenol-Molekül enthält eine polare Hydroxy-Gruppe am unpolaren aromatischen Phenyl-Rest. Im Unterschied zu Alkohol-Molekülen reagiert es aufgrund der verstärkten Bindungspolarität in der Hydroxy-Gruppe (-I-Effekt) als schwache Säure. Die Acidität des Phenol-Moleküls ist außerdem durch die Mesomeriestabilisierung des Phenolat-Ions erhöht (+M-Effekt).



B4 Die theoretisch zu formulierenden Grenzstrukturen zeigen die Mesomeriestabilisierung des Phenolat-Ions

AUFGABEN

- A1** Der englische Chirurg JOSEPH LISTER setzte 1865 erstmals nach Operationen „Karbolsäure“, eine zweiprozentige wässrige Lösung von Phenol, als Antiseptikum bei der Wunddesinfektion ein. Beurteilen Sie den Einsatz von Phenol als Desinfektionsmittel.
- A2** Beschreiben Sie den I- und den M-Effekt sowie den Einfluss der beiden Effekte auf die chemischen Eigenschaften von Molekülen in eigenen Worten.
- A3** Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung für Ethanol, Ethansäure und Phenol mit Wasser auf Teilchenebene mit Strukturformeln. Begründen Sie, warum Ethanol im Unterschied zu den anderen beiden Stoffen kaum Acidität hat.
- A4** Erklären Sie, warum elektrophile Substitutionen mit Phenol bevorzugt an den Positionen 2, 4 und 6 des Phenylrestes ablaufen.

4.8.3 Basizität von Anilin

Molekülstruktur

Anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) ist wie Phenol ein Derivat des Benzols. Anstelle der Hydroxy-Gruppe ist an den unpolaren, aromatischen Phenyl-Rest $-\text{C}_6\text{H}_5$ die polare Amino-Gruppe $-\text{NH}_2$ gebunden (**B5**).

Obwohl die systematische Benennung nach den IUPAC-Regeln Benzenamin lautet, ist weiterhin der Name Anilin gebräuchlich.

INFO

Der deutsche Apotheker OTTO PAUL UNVERDOR-BEN entdeckte 1826 bei der Destillation des natürlichen Farbstoffes Indigo eine flüssig ölige Substanz, die er Crystallin nannte. Später erfolgt die Umbenennung in **Anilin**, nach portugiesisch *Anil* Indigo.

Eigenschaften und Verwendungen

Bei Anilin handelt es um eine bei Raumtemperatur flüssige, giftige, ölige Substanz. Anilin weist eine Schmelztemperatur von -6°C und eine Siedetemperatur von 184°C auf und besitzt einen unangenehmen Geruch. Es ist in Wasser nur wenig löslich, die Anilin-Moleküle reagieren in wässrigen Lösungen schwach basisch. Anilin ist eine wichtige Grundchemikalie für die Produktion von Farbstoffen und Kunstfasern, aber auch in der Pharmazie für die Herstellung von Medikamenten wie dem Schmerzmittel Paracetamol.

Reaktionsverhalten als aromatische Base

Im Unterschied zu wässrigen Lösungen organischer Amine oder einer ammoniakalischen Lösung reagieren Anilin-Moleküle nur schwach basisch (**B6**) unter Bildung des Anilinium-Ions (**B7**).

Die **Basizität** ist jedoch geringer als die der organischen Amine (**B6**). Unter Basizität versteht man die Fähigkeit eines Teilchens, als Base zu reagieren, also ein Proton aufzunehmen.

Ähnlich wie bei den Molekülen von Ammoniak und organischen Aminen (**M3**) kann das π -Elektronen der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen des Stickstoff-Atoms ein Pro-



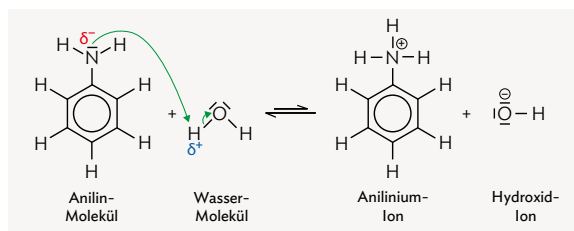
B6 Der Universalindikator zeigt die unterschiedliche Basizität der wässrigen Lösungen von Anilin (links), Ammoniak (mitte) und Methylamin (rechts). Die Wasserabblutung (ganz links) dient als Blindprobe.

ton aufnehmen (**B7**). Die Anlagerung eines Protons an die nichtbindenden Elektronenpaare im aromatischen Phenyl-Rest ist nicht möglich, da das delokalisierte und dadurch mesomeriestabilisierte Elektronensystem zerstört werden würde.

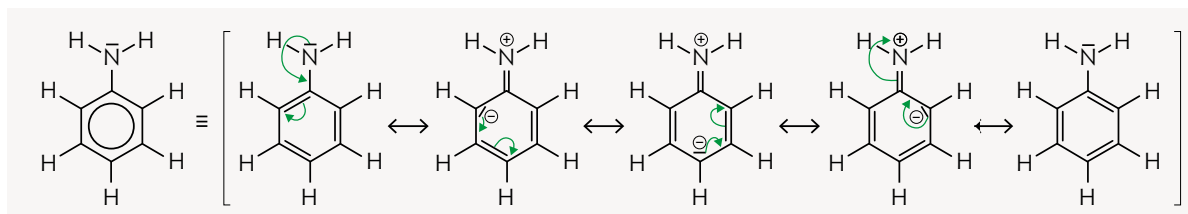
Ursache: mesomere und induktive Effekte

Die Fähigkeit ein Proton aufzunehmen ist bei verschiedenen Teilchen unterschiedlich stark ausgeprägt. Wie beim Phenol muss man zur Beurteilung der basischen Reaktion sowohl die Struktur des Edukts als auch die des Produkts heranziehen.

Die Amino-Gruppe besitzt einen **-I-Effekt (M3)**. Aufgrund der hohen Elektronegativität des Stickstoff-Atoms nimmt durch den „elektronenziehenden“ Effekt die Elek-



B7 Protolysegleichung auf der Teilchenebene



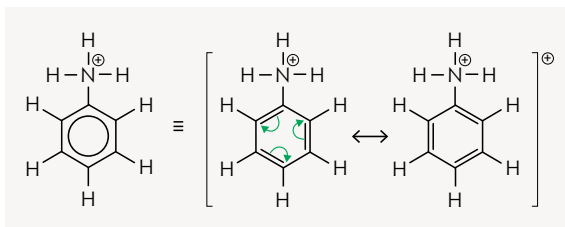
B5 Anilin-Molekül: Strukturformel und mesomere Grenzstrukturen

tronendichte am Stickstoff-Atom zwar zu, trotzdem reagieren die Anilin-Moleküle nur schwach basisch. Ursache dafür sind M-Effekte:

- Für das Anilin-Molekül lassen sich fünf verschiedene Grenzstrukturformeln formulieren (**B5**). Dabei erweitert das nichtbindende Elektronenpaar des Stickstoff-Atoms das delokalisierte Elektronensystem (+M-Effekt der Amino-Gruppe). Es ist an der Mesomerie beteiligt. Somit ist die Anlagerung eines Protons erschwert.
- Das Anilinium-Ion ist weniger stark mesomeriestabilisiert (**B8**). Das Stickstoff-Atom besitzt in diesem Fall kein nichtbindendes Elektronenpaar. Stattdessen liegt eine weitere Bindung zu einem Wasserstoff-Atom vor, das Elektronenpaar ist bindend und lokalisiert. Dadurch kann das delokalisierte Elektronensystem nicht mehr erweitert werden. Die mesomeren Grenzstrukturen zeigen außerdem, dass die positive Ladung ausschließlich am Stickstoff-Atom lokalisiert ist und nicht über den gesamten aromatischen Phenyl-Rest verteilt ist.

Die geringe Stabilisierung der Ladung des Anilinium-Ions durch Mesomerie ist im chemischen Sinne ungünstig. Die Anlagerung des Protons an das Anilin-Molekül ist erschwert. Daraus lässt sich die im Vergleich geringe Basizität des Anilin-Moleküls erklären (**M3**).

Auch Ammoniak-Moleküle reagieren schwach basisch, da keine zusätzlichen Atom-Gruppen die Elektronendichte am Stickstoff-Atom erhöhen. Im Gegensatz dazu bewirken Methyl-Gruppen einen positiven induktiven



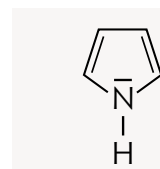
B8 Die theoretisch zu formulierenden Grenzstrukturen zeigen die geringere Mesomeriestabilisierung des Anilinium-Ions

Effekt (+I-Effekt), der die Elektronendichte am Stickstoff-Atom steigert und somit dessen Basizität erhöht. Dieser Effekt wird mit jeder zusätzlichen Methyl-Gruppe verstärkt. Daher zeigt das Dimethylamin-Molekül eine höhere Basizität als das Methylamin-Molekül (**M3**). In allen Fällen spielt der mesomere Effekt keine Rolle, da keine entsprechenden delokalisierten Systeme vorhanden sind.

Das Anilin-Molekül enthält eine polare Amino-Gruppe am unpolaren aromatischen Phenyl-Rest. Im Unterschied zu aliphatischen Amin-Molekülen reagiert Anilin nur als schwache Base, da das nichtbindende Elektronenpaar des Stickstoff-Atoms am delokalisierten Elektronensystem beteiligt ist (+M-Effekt). Die Basizität des Anilin-Moleküls ist außerdem durch die fehlende Mesomeriestabilisierung des Anilium-Ions herabgesetzt.

AUFGABEN

- A1** Begründen Sie, warum Anilin im Vergleich zu Phenol bei Raumtemperatur flüssig ist.
- A2** Im Chemielabor sollen zwei unbeschriftete Flaschen mit den richtigen Etiketten versehen werden. Dabei handelt es sich um Phenol- bzw. Anilininlösung. Es ist jedoch unklar, welche Substanz sich in welcher Flasche befindet.
- Planen Sie einen einfachen Versuch, um die Etiketten sicher zuzuordnen und geben Sie die dazugehörige Beobachtung an.
 - Erklären Sie Ihre Überlegung jeweils anhand einer Reaktionsgleichung.
- A3** Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die Reaktion eines Ammoniak-Moleküls bzw. eines Anilin-Moleküls mit salzsaurer Lösung. Benennen Sie die Produkte.
- A4** Wie Benzol lassen sich auch Anilin und Phenol bromieren. Geben Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktion von 1 mol Anilin mit 1 mol Brom und von 1 mol Phenol mit 3 mol Brom an. Benennen Sie außerdem alle Produkte.
- A5** Erklären Sie, warum elektrophile Substitutionen mit Anilin besonders leicht auch ohne Einsatz eines geeigneten Katalysators verlaufen.
- A6** Die Abbildung **B9** zeigt die Valenzstrichformel von Pyrrol.
- Ergänzen Sie die mesomeren Grenzstrukturen des Pyrrols.
 - Stellen Sie eine Hypothese über die Basizität von Pyrrol im Vergleich zu Ammoniak auf. Begründen Sie ihre Entscheidung kurz, indem Sie die Stabilität der Edukte vergleichen.



B9 Valenzstrichformel des Pyrrol-Moleküls



4.9 Aromaten in Natur und Alltag eA

Aromatische Verbindungen kommen häufig in der Natur vor, z. B. im menschlichen Körper und in vielen Pflanzen. Bekannt sind z. B. Chlorophylle als Blattfarbstoffe, Salicylsäure in der Weidenrinde, Häm im roten Blutfarbstoff oder Vitamin E in Lebensmitteln wie Fischen und Nüssen. Aromatische Verbindungen können aber auch gesundheitsgefährdend sein. Sind Aromaten also Fluch oder Segen?

4.9.1 Versuche und Material

V Benzoate als Konservierungsmittel



Um die Haltbarkeit zu verlängern, werden Lebensmitteln oft Konservierungsmittel zugesetzt, z. B. Benzoesäure unter der Bezeichnung E 210. Wie wirkt E 210 in Lebensmitteln?

V1 Geben Sie 100 mL lauwarmes Wasser in einen Erlenmeyerkolben und lösen Sie darin drei Esslöffel Glucose. Teilen Sie die Lösung in zwei Erlenmeyerkolben auf und fügen Sie jeweils 3 g frische Hefe und 10 Tropfen verdünnte essigsäure Lösung zu. Schwenken Sie beide Erlenmeyerkolben kurz. Geben Sie in einen der beiden Erlenmeyerkolben 0,5 g Natriumbenzoat und rühren Sie kräftig um. Verschließen Sie anschließend beide Gefäße mit je einem Gärröhrchen, gefüllt mit Calciumhydroxidlösung, und stellen Sie sie für 30 – 35 min auf eine maximal 30 °C warme Heizplatte eines Magnetrührers.

AUSWERTUNG

- a) Beschreiben Sie die Beobachtungen der beiden Versuchsansätze von V1.

- b) Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die Reaktionen, die im Erlenmeyerkolben ohne Natriumbenzoat sowie in dessen Gärröhrchen ablaufen.
- c) Im anderen Erlenmeyerkolben reagiert das zugegebene Natriumbenzoat mit der essigsäuren Lösung. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung für die ablaufende Reaktion.
- d) Stellen Sie auf Basis der Beobachtungen eine Hypothese über die Wirkung von Benzoesäure auf.
- e) In Lebensmitteln werden neben der Benzoesäure häufig auch deren Salze, Natriumbenzoat (E 211), Kaliumbenzoat (E 212) oder Calciumbenzoat (E 213) eingesetzt. Stellen Sie eine Hypothese auf, weshalb diese manchmal bevorzugt werden.
- f) Recherchieren Sie andere chemische Konservierungsmittel und alternative Konservierungsverfahren.

ENTSORGUNG A

M Benzol als Benzinbestandteil

M2 Benzin wird heute mit einem Anteil von bis zu 1 % mit Benzol versetzt, um die sogenannte Klopfestigkeit zu erhöhen. Benzin und das darin enthaltene Benzol gelten als Gefahrstoffe. An Tankstellen befinden sich an den Zapfsäulen daher Gefahrstoffkennzeichnungen (B1). Im Normalfall kommt man aber weder mit dem Benzin, noch mit Benzol in Kontakt, da das Benzol im Motor weitgehend verbrannt oder aber im Abgaskatalysator oxidiert wird und so kaum in das Abgas gelangt. Unter bestimmten Umständen kann es aber doch zu Benzol-Emissionen kommen, z. B. direkt nach einem Kaltstart des Motors oder durch Verdunstungsprozesse.

AUSWERTUNG

- Recherchieren Sie, was man unter Klopfestigkeit von Treibstoffen versteht.
- Informieren Sie sich in einer Gefahrstoffdatenbank über die Eigenschaften von Benzol.
- Bewerten Sie den Einsatz von Benzol im Treibstoff unter gesundheitlichen und ökonomischen Aspekten.

BENZIN

gasoline additives mixture, no.2;

CAS-Nr. 86290-81-5 / UN 1203

Gefahr



- H224: Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
 H304: Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
 H315: Verursacht Hautreizungen.
 H336: Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
 H340: Kann genetische Defekte verursachen.
 H350: Kann Krebs verursachen.
 H361: Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.
 H411: Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
 P201: Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
 P210: Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
 P280: Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
 P301+P310: BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
 P403+P233: Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
 P501: Inhalt/Behälter einer geordneten Entsorgung zuführen.

B1 Gefahrstoffkennzeichnung an einer Tankstelle

- Recherchieren Sie, welche anderen Stoffe heute zur Erhöhung der Klopfestigkeit noch verwendet werden.

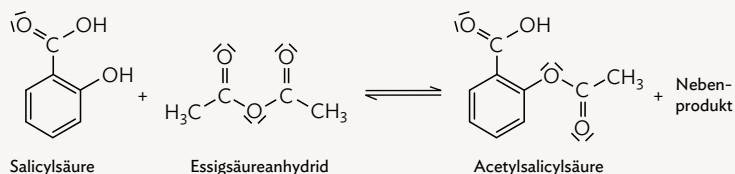
V/M Untersuchung von ASS



Eines der meist verkauften Medikamente gegen Schmerzen und Fieber ist Acetylsalicylsäure ASS. Wie wird ASS hergestellt und welche Eigenschaften weisen deren Moleküle auf?

M3 Im Labor wird ASS aus Salicylsäure und Essigsäureanhydrid statt Essigsäure hergestellt (B2).

V4 Wiegen Sie eine handelsübliche ASS-Tablette und zerreiben Sie diese in einem Mörser. Lösen Sie das Pulver dann in einem Ethanol-Wasser-Gemisch (1:1) in einem Reagenzglas. Lösen Sie in einem weiteren Reagenzglas eine entsprechende Masse an Salicylsäure in dem gleichen Lösemittelgemisch.



B2 Reaktionsgleichung zur Synthese von Acetylsalicylsäure

AUSWERTUNG

- Vergleichen Sie die Molekülstrukturen von Salicylsäure und Acetylsalicylsäure mithilfe von B2. Markieren Sie jeweils das aromatische System.
- Vervollständigen Sie die Reaktionsgleichung der Synthese von ASS in B2 mit der Valenzstrichformel des entstehenden Nebenprodukts und benennen Sie dieses. Geben Sie an, welches Atom im Salicylsäure-Molekül durch eine neue Atom-Gruppe substituiert wird.
- Vergleichen Sie die Löslichkeit von Salicylsäure und Acetylsalicylsäure anhand von V4. Begründen Sie, dass sich ein Ethanol-Wasser-Gemisch besser als Lösemittel eignet als reines Wasser.

ENTSORGUNG G3

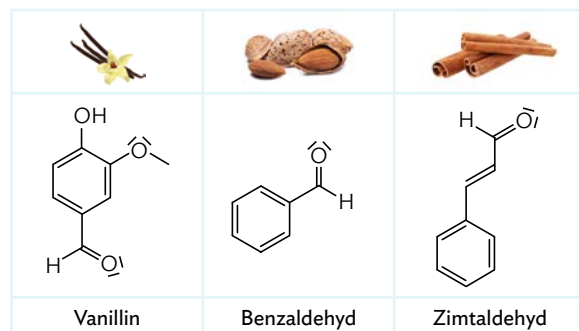
4.9.2 Die Bedeutung aromatischer Verbindungen

Aromaten in der Natur

Eine Vielzahl von Verbindungen, die in der Natur vorkommen oder im Alltag und in der Technik als Medikamente oder Ausgangsstoffe für weitere Synthesen wie z. B. von Kunststoffen eingesetzt werden, enthalten Moleküle mit aromatischen Strukturelementen. Das aromatische System bleibt erhalten, auch wenn diese Verbindungen Reaktionen eingehen.

Holz und Aromastoffe

Pflanzen enthalten oft Stoffe mit aromatischen Strukturen. Die Aromaten bilden eine der wichtigsten Stoffklassen in der Natur. Etwa ein Viertel des organischen Kohlenstoffs ist in Form aromatischer Verbindungen im Gerüststoff des Holzes, dem sogenannten Lignin, gebunden. Alternativ finden sich Aromaten auch in natürlichen Aromastoffen. Dazu zählen unter anderem Vanillin aus der Vanilleschote, Benzaldehyd aus Bittermandelöl oder Zimtaldehyd aus Zimtöl (**B1**). Aufgrund ihres auffälligen Geruchs werden Duftstoffe, deren Moleküle aromatische Strukturen aufweisen, in der Lebensmittel- oder Kosmetikindustrie eingesetzt.



B1 Natürliche Aromastoffe

Farbstoffe

Abgesehen von den Geruchsstoffen kommen viele aromatische Verbindungen in der Natur auch als Farbstoffe vor, z. B. als Chlorophylle in den grünen Blättern von Pflanzen (➔ Kap. 2.6). Deren Moleküle können jedoch auch gezielt synthetisiert und mit Substituenten ausgestattet werden, die Elektronendonator- oder -akzeptoreigenschaften besitzen. Dadurch lässt sich die Farbe schrittweise anpassen, um den gewünschten Farbton zu erzielen. Auch andere Eigenschaften können hierdurch herbeigeführt werden, wie z. B. die Haftung der Farbstoffe an Textilfasern und damit deren licht- und waschechte Färbung.

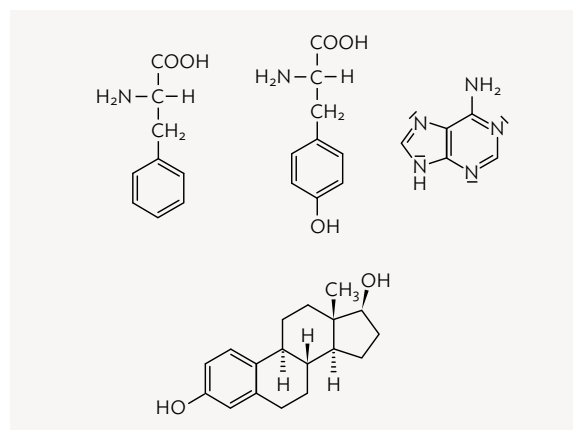
Wirkstoffe mit Einfluss auf den Körper

Weiterhin sind auch natürliche Wirkstoffe bekannt, wie beispielsweise Coffein. Coffeinhaltige Getränke wie Kaffee, Tee, Cola, Mate und Energydrinks stimulieren den Organismus, können aber auch unerwünschte Nebenwirkungen wie Schlafstörungen, Nervosität sowie bei Überdosierung auch Angst und Erregungserscheinungen oder stark beschleunigten Puls und Herzrhythmusstörungen hervorrufen. Neben Coffein ist auch die Salicylsäure aus der Weidenrinde ein bekannter Wirkstoff, als Ausgangsstoff von Acetylsalicylsäure (ASS).

Aromaten im menschlichen Körper

Auch im menschlichen Körper zählen viele wichtige Stoffe zu den Aromaten. Aromatische Strukturen findet man unter anderem in den Molekülen von Proteinen, DNA, RNA und einigen Hormonen. Phenylalanin (**B2**) ist eine aromatische Aminosäure. Sie muss dem Körper durch die Nahrung zugeführt werden und ist u. a. wichtig für die Synthese der Hormone Adrenalin und Noradrenalin. Auch Tyrosin (**B2**) wird im Körper aus Phenylalanin hergestellt.

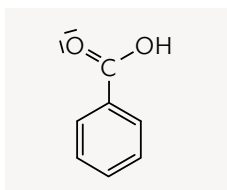
Die in der DNA und RNA neben den Zuckerbausteinen und Phosphat-Resten verbauten fünf organischen Basen Adenin (**B2**), Thymin, Cytosin und Guanin (DNA) sowie Uracil (RNA) werden ebenfalls zu den aromatischen Verbindungen gezählt. Verschiedene Hormone im menschlichen Körper enthalten ebenso aromatische Molekül-Teile: Dies betrifft zum Beispiel verschiedene weibliche Sexualhormone, wie Estradiol (**B2**).



B2 Von links nach rechts, oben: die Aminosäuren Phenylalanin und Tyrosin; DNA-/RNA-Base Adenin; unten: Sexualhormon Estradiol

Chemische Konservierungsmittel

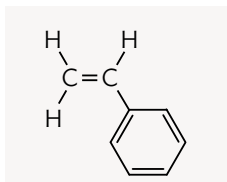
Einsalzen, Einzuckern, Trocknen oder Räuchern waren früher gängige Methoden zur Haltbarmachung von Lebensmitteln. Heute verfügt die Lebensmittelindustrie über Alternativen, die die Struktur und den Geschmack der Lebensmittel weniger stark verändern. Chemische Konservierungsmittel wie Benzoesäure (**B3**, E 210) und ihre Salze, die Benzoate (E 211 – 213), hemmen das Wachstum von Mikroorganismen wie Bakterien und Pilzen und werden deshalb vielen Lebensmitteln zugesetzt (**V1**). Besonders saure Lebensmittel wie Ketchup und Senf oder sauer eingelegte Oliven, Wurst- und Fischprodukte, aber auch manche Getränke, enthalten oft Benzoesäure oder Benzoate als Konservierungsmittel. Nicht zuletzt wird Benzoesäure auch medizinisch, z. B. in Cremes zur Behandlung von Hautpilzen, eingesetzt.



B3 Strukturformel des Benzoesäure-Moleküls

Ausgangskemikalien für Kunststoffe

Styrol ist bei Raumtemperatur eine farblose, süßlich riechende Flüssigkeit. Die Styrol-Moleküle enthalten einen Phenyl-Ring, an den ein Vinyl-Rest gebunden ist (**B4**). Über die C=C-Doppelbindungen des Restes kommt es bei der Herstellung des Kunststoffs Polystyrol (PS) ebenfalls zur Bildung sehr langer Molekülketten, an denen entsprechend der Zahl der reagierenden Moleküle ebenso viele Phenyl-Ringe gebunden sind.



B4 Strukturformel des Styrol-Moleküls



B5 Hausdämmung mit geschäumtem Polystyrol

Styrol und Polystyrol sind nicht in Wasser löslich, wohl aber in organischen Lösemitteln wie Aceton oder Heptan. Aus Polystyrol werden zum Beispiel Joghurtbecher, Schaumstoffschalen für Fertigessen, Fahrradhelme und Modellbauplatten hergestellt. In aufgeschäumter Form wird Polystyrol u. a. verwendet, um die Wärmedämmung von Häusern zu verbessern (**B5**). Es besitzt sehr gute Dämmeigenschaften und eine geringe Dichte. Hochrechnungen sagen für das Jahr 2024 ein Produktionsvolumen von rund 2,7 Millionen Tonnen Polystyrol in Europa voraus. Problematisch ist, dass Polystyrol nicht biologisch abbaubar, das Recycling nur teilweise möglich und der Stoff Styrol gesundheitlich bedenklich ist (→ Kap. 4.9.3).

Aromatische Stoffe finden sich im menschlichen Körper und werden als Wirkstoffe für Medikamente, als Lebensmittelzusatzstoffe oder als Ausgangsstoffe für Kunststoffsynthesen verwendet. Bei vielen dieser Synthesen reagieren nur die an das aromatische System gebundenen Substituenten, während das aromatische System erhalten bleibt.

AUFGABEN

- A1** Zur therapeutischen Verwendung wird oft statt Acetylsalicylsäure das Calcium- oder Magnesium-Salz der Acetylsalicylsäure eingesetzt. Stellen Sie eine begründete Hypothese auf, warum dies so ist.
- A2** Diskutieren Sie den Einsatz von aufgeschäumtem Polystyrol (Styropor) als Dämmmaterial im Bausektor anhand einer Internetrecherche.
- A3** Erklären Sie, warum sich der Stoff Styrol besonders im Fettgewebe anreichert.
- A4** Recherchieren Sie die Valenzstrichformel von Coffein und analysieren Sie, mit welchem Anteil die Ringatome jeweils an der Delokalisierung der Elektronen beteiligt sind.
- A5** Neueste Forschungen zielen darauf ab, alltägliche Kunststoffe biologisch abbaubar zu machen. Recherchieren Sie, welche Ansätze es gibt, Polystyrol biotechnologisch abbaubar zu machen.
- A6** Die Moleküle vieler organischer Farbstoffe enthalten ebenfalls aromatische Strukturelemente. Recherchieren Sie einige Beispiele für diese Farbstoffe und geben Sie Vorkommen und Verwendungsmöglichkeiten an.

4.9.3 Gesundheitliche Wirkungen von Aromaten

Gesundheitliche Aspekte von Benzol

Der Grundbaustein aromatischer Verbindungen ist der Phenyl-Ring. Benzol entsteht unter anderem bei der unvollständigen Verbrennung organischer Materialien, beispielsweise bei Waldbränden oder dem Verbrennen von Tabak. Rauchen erhöht die Benzolaufnahme eines Menschen auf das 5- bis 10-Fache. Da Benzol die Klopfestigkeit von Benzin erhöht und so dessen Verbrennungsqualität verbessert, wurde es diesem lange Zeit bis zu 33 % zugesetzt (M2). Wegen seiner Giftigkeit darf in Deutschland seit 1998 nur noch maximal 1 % Benzol in Benzin enthalten sein. Die Abgase von Benzinmotoren stellen aber trotzdem die größte Emissionsquelle von Benzol in unserem Alltag dar.

INFO

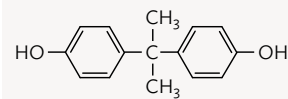
Ein Treibstoff mit hoher **Klopfestigkeit** verbrennt im Ottomotor kontrolliert ohne vorzeitige Selbstentzündungen und ist dadurch motorschonend. Er besitzt eine hohe **Oktanzahl**. Die Oktanzahl gibt an, wie viel Vol.-% zündhemmendes Isooctan sich in einem Gemisch mit dem zündwilligen Stoff Heptan befinden müssen, um die gleiche Klopfestigkeit wie der untersuchte Stoff zu haben. Benzol besitzt eine Oktanzahl von 99.

Benzoldämpfe führen spontan zu Schwindel, Erbrechen und Bewusstseinsstörungen, die bei längerer Einwirkzeit bis zum Tod führen können. Außerdem gehört Benzol zu den sogenannten CMR-Stoffen, die eine besondere Art der Gesundheitsgefährdung mit sich bringen: Dabei steht das **C** für **cancerogen** (krebserzeugend), das **M** für **mutagen** (erbgutverändernd) und das **R** für **reproduktionstoxisch** (schädlich für ungeborene Kinder oder für die Fortpflanzungsfähigkeit). Da Benzol das Knochenmark schädigt, kann es auch Leukämie auslösen. Im Gegensatz zu vielen anderen Stoffen gibt es für CMR-Stoffe keine Konzentration, in der sie ungefährlich sind. Das Risiko einer Schädigung steigt zwar mit zunehmendem Kontakt an, aber auch schon geringe Dosen können, vor allem bei wiederholtem Kontakt, schwere gesundheitliche Folgen haben.

Gesundheitsrisiken durch aromatische Verbindungen

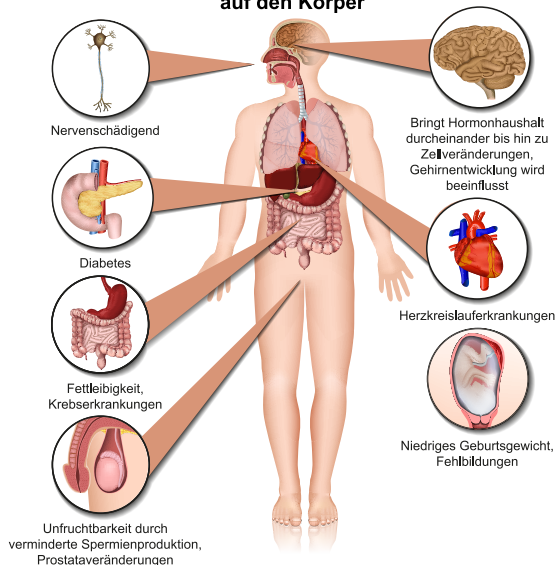
Verschiedene Hormone im menschlichen Körper zählen ebenfalls zu den Aromaten: Dies betrifft z. B. verschiedene weibliche Sexualhormone, wie Estradiol (B3), ein Östrogen. Bei Frauen wird Estradiol hauptsächlich in den Eierstöcken produziert und steuert die Ausbildung der

Geschlechtsmerkmale und den weiblichen Zyklus. Auch bei Männern tritt Estradiol auf: Neben der eher geringen natürlichen Produktion kommt es auch in Fettzellen zusätzlich zur Umwandlung von Testosteron in Estradiol. Viele synthetisch hergestellte Moleküle ähneln in ihrem Aufbau natürlichen Hormonen so weit, dass sie im menschlichen Körper dieselben Reaktionen wie die körpereigenen Hormone bewirken können. Diese hormonähnlichen Stoffe bezeichnet man auch als endokrine Disruptoren, weil sie das Hormonsystem stören und dadurch zahlreiche gesundheitsschädliche Wirkungen auf den Körper haben. Da diese Wirkungen über die Langzeit-Wirkmechanismen nur schwierig nachzuweisen sind, werden entsprechende Verbote oft erst nach jahrelanger intensiver Nutzung ausgesprochen. Ein Beispiel für einen sehr potenten endokrinen Disruptor ist Bisphenol A (B6), abgekürzt BPA. BPA wird zur Kunststoffherstellung genutzt. So findet es sich häufig in Alltagsprodukten und Konservenbeschichtungen. Aus den Verpackungen löst sich der Stoff nachweislich in Lebensmitteln und gelangt durch deren Verzehr in den menschlichen Körper. Dort kann er auf vielfältige Weise Schaden anrichten (B7).



B6 Strukturformel des Bisphenol-A-Moleküls

Negative Auswirkungen von Plastik (Bisphenol A - BPA) auf den Körper



B7 Auswirkungen von Bisphenol A auf den menschlichen Körper

Abgesehen von BPA stehen auch Monomere einiger Kunststoffe in Verdacht, krebserzeugend zu sein. Ein bedeutsames Beispiel ist Styrol. Dieser Stoff ist ein Neurotoxin, d. h. es beeinträchtigt die Erregungsübertragung der Nerven. Styrol wird vom Menschen hauptsächlich über die Atmungsorgane in den Körper aufgenommen und lagert sich v. a. im Fettgewebe, in der Leber, den Nieren und im Gehirn ab. Dabei verursacht es Symptome, wie Kopfschmerzen, Schwindel, Müdigkeit oder Atemwegsreizungen, die abhängig von der Expositionsdauer und -menge unterschiedlich ausgeprägt sein können. Aber nicht nur im menschlichen Körper reichert sich Styrol an, auch in der Natur konnte es bereits in Luft-, Wasser- und Bodenproben nachgewiesen werden. Durch den vermehrten Einsatz von Styrolkunststoffen konnte in den vergangenen Jahrzehnten eine Zunahme der Styrolemission beobachtet werden.

Aromaten in der Medizin

Aromaten haben aber nicht nur gesundheitsschädliche Wirkungen, sondern können auch gezielt als Arzneistoffe eingesetzt werden. Zur Schmerzbekämpfung und zum Senken von Fieber wurde schon von Kelten und Germanen ein Sud aus Weidenrinde verwendet. Der darin enthaltene Wirkstoff Salicylsäure wurde nach der Weide (lat. *salix*) benannt (**B8**). Der unangenehme Geschmack und die häufig auftretenden Nebenwirkungen wie Übelkeit und Magenschleimhautreizungen führten dazu, dass heute nur noch ein Ester der Salicylsäure eingesetzt wird, Acetylsalicylsäure (ASS). Die Synthese von ASS kann als Veresterungsreaktion von Ethansäure mit Salicylsäure durchgeführt werden, wobei die Salicylsäure als

Alkoholkomponente fungiert. Im Labor wird zur Synthese oft Essigsäureanhydrid statt Essigsäure verwendet, wodurch als Nebenprodukt Essigsäure entsteht (**M3**). Der aromatische Molekülteil wirkt sich auch auf die Stoffeigenschaften aus. So sind Salicylsäure und Acetylsalicylsäure schlecht in Wasser löslich, da ihre Moleküle mit dem aromatischen Ringsystem einen relativ großen unpolaren Teil aufweisen. Ethanol-Moleküle besitzen neben der polaren Hydroxy-Gruppe auch einen unpolaren Molekülteil, sodass sich Ethanol deutlich besser als Lösemittel eignet (**V4**).



B8 Salicylsäure-Molekül (links) aus Weidenrinde (rechts)

Viele Aromaten, allen voran Benzol, sind krebserregend. Der größte Teil der Benzolaufnahme in den menschlichen Körper erfolgt über Autoabgase und beim Rauchen. BPA und Styrol werden über Kunststoffverpackungen aufgenommen.

Aromaten können jedoch gezielt als Arzneistoffe zur Schmerz- und Krankheitsbekämpfung eingesetzt werden.

AUFGABEN

- A1** Begründen Sie den deutlichen Rückgang der Benzolbelastung in den letzten Jahrzehnten. Nutzen Sie dazu eine Internetrecherche.
- A2** Recherchieren Sie die Bedeutung des Arbeitsplatzgrenzwertes (AGW) für Gefahrstoffe. Erläutern Sie die Problematik dabei, Arbeitsplatzgrenzwerte für CMR-Stoffe festzulegen.
- A3** „CMR-Stoffe sollten aufgrund ihres Gefährdungspotenzials gänzlich verboten werden.“ Diese Forderungen werden immer wieder von verschiedensten Seiten laut. Beurteilen Sie das vollständige Verbot von Benzol. Gehen Sie dabei multiperspektivisch vor und fällen Sie dann ein abschließendes, persönliches Urteil.
- A4** Recherchieren Sie die Angaben zur maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK) und zur Technischen Richtkonzentration (TRK) von Benzol. Berechnen Sie anhand des recherchierten TRK-Wertes die maximale Anzahl an Benzol-Molekülen, die in einem Liter Atemluft enthalten sein darf.
- A5** Exkurs: Erstellen Sie Steckbriefe zu weiteren aromatischen endokrinen Disruptoren wie z. B. PCB, DDT, PBDE, DEHP und Triclosan (Arbeitsblatt ➡ QR 06042-088).



06042-088

Alles im Blick eA

1 Nukleophile Substitution

Nukleophile Substitutionen laufen an organischen Molekülen ab, die ein positiv polarisiertes bzw. positiv teilgeladenes Kohlenstoff-Atom besitzen. Diese Moleküle enthalten beispielsweise Kohlenstoff-Sauerstoff oder Kohlenstoff-Halogen-Elektronenpaarbindungen. Das entsprechende Kohlenstoff-Atom ist ein Elektronenpaarakzeptor und wird

Elektrophil genannt. Die Substitution erfolgt durch ein Nukleophil, einem Elektronenpaardonator, unter Abspaltung einer **Austrittsgruppe** und Neuknüpfung einer Bindung zum Nukleophil. Das Elektronenpaar der neuen Bindung stammt vom Nukleophil.

2 Benzol – ein Aromat

Benzol ist eine farblose hydrophobe Flüssigkeit mit aromatischem Geruch. Es kommt in fossilen Rohstoffen vor und entsteht bei der unvollständigen Verbrennung organischer Materialien. Benzol ist der wichtigste Vertreter der Stoffgruppe der **Aromaten**. Es wird als wichtige Grundchemikalie zur Synthese aromatischer organischer Verbindungen eingesetzt.

Benzol-Moleküle besitzen die Summenformel C_6H_6 und weisen sechs **delokalisierte Elektronen** auf, die in einer Elektronenwolke über das Molekül verteilt sind. Um Benzol-Moleküle realistisch darzustellen, sind **mesomere Grenzstrukturen** nötig.

3 Aromatizität und Mesomerie

Ob ein monocyclisches Molekül zu den Aromaten zählt, lässt sich mit der **HÜCKEL-Regel** überprüfen:

1. Aromatische Moleküle haben eine cyclische, planare Struktur.
2. Im Molekül gibt es ein durchgehendes System delocalisierter Elektronen, erkennbar am Wechsel von Einfach- und Doppelbindungen.
3. Die Anzahl delocalisierter Elektronen beträgt bei aromatischen Verbindungen immer $4n + 2$ (mit $n = 0, 1, 2$ usw.).

In den Molekülen der Heteroaromaten sind neben Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen andere

Nichtmetall-Atome wie Stickstoff- oder Schwefel-Atome eingebaut.

Verantwortlich für das träge Reaktionsverhalten von Aromaten ist die Delokalisierung der Elektronen in den Molekülen. Dieser Effekt wird **Mesomeriestabilisierung** genannt. Quantitativ lässt sich diese als Mesomerieenergie erfassen, beispielsweise durch Vergleich der Hydrierungsenthalpien von Benzol und einem hypothetischen nichtaromatischen Isomer. Aufgrund ihrer energetischen Stabilisierung reagieren Aromaten in der Regel so, dass das delokalisierte Elektronensystem ihrer Moleküle in den Reaktionsprodukten erhalten bleibt. Dies erklärt die beobachteten Substitutionsreaktionen.

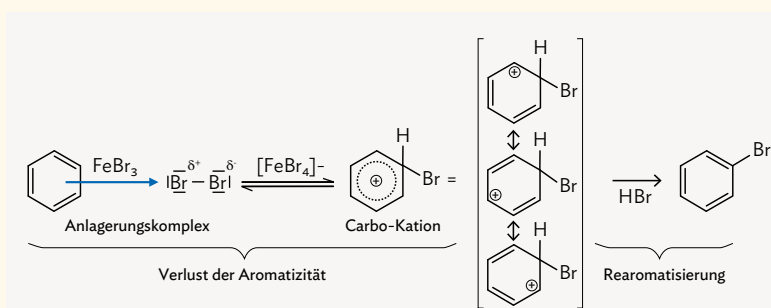
4 Reaktivität von Aromaten

Bei Reaktionen von Aromaten wird das delokalisierte, aromatische Elektronensystem in der Regel nur

vorübergehend gestört. Anschließend wird das

aromatische, mesomeriestabilisierte System wiederhergestellt.

Der charakteristische Reaktionstyp von Aromaten ist eine elektrophile Substitution (S_EAr), bei der ein Wasserstoff-Atom des aromatischen Grundgerüsts durch ein Elektrophil ersetzt wird. Dabei bildet sich zunächst ein Anlagerungskomplex an das Elektronenringsystem des Aromaten. Im nächsten Schritt greift das Elektrophil den Aromaten an. Es bildet



sich ein Carbenium-Ion und die Aromatizität des Ringsystems geht kurzzeitig verloren. Durch Abspaltung eines Protons erfolgt im letzten Schritt die Rearomatisierung.

5 KKK- und SSS-Regel

Die **KKK-** und **SSS-Regeln** beschreiben Regioselektivität von Substitutionsreaktionen an aromatischen Molekülen. Bei **Kälte** unter Anwesenheit eines **Katalysators** kann eine elektrophile aromatische Substitution am aromatischen **Kern** des

Moleküls stattfinden. Durch einen Energieeintrag mittels **Siedehitze** oder **Strahlung**, wird eine radikalische Substitution an der **Seitenkette** eines aromatischen Moleküls ermöglicht.

6 Induktive und mesomere Effekte

Induktive und mesomere Effekte sind Konzepte in der organischen Chemie, mit denen sich molekulares Verhalten und stoffliche Eigenschaften wie z. B. Acidität voraussagen lassen. **Induktive Effekte** entstehen durch **Elektronenverschiebungen** aufgrund von Elektronegativitätsunterschieden zwischen Atomen. Diese können sich über mehrere Bindungen hinweg erstrecken. Elektronenziehende

Gruppen haben einen positiven (+), elektronenrückende einen negativen (-) **I-Effekt**. **Mesomere Effekte** beziehen sich auf die **Delokalisierung** und die mesomeren Grenzstrukturen von Molekülen. Substituenten, die eine höhere Elektronendichte in das Molekül einbringen, haben einen positiven (+) **M-Effekt**, elektronenziehende Substituenten einen negativen (-).

7 Aromaten in Natur und Alltag

Da Benzol krebserregend ist, gehört es zu den CMR-Stoffen. Jedoch finden sich aromatische Verbindungen im menschlichen Körper z. B. in Proteinen, in DNA und RNA sowie in manchen Hormonen zu finden. Viele synthetisch hergestellte Moleküle, z. B. Bisphenol A, ähneln in ihrem Aufbau natürlichen Hormonen so weit, dass sie dieselben Reaktionen bewirken und das Hormonsystem stören

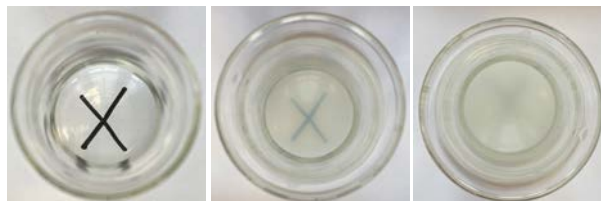
können. Der Konservierungsstoff Benzoesäure (E 210) zählt ebenfalls zu den aromatischen Verbindungen, ebenso wie Acetylsalicylsäure (ASS), ein schmerzstillendes und fiebersenkendes Medikament. Auch Kunststoffe wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET) und Polystyrol (PS) werden aus aromatischen Verbindungen hergestellt

Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit

V1 Einfluss der Temperatur



Säuert man eine Thiosulfatlösung an, so entsteht elementarer Schwefel, der das Reaktionsgemisch trübt, sowie Schwefeldioxid und Wasser. Anhand der Trübung lässt sich der Fortschritt der Reaktion gut beobachten (B1). Welchen Einfluss hat die Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit?



B1 Reaktion einer Thiosulfatlösung mit einer sauren Lösung

Stellen Sie eine Hypothese zur Eingangsfrage auf und planen Sie Experimente zur Überprüfung. Führen Sie die Experimente nach Rücksprache mit Ihrer Lehrkraft durch. Es stehen Ihnen hierfür folgende Materialien und Chemikalien zur Verfügung:

- 400-mL-Bechergläser
- 100-mL-Weithals-Erlenmeyerkolben
- Tuch
- weißes Blatt
- dunkler Filzstift
- 5-mL-Spritze
- Stoppuhr
- Thermometer
- Wasser
- Eis
- Natriumthiosulfatlösung ($c = 0,05 \text{ mol/L}$)
- salzsaure Lösung ($c = 2 \text{ mol/L}$)
- destilliertes Wasser
- Heizrührer

Hinweis: Eine Hilfestellung zur Herstellung einer Natriumthiosulfatlösung finden Sie unter ➡ QR 06042-098



06042-098

ENTSORGUNG G2

V2 Einfluss der Konzentration



Wie beeinflusst die Konzentration der Reaktanden die Reaktion einer Thiosulfatlösung mit einer sauren Lösung (V1 B1)?

Stellen Sie eine Hypothese zur Eingangsfrage auf und planen Sie Experimente zur Überprüfung. Führen Sie die Experimente nach Rücksprache mit Ihrer Lehrkraft durch. Es stehen Ihnen hierfür folgende Materialien und Chemikalien zur Verfügung:

- 100-mL-Weithals-Erlenmeyerkolben
- weißes Blatt
- dunkler Filzstift
- 5-mL-Spritze
- Stoppuhr
- Natriumthiosulfatlösungen ($c = 0,25 \text{ mol/L}$, $c = 0,2 \text{ mol/L}$, $c = 0,15 \text{ mol/L}$, $c = 0,1 \text{ mol/L}$ und $c = 0,05 \text{ mol/L}$)
- salzsaure Lösung ($c = 2 \text{ mol/L}$)

Hinweis: Eine Hilfestellung zur Herstellung einer Verdünnungsreihe einer Natriumthiosulfatlösung finden Sie unter ➡ QR 06042-099



06042-099

ENTSORGUNG G2

V3 Einfluss des Zerteilungsgrads



Für feste Edukte lässt sich keine Konzentration angeben. Kann man bei einer Reaktion mit einem Feststoff dennoch die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen?

Stellen Sie eine Hypothese zur Eingangsfrage auf und planen Sie Experimente zur Überprüfung. Führen Sie die Experimente nach Rücksprache mit Ihrer Lehrkraft durch. Es stehen Ihnen hierfür folgende Materialien und Chemikalien zur Verfügung:

- Waage
- dreigeteilte Petrischale oder drei kleine Petrischalen
- 5-mL-Spritze
- Kalk (Stück, gekörnt und pulverförmig)
- essigsäure Lösung ($c = 1 \text{ mol/L}$)

ENTSORGUNG G1

AUSWERTUNG

1. Notieren Sie Ihre Messwerte zu **V1** und **V2** tabellarisch. Ergänzen Sie die Tabellen um den Kehrwert der Reaktionszeit ($1/t_R = t_R^{-1}$).
2. Der Kehrwert der Reaktionszeit ist ein geeignetes Maß zur Beschreibung der (mittleren) Reaktionsgeschwindigkeit. Erläutern Sie diesen Zusammenhang und leiten Sie ihn auch mathematisch her.
3. Tragen Sie für **V1** den Kehrwert der Reaktionszeit (t_R^{-1}) grafisch gegen die Temperatur (T in $^{\circ}\text{C}$) auf und beschreiben Sie den Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit.
4. Tragen Sie für **V2** den Kehrwert der Reaktionszeit (t_R^{-1}) grafisch gegen die Thiosulfatkonzentration auf und beschreiben Sie den Zusammenhang zwischen Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit.
5. Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen bei **V3**.
6. Durch die Zerteilung des Kalks wird die Oberfläche, an der die Reaktion stattfinden kann, vergrößert. Erklären Sie Ihre Beobachtungen bei **V3** mit Bezug zur Stoßtheorie.
7. Nennen Sie mögliche Fehlerquellen bei der Durchführung Ihrer Versuche, die zu fehlerhaften Ergebnissen führen können.

5.3.7 Berechnungen mit dem Massenwirkungsgesetz durchführen

Hinweis: Wenn K_c einheitenlos ist, kann anstelle der Konzentration c die Stoffmenge n verwendet werden. Im Beispiel des Iod-Wasserstoff/Wasserstoffiodid-Gleichgewichtes ist K_c einheitenlos.

VORGEHEN

1. Formulieren Sie die Reaktionsgleichung.
2. Ermitteln Sie die Anfangsstoffmengen n_0 aller Stoffe. Gegebenenfalls ist es notwendig, n_0 mithilfe einer stöchiometrischen Grundgleichung zu berechnen.
3. Notieren Sie die Gleichgewichtsstoffmengen n_{GG} . Beachten Sie, dass die Edukte verbraucht und Produkte gebildet werden, wodurch gilt: $n_{GG}(\text{Edukt}) < n_0(\text{Edukt})$ und $n_{GG}(\text{Produkt}) > n_0(\text{Produkt})$. Der Stoffumsatz x wird also von $n_0(\text{Edukt})$ **subtrahiert** und zu $n_0(\text{Produkt})$ **addiert**. Die Stöchiometriefaktoren aus der Reaktionsgleichung gelten als Faktor für den Stoffumsatz x .
4. Stellen Sie die Formel zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_c bzw. des Massenwirkungsquotienten Q auf. Verwenden Sie die Stöchiometriefaktoren aus der Reaktionsgleichung als Exponenten von c_{GG} bzw. von c . Denken Sie daran, die korrekte Einheit von K_c bzw. von Q anzugeben.

A) Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_c

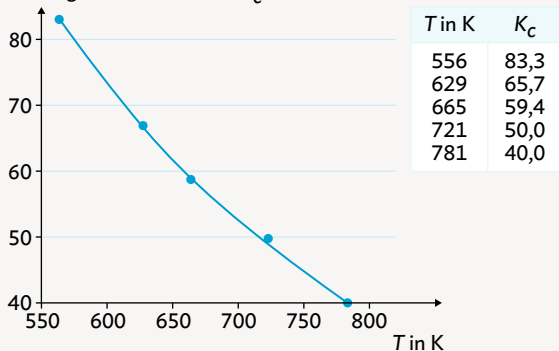
In einem geschlossenen 25-L-Behälter werden 3,05 mol Iod und 7,75 mol Wasserstoff erhitzt. Das Experiment ergab, dass nach Einstellung des Gleichgewichts 5,86 mol Wasserstoffiodid vorlagen. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_c . Ermitteln Sie anschließend die Temperatur, bei der die Reaktion geführt wurde (**B1**).

Erklärung: ① Der Stoffumsatz x wird aus $n_{GG}(\text{HI})$ berechnet. Zu Beginn der Reaktion liegen 0 mol Wasserstoffiodid vor, nach Einstellung des Gleichgewichts 5,86 mol. Der Koeffizient von Wasserstoffiodid ist laut Reaktionsgleichung 2, weshalb der Stoffumsatz x von HI mit dem Faktor 2 multipliziert werden muss. Die Addition von $2x$ mit 0 mol muss also 5,86 mol ergeben. Durch Umformen der mathematischen Gleichung kann der Stoffumsatz x berechnet werden.

② Mithilfe des in ① berechneten Stoffumsatzes x werden $n_{GG}(\text{H}_2)$ und $n_{GG}(\text{I}_2)$ berechnet.

Antwort: Die Gleichgewichtskonstante K_c beträgt ungefähr 59. In **B1** kann für diese Gleichgewichtskonstante eine Temperatur von etwa 665 K abgelesen werden.

Gleichgewichtskonstante K_c



B1 Das Iod-Wasserstoff/Wasserstoffiodid-Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur

1.	H_2	+	I_2	$\rightleftharpoons$	2 HI
2. n_0	7,75 mol		3,05 mol		0 mol
3. n_{GG}	$(7,75 - x) \text{ mol}$ ② 7,75 mol - 2,93 mol = 4,82 mol		$(3,05 - x) \text{ mol}$ ② 3,05 mol - 2,93 mol = 0,12 mol		5,86 mol = $(0 + 2x) \text{ mol}$ ① $x = 2,93 \text{ mol}$
4. K_c	$K_c = \frac{n_{GG}^2(\text{HI})}{n_{GG}(\text{H}_2) \cdot n_{GG}(\text{I}_2)} = \frac{(5,86 \text{ mol})^2}{4,82 \text{ mol} \cdot 0,12 \text{ mol}} \approx 59,37$ In diesem Term wird deutlich, dass sich die Einheiten kürzen. Deshalb können einheitslosen K_c mit der Stoffmenge berechnet werden.				

B) Berechnung der Gleichgewichtsstoffmenge n_{GG}

Bei $T = 781 \text{ K}$ gilt für die Bildung von Wasserstoffiodid aus den Elementen die Gleichgewichtskonstante $K_c = 40$ (**B1**). In einem Behälter mit einem Volumen von 1 L wirken bei dieser Temperatur 1 mol Ioddampf und 1 mol Wasserstoff aufeinander ein.

Berechnen Sie die Stoffmengen aller Stoffe im Gleichgewicht. Berechnen Sie anschließend die prozentuale Ausbeute η an Wasserstoffiodid.

Um die Ausbeute an Wasserstoffiodid zu bestimmen, ermitteln Sie das Verhältnis von tatsächlich gebildeter Produktkonzentration zur theoretisch möglichen Produktkonzentration bei angenommener vollständiger Umsetzung des Edukts und unter Berücksichtigung der Stöchiometrieverhältnisse.

$$\eta(\text{HI}) \approx \frac{1,52 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = 0,76 \triangleq 76 \%$$

Antwort: Es entstehen ca. 1,52 mol an Wasserstoffiodid. Das entspricht einer Ausbeute von 76%.

1. n	H ₂	+	I ₂	⇌	2 HI
2. c ₀	1 mol		1 mol		0 mol
3. n _{GG}	(1 - x) mol		(1 - x) mol		(0 + 2 · x) mol
4. K _{cw}	$K_c = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)} = \frac{(2x)^2}{(1-x) \cdot (1-x)} = \frac{4x^2}{x^2 - 2x + 1} = 40$ Stellen Sie die Gleichung durch Multiplikation mit dem Nenner so um, dass eine quadratische Gleichung der Form $ax^2 + bx + c = 0$ entsteht. $40 = \frac{4x^2}{x^2 - 2x + 1} \quad \cdot (x^2 - 2x + 1)$ $40x^2 - 80x + 40 = 4x^2 \quad - 4x^2$ $36x^2 - 80x + 40 = 0$ Lösen Sie die quadratische Gleichung nach x auf: $x_{1/2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-(-80) \pm \sqrt{(-80)^2 - 4 \cdot 36 \cdot 40}}{2 \cdot 36}$ $x_1 \approx 1,46 \rightarrow$ entfällt, da dieser Wert größer ist als c_0 $x_2 \approx 0,76$ $n_{\text{GG}}(\text{H}_2) = c_{\text{GG}}(\text{I}_2) = (1 - x) \text{ mol} \approx (1 - 0,76) \text{ mol} \approx 0,24 \text{ mol}$ $n_{\text{GG}}(\text{HI}) = 2 \cdot x \text{ mol} \approx (2 \cdot 0,76) \text{ mol} \approx 1,52 \text{ mol}$				

C) Überprüfung der Gleichgewichtslage

In einem 2-L-Gefäß werden 4 mol Sauerstoff mit 6 mol Wasserstoff in einem geschlossenen System zur Reaktion gebracht. Im untersuchten Zustand liegen 4 mol Wasser vor. Die Gleichgewichtskonstante beträgt $K_c = 5,9 \cdot 10^{67} \frac{\text{L}}{\text{mol}}$. Da K_c eine Einheit hat, muss mit der Konzentration gerechnet werden.

Überprüfen Sie rechnerisch, ob der Gleichgewichtszustand bereits erreicht wurde.

Erklärung: ① Der Stoffumsatz x wird aus $c(\text{H}_2\text{O})$ berech-

net. Der Stöchiometriefaktor von Wasser ist laut Reaktionsgleichung 2, weshalb der Stoffumsatz x von H₂O mit dem Faktor 2 multipliziert werden muss.

② Mithilfe des Stoffumsatzes x werden $c(\text{H}_2)$ mit dem Stöchiometriefaktor 2 und $c(\text{O}_2)$ berechnet.

Antwort: Der Massenwirkungsquotient Q ist mit $4 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$ deutlich kleiner als die Gleichgewichtskonstante $K_c = 5,9 \cdot 10^{67} \frac{\text{L}}{\text{mol}}$. Die Gleichgewichtslage ist demnach noch nicht erreicht.

1.	2 H ₂	+	O ₂	⇌	2 H ₂ O
2. n ₀	6 mol		4 mol		0 mol
3. c ₀	$6 \frac{\text{mol}}{2\text{L}} = 3 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$		$4 \frac{\text{mol}}{2\text{L}} = 2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$		$0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
4. c _{GG}	$(3 - 2x) \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ $\textcircled{2}$ $3 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ $= 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$		$(2 - x) \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ $\textcircled{2}$ $2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ $= 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$		$4 \frac{\text{mol}}{2\text{L}} =$ $2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = (0 + 2x) \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ $\textcircled{1}$ $x = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
5. Q	$Q = \frac{c^2(\text{H}_2\text{O})}{c^2(\text{H}_2) \cdot c(\text{O}_2)} = \frac{(2 \frac{\text{mol}}{\text{L}})^2}{(1 \frac{\text{mol}}{\text{L}})^2 \cdot (1 \frac{\text{mol}}{\text{L}})} \approx 4 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$				

E D) Nicht gasförmige Reaktionspartner

Wenn einer der Reaktionspartner ein Feststoff oder eine Flüssigkeit ist, bleibt dessen Konzentration im Gleichgewicht konstant und kann bei der Aufstellung des Massenwirkungsgesetzes (MWG) vernachlässigt werden.

AUFGABEN

A1 In ein 1-L-Reaktionsgefäß werden je $4,5 \cdot 10^{-2}$ mol Wasserstoff (g) und Iod (g) gegeben.

- Berechnen Sie die Gleichgewichtskonstante K_c , wenn im Zustand des chemischen Gleichgewichtes nur noch je $\frac{1}{5}$ der Ausgangsstoffe vorliegen.
- Schätzen Sie ungefähr die Temperatur ab, bei der die Reaktion durchgeführt wurde (**B1**). Geben Sie die Gleichgewichtskonstante K_c für den Zerfall von Wasserstoffiodid bei dieser Temperatur an.

A2 PCl_5 sublimiert bei 162 °C und zersetzt sich dabei teilweise in PCl_3 und Cl_2 :
 $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
 K_c beträgt bei dieser Temperatur 0,8 mol/L. Berechnen Sie die Konzentrationen aller Stoffe im chemischen Gleichgewicht, wenn man eine

Mischung aus 0,1 mol PCl_5 , 0,05 mol PCl_3 und 0,03 mol Cl_2 in einem 1-L-Reaktionsgefäß in einem geschlossenen System umsetzt.

A3 Phosgen zerfällt nach folgender Reaktion:
 $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$, $K_c(100^\circ\text{C}) = 2,19 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$, $\Delta_r H_m^\circ = +108,6 \text{ kJ/mol}$.
 Überprüfen Sie rechnerisch, ob folgende geschlossene Systeme im Gleichgewichtszustand sind. Geben Sie jeweils an, ob eine Temperaturerhöhung oder Temperaturniedrigung die Gleichgewichtseinstellung begünstigen würde.

	$c(\text{COCl}_2)$ in $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$c(\text{CO})$ in $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$c(\text{Cl}_2)$ in $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$
A	$2,19 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$
B	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$3,31 \cdot 10^{-6}$	$3,31 \cdot 10^{-6}$
C	$8,75 \cdot 10^{-2}$	$4,50 \cdot 10^{-7}$	$5,73 \cdot 10^{-6}$

5.5.5 Phosphatfällung in der Kläranlage

Reinigung von Abwasser in der Kläranlage

Rund neun Billionen Liter Abwasser fallen jährlich in ganz Deutschland an. Davon können 44 % auf Regenwasser zurückgeführt werden. Die restlichen 56 % sind sogenanntes Schmutzwasser, das Abwasser aus privaten Haushalten, Gewerben und der Industrie. Über das 515.000 km lange Kanalnetz, wird die Menge an Wasser zu den **Kläranlagen** geleitet (**B1**). Dort wird es aufbereitet und gereinigt, sodass es wiederverwendet werden kann.



B1 Luftbild einer Kläranlage

Um möglichst viele der Verunreinigungen aus dem Wasser zu entfernen, werden drei grundlegende Reinigungsstufen durchlaufen (**B2**):

In der ersten Stufe findet die mechanische Reinigung zur Beseitigung von festen Fremdkörpern im Wasser statt. Dabei erfolgt die Entfernung dieser Stoffe von groß nach klein. Die sogenannten Grobstoffe wie z. B. Äste, tote Tiere oder Fäkalien, aber auch Abfälle wie Hygieneartikel oder Verpackungsmaterialien, werden durch Siebe oder Rechen zurückgehalten. Im Anschluss folgen ein oder

mehrere Absetzbecken. In diesen werden Stoffe wie Steine, Sand oder Glassplitter, die dichter sind als Wasser, zum Sedimentieren gebracht. Weitere Schwebstoffe werden in Vorklärbecken durch eine sehr langsame Fließgeschwindigkeit aus dem Wasser entnommen. Der dabei entstehende Vorklärschlamm gelangt zur Nachbehandlung z. B. in den Faulturm. Von dort aus kann der Schlamm zur Energiegewinnung in Biogasanlagen oder als Dünger verwendet werden.

Durch die mechanische Reinigung werden ungefähr 30 % der Schmutzstoffe entfernt.

In der zweiten Reinigungsstufe folgt die biologische Aufarbeitung. Im sogenannten Belebungsbecken befindet sich der Belebtschlamm, der aus zahlreichen Mikroorganismen besteht. Diese ernähren sich von den gelösten organischen Molekülen. Dazu zählen z. B. Alkohole, außerdem kann es sich dabei auch um Medikamentenreste wie z. B. ASS (→ Kap. 4.9.3) handeln. Durch die metabolischen Vorgänge der Mikroorganismen werden diese Produkte aus dem Wasser entfernt.

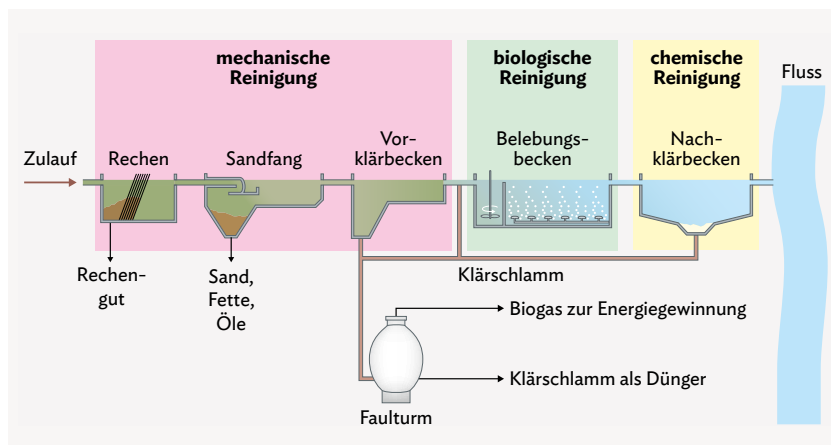
INFO

Aerobe Verfahren sind Prozesse, bei denen Sauerstoff aus der Luft eine zentrale Rolle spielt. Im Gegensatz dazu stehen **anaerobe** Verfahren, die unter Ausschluss von Sauerstoff ablaufen.

Unter aeroben Bedingungen (Sauerstoffverbrauch) verdauen Mikroorganismen die organischen Verunreinigungen. Als Stoffwechselprodukte bleiben am Ende nur noch anorganische Bestandteile wie Kohlenstoffdioxid, Nitrate, Phosphate und Sulfate übrig. Diese Stoffe bilden die restlichen 10 % an Verunreinigungen, die nach diesem Prozess noch im Wasser enthalten sind.

Im letzten Schritt, der chemischen Reinigung, durchläuft

das Wasser das Nachklärbecken, in dem die anorganischen Verunreinigungen wie z. B. Phosphate entfernt werden. Dies erfolgt hauptsächlich chemisch durch **Phosphatfällung** und der Entfernung schwerlöslicher Verbindungen. Nach den zahlreichen Aufarbeitungsschritten ist das eintigige Abwasser wieder rein genug, um wieder ohne negative Auswirkungen auf die Umwelt in Gewässer zurückgeleitet zu werden.



B2 Schaubild zu den drei Reinigungsstufen in einer Kläranlage

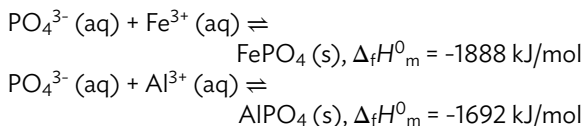
Die Phosphatfällung

Durch eine Nährstoffanreicherung im Wasser in Form von Phosphor-Verbindungen wird der Prozess der Eutrophierung vorangetrieben. Deshalb ist die Phosphatentfernung oder Phosphateliminierung aus dem Abwasser notwendig zur Aufrechterhaltung einer guten Wasserqualität. Abhängig von der Art des Gewässers, in das das geklärte Wasser abgeleitet wird, ist ein gesetzlicher Grenzwert von 0,5 – 5 mg Phosphor-Verbindungen pro Liter Abwasser festgelegt.

INFO

Unter **Eutrophierung** versteht man ein Überangebot von Nährstoffen in Gewässern, das häufig durch den Eintrag von phosphathaltigem Dünger entsteht. Dies führt zu einem übermäßigen Wachstum von Pflanzen und Mikroorganismen. Nach deren Absterben sinken sie zu Boden. Der Abbau dieses Sediments verbraucht Sauerstoff, der die Gesamtkonzentration an Sauerstoff im Gewässer absinken lässt und zum Absterben weiterer Organismen führt. Der Prozess beschleunigt sich selbst.

Die Phosphatfällung ist eine chemische Methode, bei der gelöste Phosphate durch Flockungs- oder Fällungsmittel zu schwerlöslichen Phosphaten umgewandelt werden (→ Kap. 2.3). Diese sinken zu Boden und lassen sich somit aus dem Wasser entfernen. Bei den Fällungsmitteln handelt es sich meist um Eisen(III)- oder Aluminiumsalze:



Mit dieser Methode können bis zu 94 % der Phosphor-Verbindungen aus Abwasser entfernt werden.

Um eine Ausfällung der Phosphate zu erreichen, müssen sich die hydratisierten Ionen wieder zu einem Ionengitter zusammenlagern. Wie gut die Fällungsreaktion funktioniert, ist abhängig von der Löslichkeit des Feststoffes (→ Kap. 5.6.2) und den Reaktionsbedingungen. Ist das Abwasser gesättigt und es entsteht ein Niederschlag der ausgefällten Phosphate, besteht ein dynamisches Gleichgewicht (→ Kap. 5.6). Die Fällung ist reversibel. Nur Änderungen der Konzentrationen oder der Temperatur bewirken hier eine Neueinstellung des Gleichgewichts nach dem Prinzip von LE CHATELIER (→ Kap. 5.4). Da der Fällungsvorgang exotherm ist, eignen sich niedrige Temperaturen, um die Phosphate aus dem Klärwasser zu entfernen, da in diesem Fall die exotherme Reaktion begünstigt abläuft und das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben ist. Weiterhin kann das Gleichgewicht durch Abschöpfen des Niederschlags, sowie ei-

ner höheren Zugabe an Fällungsmitteln, auf die Produktseite verschoben werden. Durch Abschöpfen des Niederschlags wird die Konzentration der ausgefällten Phosphate erniedrigt, wodurch die Reaktion begünstigt abläuft, die den Stoff mit verminderter Konzentration entstehen lässt. Durch Zugabe von mehr Fällungsmitteln wird die Konzentration der Edukte erhöht, wodurch die Reaktion begünstigt abläuft, die den Stoff mit erhöhter Konzentration verbraucht. Auch das Verdunsten von Wasser führt zu höheren Ionenkonzentrationen in der Lösung und damit zur Verschiebung des Gleichgewichts auf die Produktseite. In beiden Fällen kommt es zur Fällung von Phosphatsalzen aus der Lösung.

Dennoch ist die Dosierung der Fällungsmittel umwelttechnisch von hoher Bedeutung. Denn das größte Problem bei der Phosphateliminierung durch Fällung sind die gelösten Ionen, die im Wasser zurückbleiben. So sind z. B. gelöste Aluminium-Ionen äußerst giftig für Pflanzen, da sie Wurzelschäden verursachen. Auch für den Menschen haben größere Mengen an Aluminium-Ionen negative Auswirkungen und werden häufig in Zusammenhang mit neuronalen Schädigungen gebracht.

Das gesammelte Abwasser aus Regenfällen, Privathaushalten und Industrie wird in Kläranlagen gereinigt. Dazu durchläuft es mehrere Reinigungsschritte: die mechanische, biologische und chemische Reinigung. Phosphor-Verbindungen werden chemisch durch Ausfällen mithilfe von Fällungsreagenzien aus dem Wasser entfernt, bevor es wieder in die Umwelt geleitet werden darf.

AUFGABEN

- A1** Beschreiben Sie in maximal fünf Sätzen, wie Sie eine Phosphatfällung im Labor durchführen würden. Nennen Sie die benötigten Chemikalien und den allgemeinen Ablauf.
- A2** Recherchieren Sie die Folgen eines Übermaßes an Phosphat in Gewässern für Mensch und Umwelt.
- A3** Stellen Sie die Auswirkungen von Überdüngung auf Wasserlebewesen in einer geeigneten Darstellungsform dar.
- A4** Bewerten Sie den Einsatz von Eisen(III)- und Aluminiumsalzen unter ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten (→ Kap. 4.1.4). Recherchieren Sie die dazu benötigten Informationen und zudem, welche Alternativen es zu den oben genannten Salzen gibt.



5.6 Löslichkeitsgleichgewichte eA

In unterirdischen Höhlen und tiefen Gesteinsspalten befinden sich an einigen Stellen Kristallhöhlen. Dort haben sich Minerale in Form von wunderschönen Kristallen gebildet. Viele dieser Minerale wie Topas und Smaragd bestehen aus Salzen. Wie entstehen sie?

5.6.1 Versuche und Material

V Herstellung gesättigter Salzlösungen



Wenn in Spalten oder Höhlen Grundwasser eindringt, löst dieses oft über lange Zeit Mineralsalze aus dem umgebenden Gestein. So bilden sich dort Salzlösungen. Wovon hängt ihre Konzentration ab?

V1 Geben Sie 50 mL Wasser in ein Becherglas und rühren Sie so viel Kaliumnitrat ein, bis die Lösung gesättigt ist, d. h. bis das Salz einen Bodensatz bildet. Erwärmen Sie das Gemisch anschließend.

V2 Füllen Sie 50 mL Wasser in ein Becherglas und erwärmen Sie es auf ca. 40 °C. Geben Sie dann in kleinen Portionen Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dazu, bis sich das Salz auch nach längerem Umrühren nicht mehr vollständig löst (Video ➡ QR 06042-079). Notieren Sie die Masse des gelösten Salzes. Wiederholen Sie **V2** mit Kaliumalaun $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.



06042-079

Lassen Sie die beiden Lösungen mit Bodensatz mindestens einen Tag stehen. Bewahren Sie die

beiden gesättigten Salzlösungen für die Durchführung von **V4** auf.

AUSWERTUNG

- Beschreiben Sie die Beobachtungen bei **V1**. Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung für den Lösevorgang von Kaliumnitrat in Wasser und stellen Sie eine Aussage zur Temperaturabhängigkeit auf.
- Vergleichen Sie die Massen der Salze in **V2**, die zur Herstellung der gesättigten Lösungen nötig sind. Berechnen Sie die Konzentrationen der darin enthaltenen Ionen.
- Fassen Sie die Bedingungen zusammen, unter denen sich bei **V1** und **V2** gesättigte Lösungen bilden. Vergleichen Sie diese mit Bedingungen in der Natur.

ENTSORGUNG: **V1:** A, **V2:** Aufbewahren für **V4**

V Effekte beim Mischen von Lösungen mit gleichen Ionen



Oft liegen viele verschiedene Gesteine und Minerale nebeneinander vor und lösen sich in eindringendem Wasser. Es entstehen Lösungen, die mehrere Ionensorten enthalten. Wieso kommt es auch dabei manchmal zur Ausfällung von Mineralen?

LV3 In drei Reagenzgläser (RG) wird jeweils bis zur Hälfte gesättigte Kaliumperchloratlösung KClO_4 (aq) gegeben, die zuvor erhitzt wurde. Anschließend werden je 5 mL folgender Lösungen zugegeben:
 RG1: gesättigte Kaliumchloridlösung
 RG2: gesättigte Natriumchloridlösung
 RG3: perchlorsaure Lösung HClO_4 ($w = 60\%$)

AUSWERTUNG



- Beschreiben Sie die Beobachtungen in den drei Reagenzgläsern.
- Formulieren Sie die Gleichung für den Lösevorgang von Kaliumperchlorat in Wasser.
- Erklären Sie die unterschiedlichen Beobachtungen in den drei Reagenzgläsern mit Bezug auf das Prinzip von LE CHATELIER.

ENTSORGUNG: G2

V/M Störung des Löslichkeitsgleichgewichts durch Verdunsten



Gesättigte Salzlösungen sind die Voraussetzung für das Entstehen und Wachsen von Kristallen. Welche Reaktionsbedingungen sind dafür günstig?

V4 Filtrieren Sie die beiden gesättigten Salzlösungen aus **V2** in saubere Bechergläser und stellen Sie sie für einige Tage an einen ruhigen Ort mit gleichbleibender Temperatur.

M5 Ein Experiment zur Züchtung größerer Kristalle finden Sie als Video unter QR 06042-078.



AUSWERTUNG

- Beschreiben und vergleichen Sie für **V4** den Inhalt der beiden Bechergläser nach einigen Tagen. Stellen Sie Hypothesen für Gemeinsamkeiten und Unterschiede Ihrer Beobachtungen auf.
- Erklären Sie das Wachstum von Kristallen in **M5** mit Bezug auf die Gleichgewichtsstörungen, die Sie in Kapitel 5.4 kennengelernt haben.

ENTSORGUNG: G2

V Nachweis von Halogenid-Ionen mit Silbernitratlösung



Halogenid-Ionen werden durch eine Fällung nachgewiesen (→ Kap. 2.3.2). Wie kommt es dazu?

V6 Stellen Sie Lösungen folgender Salze her, indem Sie in je einem Reagenzglas je eine Spatelspitze in einigen Millilitern entionisiertem Wasser lösen: Natriumnitrat (NaNO_3), Kaliumnitrat (KNO_3), Natriumchlorid (NaCl), Kaliumchlorid (KCl), Natriumbromid (NaBr), Kaliumbromid (KBr), Natriumiodid (NaI), Kaliumiodid (KI).

Beschriften Sie die Reagenzgläser und geben Sie zu allen Lösungen je einige Tropfen Silbernitratlösung (AgNO_3 (aq), $w = 2\%$).

AUSWERTUNG

- Beschreiben Sie Ihre Beobachtungen zu **V6**.
- Erklären Sie, um welche Salze es sich bei den Niederschlägen jeweils handeln muss.
- Das Löslichkeitsprodukt K_L eines Salzes ist ein Maß für dessen Löslichkeit in Wasser (bei Raumtemperatur). Je größer der Wert für K_L , desto besser löslich ist das Salz in Wasser. Recherchieren Sie die Löslichkeitsprodukte von Silbernitrat (AgNO_3) und der von Ihnen in **b)** identifizierten Salze. Beziehen Sie diese auf Ihre Beobachtungen aus **a)**.

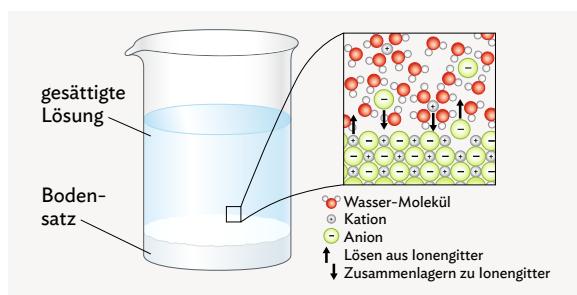
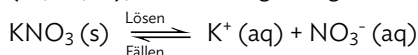
ENTSORGUNG: G2

5.6.2 Lösen und Fällen von Salzen

Lösungsvorgänge und das chemische Gleichgewicht

Bei Fällungsreaktionen fällt ein schwer lösliches Salz aus der Lösung aus, z. B. Bariumsulfat oder Silberchlorid (➔ Kap. 2.3.2). Warum fallen einige Salze in Lösung aus, während sich andere gut in Wasser lösen?

Beim Lösen von Salzen werden Ionen aus dem Ionen-gitter des Salzes gelöst, indem die Ionenbindungen überwunden und die Ionen hydratisiert werden. Dies erfolgt über Ion-Dipol-Wechselwirkungen, die zwischen entgegengesetzten Ladungen der Ionen und Partialladungen der Wasser-Moleküle auftreten. Damit unterscheidet sich die Hydratisierung von der Komplex-Bildung, bei der eine koordinative Bindung ausgebildet wird (➔ Kap. 2.5.2). Bei der Rückreaktion wird das Salz aus der Lösung ausgefällt, indem sich hydratisierte Ionen unter Freisetzung der Wasser-Moleküle wieder zu einem Ionen-gitter zusammenlagern. Welche der beiden Reaktionen überwiegt, ist abhängig von den Reaktionsbedingungen. In einer gesättigten Lösung mit einem Bodensatz aus ungelöstem Salz besteht an der Phasengrenze ein Gleichgewicht zwischen Lösungs- und Fällungsreaktion (V1, V2, B1), z. B. in einer gesättigten Kaliumnitratlösung:



B1 Vorgänge in einer gesättigten Salzlösung

Gleichgewichte zwischen Bodensatz und gesättigter Lösung werden als **Löslichkeitsgleichgewichte** bezeichnet.

Das Löslichkeitsprodukt

Das Massenwirkungsgesetz (➔ Kap. 5.3.5) für das Lösen von Kaliumnitrat bzw. das Fällen des Salzes aus Kaliumnitratlösung ergibt sich aus der Formel

$$K_c = \frac{c_{\text{GG}}(\text{K}^+) \cdot c_{\text{GG}}(\text{NO}_3^-)}{c_{\text{GG}}(\text{KNO}_3)}$$

Für die Gleichgewichtskonzentrationen der gelösten Ionen ist es nicht von Bedeutung, wie viel Bodensatz sich

im Reaktionsgefäß befindet. Bei vorhandenem Bodensatz liegt gelöstes Salz, das nicht in seine Ionen dissoziiert, in kaum messbaren Konzentrationen vor. Wird diese konstante Konzentration mit der Gleichgewichtskonstante K_c multipliziert, so erhält man eine neue Konstante K_L :

$$K_L(\text{KNO}_3) = K_c \cdot c_{\text{GG}}(\text{KNO}_3) = c_{\text{GG}}(\text{K}^+) \cdot c_{\text{GG}}(\text{NO}_3^-)$$

Diese neue Konstante wird als **Löslichkeitsprodukt K_L** bezeichnet. Allgemein formuliert ergibt sich für die Lösung eines Salzes A_mB_n :

$$K_L(\text{A}_m\text{B}_n) = c^m(\text{A}^{n+}) \cdot c^n(\text{B}^{m-})$$

Dabei sind A und B die Kationen und Anionen, aus denen das Salz besteht, m und n die Indices der Ionen in der Verhältnisformel und n^+ bzw. m^- die Ionenladungen. Das Löslichkeitsprodukt K_L ist ein Maß für die Löslichkeit eines Salzes bei einer gegebenen Temperatur. Je größer K_L ist, desto mehr Ionen befinden sich in der gesättigten Lösung, und desto besser löst sich das Salz in Wasser. Die Löslichkeitsprodukte von Salzen unter Standardbedingungen sind in Formelsammlungen angegeben (B2).

Störung des Gleichgewichts

Salz	Löslichkeitsprodukt K_L bei 20 °C
BaSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
Ba(NO ₃) ₂	$4,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^3/\text{L}^3$
CaSO ₄	$2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
CaCO ₃	$4,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2/\text{L}^2$
AgI	$8,5 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

B2 Löslichkeitsprodukte einiger Salze in Wasser

In einer gesättigten Lösung mit Bodensatz findet auch im Gleichgewicht ein ständiger Stoffaustausch statt. Es besteht ein dynamisches Gleichgewicht (➔ Kap. 5.3.2). Die Konzentration der Ionen in der Lösung bleibt dadurch konstant. Änderungen der Konzentrationen oder der Temperatur bewirken eine Neueinstellung des Gleichgewichts nach dem Prinzip von LE CHATELIER. Je nachdem, ob dafür Hin- oder Rückreaktion verstärkt ablaufen, kommt es zum Lösen des Bodensatzes oder zur Fällung von Salz aus der Lösung. Die Ionenkonzentration verändert sich beispielsweise durch das Hinzufügen von Lösungen, die eine Ionenart der ursprünglichen gesättigten Lösung enthalten (LV3).

Auch das Verdunsten von Wasser führt zu höheren Ionenkonzentrationen in der Lösung (V4, M5). In beiden

Fällen kommt es zur Fällung von Salz aus der Lösung. Der Einfluss der Temperatur auf das Löslichkeitsgleichgewicht hängt davon ab, ob der Lösevorgang exotherm oder endotherm ist (➡ Video QR 06042-080). Wie bei anderen reversiblen Vorgängen begünstigt eine Temperaturerhöhung das Ablau-
fen der endothermen Vorgangsrichtung und umgekehrt (V1).



06042-080

Eine Störung des Löslichkeitsgleichgewichtes kann dazu führen, dass sich die einzelnen Ionen eines Salzes ganz geordnet zu einem einzigen, großen Ionengitter zusammenlagern. Dadurch entsteht ein großer, regelmäßiger Salzkristall, dessen äußere Form die innere geometrische Anordnung der Ionen im Gitter wiedergibt (M5).

Die Silberhalogenid-Niederschläge



AgCl AgBr AgI

B3 Nachweis von Halogenid-Ionen

Werden zwei Lösungen zusammengegeben, aus denen mehrere schwer lösliche Salze entstehen können, so fällt zunächst das Salz aus, das am wenigsten löslich ist. Das bedeutet, dass bei Salzen mit gleichem Verhältnisformeltyp, z. B. AB, das Salz mit dem kleineren Löslichkeitsprodukt ausfällt. Bei der Zugabe einer Lösung von gut wasserlöslichem Silbernitrat zu einer Lösung, die Chlorid-, Bromid- oder Iodid-Ionen enthält, fallen deren schwerlöslichen Silber-salze aus (V6, B3, ➡ Kap. 2.3.2). Enthält die Probelösung Chlorid- und Iodid-Ionen, fällt zunächst nur Silber-iodid aus ($K_L = 8,5 \cdot 10^{-17} \text{ mol}^2/\text{L}^2$). Erst dann folgt Silberchlorid ($K_L = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$).

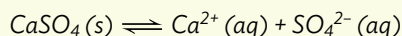
Werden zwei Lösungen zusammengegeben, aus denen mehrere schwer lösliche Salze entstehen können, so fällt zunächst das Salz aus, das am wenigsten löslich ist. Das bedeutet, dass bei

FM Mit der Löslichkeitskonstante rechnen

Berechnen Sie die Konzentration c der Ionen einer gesättigten Calciumsulfatlösung.

VORGEHEN

1. Formulieren Sie die Gleichung für den Lösevorgang.



2. Bestimmen Sie das Löslichkeitsprodukt.

$$K_L(\text{CaSO}_4) = c_{\text{GG}}(\text{Ca}^{2+}) \cdot c_{\text{GG}}(\text{SO}_4^{2-})$$

3. Bestimmen Sie anhand der Reaktionsgleichung das Konzentrationsverhältnis der beteiligten Ionen.

$$c_{\text{GG}}(\text{Ca}^{2+}) = c_{\text{GG}}(\text{SO}_4^{2-})$$

4. Stellen Sie die Gleichung für das Löslichkeitsprodukt nach der gesuchten Größe um und setzen Sie den Wert für K_L ein (B3).

$$c_{\text{GG}}(\text{Ca}^{2+}) = \sqrt{K_L} = \sqrt{2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{L}^2} \approx 0,005 \text{ mol/L}$$

In einer gesättigten Salzlösung herrscht ein Gleichgewicht zwischen dem Lösevorgang und der Fällung von Salz aus der Lösung. Die Lage dieses Gleichgewichts lässt sich durch das Löslichkeitsprodukt K_L beschreiben, welches ein Maß für die Löslichkeit eines Salzes bei einer gegebenen Temperatur darstellt.

AUFGABEN

- A1** Berechnen Sie die Konzentration von Calcium- und Carbonat-Ionen in einer gesättigten Calciumcarbonatlösung (➡ gestufte Hilfen QR 06042-077).



06042-077

- A2** Berechnen Sie das Löslichkeitsprodukt K_L von Silberphosphat bei 25 °C, wenn sich 0,0065 g Silberphosphat in einem Liter Wasser lösen.
- A3** Zu einer gesättigten Blei(II)-iodidlösung mit Bodensatz wird weiteres festes Blei(II)-iodid zugegeben, das radioaktive Iod-Isotope enthält. Erklären Sie, dass nach einiger Zeit auch in der Lösung radioaktive Ionen auftreten.

- A4** Barium-Ionen sind giftig, sie können zu Muskelkrämpfen und Herzstörungen führen.
- a) Begründen Sie unter Einbezug von B2, dass das Trinken einer Bariumsulfatsuspension als Kontrastmittel vor dem Röntgen unbedenklich ist.
 - b) Als wirksames Gegenmittel gegen Barium-Ver-giftungen wird Natriumsulfatlösung eingesetzt. Formulieren Sie eine Reaktionsgleichung für die Wirkung der Natriumsulfatlösung bei einer Bariumvergiftung. Treffen Sie eine Aussage zur Gleichgewichtslage dieser Reaktion.

Optimierung GALVANISCHER Zellen

Um die Leistungsfähigkeit GALVANISCHER Zellen (B1, ➔ Kap. 6.2), zu verbessern und ihre Effizienz zu steigern, können diese optimiert werden. Dadurch können u. a. eine längere Haltbarkeit und eine höhere Energieausbeute erzielt werden. Zudem ist eine umweltfreundlichere Gestaltung der Zellen möglich. Hierfür sind bestimmte Materialien, verbesserte Konstruktionen oder Prozesse notwendig.

Auf Teilchenebene spielt bei der Optimierung GALVANISCHER Zellen das Prinzip von LE CHATELIER (➔ Kap. 5.4) eine wichtige Rolle. Es besagt, dass ein System, das sich im chemischen Gleichgewicht befindet, auf äußere Einflüsse reagiert, um dieses Gleichgewicht zu erhalten oder wiederherzustellen. Das bedeutet, dass GALVANISCHE Zellen durch die gezielte Anpassung der Konzentration, des Drucks oder der Temperatur (➔ Kap. 5.4) innerhalb der Zelle optimiert werden können.

Die Wahl der Redoxpaare

Es ist bekannt, dass eine optimale Energiedichte bei GALVANISCHEN Zellen durch eine kluge Auswahl der Elektroden der Halbzellen erreicht werden kann. Je weiter die gewählten Redoxpaare in der elektrochemischen Spannungsreihe auseinander sind, desto höher ist die erreichbare Spannung der GALVANISCHEN Zelle (➔ Kap. 6.2.3, B4).

Die bisher betrachteten Redoxpaare in der elektrochemischen Spannungsreihe der Metalle entsprachen immer dem Typ $\text{Me}|\text{Me}^{z+}$. Die Spannungsreihe kann aber auch durch die Halogene ($2\text{X}^-|\text{X}_2$) und umfassendere bzw. aufwendigere Redoxpaare erweitert werden, die vom Typ $\text{Me}|\text{Me}^{z+}$ abweichen (B2). Diese eröffnen eine neue Bandbreite an möglichen Kombinationen, die auch schon in technischen elektrochemischen Prozessen Anwendung finden.

Aus B2 geht außerdem hervor, dass das Redoxpotenzial des Redoxpaares $2\text{F}^-|\text{F}_2$ unter den Standardelektrodenpotenzialen den größten positiven Wert besitzt. Für die Elemente in der Tabelle existiert damit kein Oxidationsmittel, welches Fluorid-Ionen zu elementarem Fluor oxidieren kann.

Reduktionsmittel	$\rightleftharpoons$	Oxidationsmittel	$+ z\text{e}^-$	E^0 in V
$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$+ 2\text{e}^-$	-0,83
$\text{S}^{2-}(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$\text{S}(\text{s})$	$+ 2\text{e}^-$	-0,48
$\text{Cu}^+(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	$+ \text{e}^-$	+0,15
$2\text{I}^-(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$\text{I}_2(\text{s})$	$+ 2\text{e}^-$	+0,54
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	$+ \text{e}^-$	+0,77
$\text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\rightleftharpoons$	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$	$+ 3\text{e}^-$	+0,96
$2\text{Br}^-(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Br}_2(\text{l})$	$+ 2\text{e}^-$	+1,07
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\rightleftharpoons$	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$	$+ 4\text{e}^-$	+1,23
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\rightleftharpoons$	$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$	$+ 2\text{e}^-$	+1,23
$2\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$+ 2\text{e}^-$	+1,36
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\rightleftharpoons$	$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq})$	$+ 5\text{e}^-$	+1,51
$2\text{F}^-(\text{aq})$	$\rightleftharpoons$	$\text{F}_2(\text{g})$	$+ 2\text{e}^-$	+2,87

B2 Standardelektrodenpotenziale der Halogene und Redoxpaare, die vom Typ $\text{Me}|\text{Me}^{z+}$ abweichen

Der Einfluss der Elektrodenoberfläche und des -materials

Oxidationsreaktionen verlaufen umso heftiger, je größer die Oberfläche des Reduktionsmittels ist. Ein bekanntes Beispiel hierbei ist die Verbrennung von Eisen (Reduktionsmittel) an Luft (Sauerstoff, Oxidationsmittel). Während Eisenblech keine Reaktion in der Flamme eines Bunsenbrenners zeigt, verbrennt feines Eisenpulver schon, wenn es durch die Luft rieselt. Der Grund dafür ist der Zerteilungsgrad. Denn bei einem Feststoff können nur die Teilchen reagieren, die sich an der Oberfläche befinden. Bei einer größeren Oberfläche gibt es viele Stellen, an der die Reaktion stattfinden kann. Dieser Zusammenhang lässt sich auch auf die Elektroden einer GALVANISCHEN Zelle übertragen. Je größer die Oberfläche der Elektroden ist, desto effektiver verläuft die Reaktion. Ein weiteres Beispiel dafür sind z. B. Kohleelektroden. Durch ihre Porosität haben sie eine große Oberfläche, die zu einer ver-

besserten Reaktionskinetik beiträgt. Auch bei Temperaturveränderungen leiten Kohlelektroden effektiv Strom. Gleichzeitig sind sie in vielen chemischen Umgebungen korrosionsbeständig und lösen sich nicht spontan auf. Dies gilt auch für Platin-Elektroden. Platin hat zudem Katalysatoreigenschaften, die Redoxreaktionen beschleunigen können. Dabei binden Wasserstoff-Moleküle an die Oberfläche. Dies macht diese Elektroden besonders effektiv bei elektrochemischen Reaktionen, an denen Wasserstoff beteiligt ist.

Hinweis: Durch die Optimierung der Elektrodenoberfläche wird die Zellspannung ΔE einer GALVANISCHEN Zelle nicht verändert, sondern nur der Stromfluss.

Die Optimierung GALVANISCHER Zellen mithilfe von LE CHATELIER

Laut dem französischen Wissenschaftler HENRY LOUIS LE CHATELIER werden chemische Gleichgewichtsreaktionen von äußeren Faktoren beeinflusst. Zu diesen Faktoren zählen beispielsweise die Konzentration der Edukte und Produkte sowie die Temperatur. Durch Veränderungen dieser Faktoren lassen sich höhere aber auch geringere Spannungen in GALVANISCHEN Zellen erreichen. Für Elektrogeräte, die über GALVANISCHE Zellen betrieben werden, gibt es deshalb oft einen optimalen Temperaturbereich. Bei zu niedrigen Temperaturen ist eine Schnellentladung aufgrund eines erhöhten inneren Widerstands der GALVANISCHEN Zelle möglich, während bei zu hohen Temperaturen eine Explosionsgefahr aufgrund der Verdampfung der Elektrolytflüssigkeit besteht. Gleichzeitig nimmt die Leitfähigkeit von Metallen bei hohen Temperaturen ab, sodass der Elektronenfluss in Metallelektroden bei Temperaturerhöhungen eingeschränkt sein kann.

AUSWERTUNG

1. Stellen Sie einen Zusammenhang zwischen den Standardpotenzialen und Elektronegativitäten der Halogene her (B2). Formulieren Sie eine je-desto-Beziehung.
2. Stellen Sie die Redoxteil- und Gesamtgleichungen eines GALVANISCHEN Elements bestehend aus den Halbzellen $\text{Al}|\text{Al}^{3+}$ ($E^0 = -1,66 \text{ V}$) und $\text{Mn}^{2+}|\text{MnO}_4^-$ (B2) auf. Berechnen Sie anschließend die Zellspannung.
3. Stellen Sie eine Hypothese auf, wie die Oberfläche einer Elektrode vergrößert werden kann, und fertigen Sie eine entsprechende Skizze an.
4. Stellen Sie das Massenwirkungsgesetz für die Reaktion im DANIELL-Element auf (B1). Geben Sie auf Teilchenebene an, welche Gleichgewichtsreaktionen in dieser Zelle ablaufen und leiten Sie qualitativ ab, wie die Konzentrationen der Elektrolytlösungen der Halbzellen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer GALVANISCHEN Zelle nehmen.
5. Beschreiben Sie die Vorgänge in der GALVANISCHEN Zelle aus B1 auf Teilchenebene. Gehen Sie dabei auf mögliche Zwänge nach LE CHATELIER ein, die einen Einfluss auf die Effizienz einer GALVANISCHEN Zelle haben können.
6. In B3 sind die Ergebnisse der Spannungsmessung einer GALVANISCHEN Zelle bei verschiedenen Temperaturen gegeben. Stellen Sie die Ergebnisse grafisch dar und begründen Sie den Kurvenverlauf mithilfe des Prinzips von LE CHATELIER auf Teilchenebene.

Temperatur in °C	2	23	53
Spannung in V	1,04	1,06	1,09

B3 Spannungsmesswerte bei verschiedenen Temperaturen

7. Geben Sie mithilfe einer Internetrecherche mögliche Gründe dafür an, dass die Nutzungsdauer eines Handy-Akkus im Winter bei niedrigen Temperaturen eingeschränkt ist.
8. Erstellen Sie eine Mindmap zum Thema „Optimierung GALVANISCHER Zellen“. Nutzen Sie dazu die Informationen aus den gegebenen Materialien und ergänzen Sie weitere Punkte, die zur Optimierung beitragen.

6.4.4 Den Einfluss von Enthalpie- und Entropieänderungen auf die Richtung chemischer Reaktionen berechnen

Zwei Triebkräfte bestimmen darüber, ob eine Reaktion freiwillig abläuft oder nicht: die Tendenz einen möglichst energiearmen Zustand (Enthalpieminimum) und einen möglichst ungeordneten Zustand (Entropiemaximum) erreichen zu wollen. Der Einfluss von Enthalpie- und Entropieänderungen auf die Richtung chemischer Reaktionen kann mithilfe der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung (**Exkurs:** Herleitung ➔ QR 06042-096) berechnet werden.



A) Die Freiwilligkeit des Ablaufs chemischer Reaktionen vorhersagen

Wenden Sie die GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung an, um vorherzusagen, ob sich Kaliumnitrat bei 60 °C (Umrechnung in K nach der Formel: $T \text{ in K} = \vartheta \text{ in } ^\circ\text{C} + 273,15$) freiwillig in Wasser löst oder nicht.

VORGEHEN

- Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf.
Hinweis: Löseprozesse können wie chemische Reaktionen betrachtet werden, dies gilt auch für die energetischen Aspekte.
 $\text{KNO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$

- Berechnen Sie die Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^0$ (➔ FM Kap. 4.3.3, QR 06042-026).



$$\begin{aligned}\Delta_r H^0 &= [n(\text{K}^+) \cdot \Delta_f H_m^0(\text{K}^+) + n(\text{NO}_3^-) \cdot \Delta_f H_m^0(\text{NO}_3^-)] \\ &\quad - [n(\text{KNO}_3) \cdot \Delta_f H_m^0(\text{KNO}_3)] \\ \Delta_r H^0 &= [1 \text{ mol} \cdot (-252 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) + 1 \text{ mol} \cdot (-205 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] \\ &\quad - [1 \text{ mol} \cdot (-495 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})] = 38 \text{ kJ}\end{aligned}$$

- Berechnen Sie analog zu 2. die Standard-Entropie ΔS^0 mithilfe tabellierter Werte (➔ QR 06042-026).



$$\Delta S^0 = [n(\text{K}^+) \cdot S_m^0(\text{K}^+) + n(\text{NO}_3^-) \cdot S_m^0(\text{NO}_3^-)] - [n(\text{KNO}_3) \cdot S_m^0(\text{KNO}_3)]$$

$$\Delta S^0 = [1 \text{ mol} \cdot 102 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} + 1 \text{ mol} \cdot 146 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}] - [1 \text{ mol} \cdot 133 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}] = 115 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

- Berechnen Sie die freie Standard-Enthalpie ΔG^0 unter Berücksichtigung der gegebenen Temperatur (in K).

$$\Delta G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (\text{GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung})$$

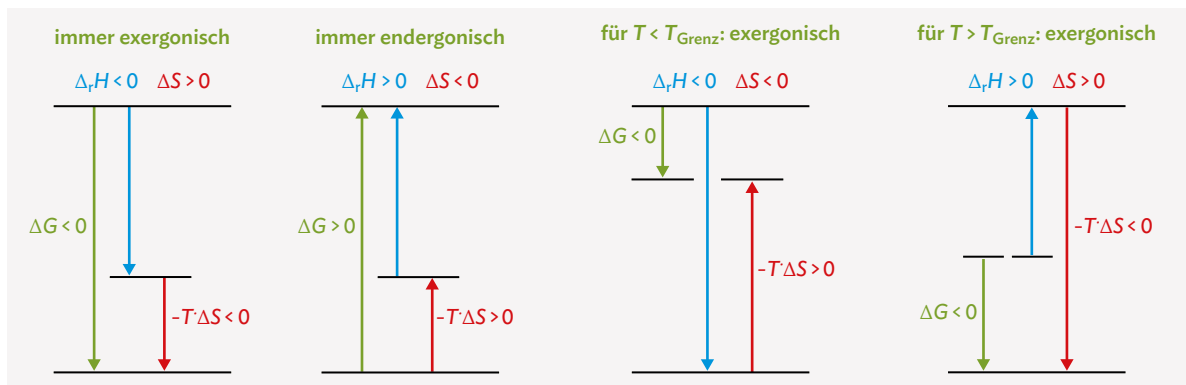
$$\Delta G^0 = 38.000 \text{ J} - (333 \text{ K} \cdot 115 \frac{\text{J}}{\text{K}}) = -0,295 \text{ kJ}$$

- Entscheiden Sie, ob die Reaktion freiwillig abläuft oder nicht: Wird für den Vorgang eine negative freie Standard-Enthalpie berechnet, so handelt es sich um einen exergonen Vorgang, der freiwillig abläuft (**B1**, Fall 1). Vorgänge, deren molare freie Standard-Enthalpie positiv ist, sind hingegen endergon und laufen nicht freiwillig ab (**B1**, Fall 2).

Bei 60 °C läuft der Löseprozess von Kaliumnitrat (schwach) exergon und damit freiwillig ab.

B) Die Möglichkeit der Gleichgewichtseinstellung vorhersagen

Wird im Verlaufe einer chemischen Reaktion ein dynamischer Gleichgewichtszustand erreicht (➔ Kap. 5.3.2), läuft neben der exergonen (Hin-)Reaktion auch die endergone Rückreaktion in messbarem Umfang ab.



B1 Zusammenspiel von Reaktionsenthalpie und Entropie bei verschiedenen Temperaturen

Schätzen Sie ausgehend von der freien Standard-Enthalpie ΔG^0 ab, ob die Verbrennung von Kohlenstoff an der Luft bei Standardbedingungen vollständig verläuft oder ob es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt.

VORGEHEN

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf.
 $\text{C (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)}$
2. Berechnen Sie mithilfe der Schritte 2–4 aus **A)** die freie Standard-Enthalpie ΔG^0 der Reaktion (= Hinreaktion (hin)):

$$\Delta_r H^0 = n(\text{CO}_2) \cdot \Delta_f H_m^0(\text{CO}_2) - (n(\text{C}) \cdot \Delta_f H_m^0(\text{C}) + n(\text{O}_2) \cdot \Delta_f H_m^0(\text{O}_2)) = -394 \text{ kJ}$$

$$\Delta S^0 = n(\text{CO}_2) \cdot S_m^0(\text{CO}_2) - (n(\text{C}) \cdot S_m^0(\text{C}) + n(\text{O}_2) \cdot S_m^0(\text{O}_2)) = +3 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta G^0(\text{hin}) = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -394 \text{ kJ} - 298 \text{ K} \cdot (0,003 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}) = -395 \text{ kJ (exergon)}$$

(Hinweis: Trotz des temperaturunabhängigen freiwilligen Ablaufs der Verbrennung von Kohlenstoff an der Luft (**B1**, Fall 1), entzündet sich Kohle nicht spontan. Das liegt daran, dass die Edukt-Teilchen unter Standardbedingungen nicht über eine ausreichend hohe kinetische Energie verfügen. Erst nach dem Erhitzen verfügen die Teilchen über eine so hohe innere Energie, dass die chemische Reaktion ablaufen kann.)

Trotz der negativen freien Standard-Enthalpie lässt sich die Reaktion durch Energieeinbringung umkehren (= Rückreaktion (rück)):

$$\Delta G^0(\text{rück}) = -\Delta G^0(\text{hin}) = +395 \text{ kJ (endergon)}$$

3. Entscheiden Sie, ob die Reaktion vollständig verläuft oder ob sich ein Gleichgewichtszustand einstellt. Es können drei Fälle unterschieden werden:
 - ① $\Delta G^0 \leq 0 \text{ kJ}$: Die Reaktion ist exergon. Sie verläuft freiwillig und nahezu vollständig (Stoffumsatz fast 100 %). Die Rückreaktion läuft kaum ab.
 - ② $\Delta G^0 \geq 0 \text{ kJ}$: Die Reaktion ist endergon. Sie läuft nahezu nicht ab (Stoffumsatz fast 0 %).
 - ③ $\Delta G^0 = 0 \text{ kJ}$: Die Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion. Im Reaktionsgemisch befinden sich messbare Mengen an Edukten und Produkten.

Wird die Verbrennung von Kohlenstoff an der Luft unter Einsatz stöchiometrischer Mengen an Kohlenstoff bzw. Sauerstoffgas durchgeführt, können nach Ablauf der Reaktion im Reaktionsgemisch keine messbaren Mengen an Edukten mehr nachgewiesen werden. Die berechnete freie Standard-Enthalpie ΔG^0 entspricht -395 kJ. Die Reaktion ist exergon und verläuft vollständig.

C) Die Richtung chemischer Reaktionen beeinflussen

Manche Reaktionen lassen sich durch Veränderungen der Standardbedingung zum Ablaufen bringen (**B1**, Fall 3 und 4). Während die Spaltung von Wasser-Molekülen bei Standardbedingungen nicht freiwillig verläuft (endergon, $\Delta G^0 = +475 \text{ kJ}$), lässt sie sich jedoch durch äußere Einflüsse erzwingen. Eine Temperaturerhöhung kann dazu beitragen, die molare freie Standardenthalpie so weit zu senken, dass die Reaktion freiwillig ablaufen kann. Berechnen Sie die Temperatur, ab der die Reaktion exergon verläuft.

VORGEHEN

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichung auf.
 $2 \text{ H}_2\text{O (l)} \rightarrow 2 \text{ H}_2 \text{ (g)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$
2. Berechnen Sie mithilfe der Schritte 2–3 aus **A)** die Standard-Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^0$ und die Standard-Entropie ΔS^0 der Reaktion:

$$\Delta_r H^0 = n(\text{H}_2) \cdot \Delta_f H_m^0(\text{H}_2) + n(\text{O}_2) \cdot \Delta_f H_m^0(\text{O}_2) - n(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) = 572 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_m^0 = n(\text{H}_2) \cdot S^0(\text{H}_2) + S^0(\text{O}_2) - n(\text{O}_2) \cdot S^0(\text{H}_2\text{O}) = +327 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

3. Berechnen Sie durch Umstellen der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung die Grenztemperatur, ab der die molare freie Standardenthalpie negativ wird und die Reaktion freiwillig ablaufen kann:

$$\Delta G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta S^0 \leq 0 \quad | -\Delta_r H^0$$

$$-T \cdot \Delta S^0 \geq -\Delta_r H^0 \quad | \cdot (-1); : \Delta S^0$$

$$\Leftrightarrow T \geq \frac{\Delta_r H_m^0}{\Delta S^0} = \frac{572 \text{ kJ}}{0,327 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}} \approx 1.749 \text{ K}$$

Die Reaktion zur Spaltung von Wasser-Molekülen läuft oberhalb einer Temperatur von 1.749 K freiwillig ab.

AUFGABEN

- A1** Zeigen Sie durch Berechnungen, dass die Bildung von Eisen aus Eisen(II)-oxid durch Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid bei 25 °C exergon, bei 1.000 °C hingegen endergon ist.
- A2** Beurteilen Sie, ob bei den folgenden Reaktionen bei 298 K bzw. 1.500 K der Anteil der Edukte oder der Produkte im Gemisch überwiegt:
 - a) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
 - b) $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}$



6.6 Konzentrationszellen eA

Bei der Funktionsweise von Nervenzellen spielt die Konzentration von Ionen eine bedeutende Rolle. Die Zellmembranen trennen Bereiche unterschiedlicher Ladungskonzentrationen. Dies führt zu einer zur Diffusion bestimmter Ionen, zum anderen zu einer Spannung an der Membran. Diese lässt sich mit der NERNST-Gleichung berechnen und damit die Funktionsweise der Signalweiterleitung erklären.

6.6.1 Versuche und Material

V Konzentration und Zellspannung



In den Nervenzellen spielen vor allem Natrium-, Kalium- und Chlorid-Ionen eine größere Rolle. In der Elektrochemie können grundsätzlich alle Redoxpaare mit unterschiedlichen Konzentrationen der Elektrolytlösungen miteinander gekoppelt werden. Welchen Einfluss hat hierbei die Konzentration?

V1 Füllen Sie in zwei Bechergläser Zinksulfatlösung gleicher Konzentration ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) und tauchen Sie jeweils ein Zinkblech hinein. Verbinden Sie die Bleche über ein Voltmeter und beide Lösungen durch eine mit Kaliumnitratlösung getränkte Elektrolytbrücke (z. B. ein Wollfaden) miteinander. Messen Sie die Spannung. Ersetzen Sie zuerst eine der beiden Lösungen durch eine konzentriertere, anschließend durch eine verdünnere Zinksulfatlösung. Vergleichen Sie die gemessenen Spannungen.

V2 Füllen Sie zwei 50 mL-Bechergläser jeweils mit 25 mL Silbernitratlösung der Konzentration

$c = 0,1 \text{ mol/L}$. Tauchen Sie in jedes Becherglas eine Silberelektrode ein. Verbinden Sie beide Halbzellen über eine mit Kaliumnitratlösung gefüllte Elektrolytbrücke. Kontrollieren Sie mit einem Voltmeter, ob zwischen beiden Halbzellen eine Spannung von $\Delta E = 0 \text{ V}$ herrscht.

Stellen Sie weitere Silbernitratlösungen mit den folgenden Konzentrationen her: $c = 0,01 \text{ mol/L}$, $c = 0,001 \text{ mol/L}$ und $c = 0,0001 \text{ mol/L}$. Füllen Sie hierfür jeweils 2,5 mL der Silbernitratlösung mit $c = 0,1 \text{ mol/L}$ mit Kaliumnitratlösung der Konzentration $c = 0,1 \text{ mol/L}$ in einem Messzylinder auf 25 mL auf usw.

Kombinieren Sie jeweils zwei Halbzellen miteinander zu einer GALVANISCHEN Zelle. Messen Sie die Zellspannungen und kennzeichnen Sie jeweils Donator- und Akzeptor-Halbzelle (➔ Video QR 06042-081).



06042-081

Nutzen Sie ein Tabellenkalkulationsprogramm und tragen Sie die Messwerte nach dem folgenden Muster ein:

Konzentration der Lösung der Donator-Halbzelle c_D	Konzentration der Lösung der Akzeptor-Halbzelle c_A	Konzentrationsverhältnis $\frac{c_A}{c_D}$	Logarithmus $\lg\left(\frac{c_A}{c_D}\right)$	gemessene Zellspannung ΔE
0,01 mol/L	0,1 mol/L	10	1	60,7 mV
...	...	...	...	...

B1 Tabelle zu V2

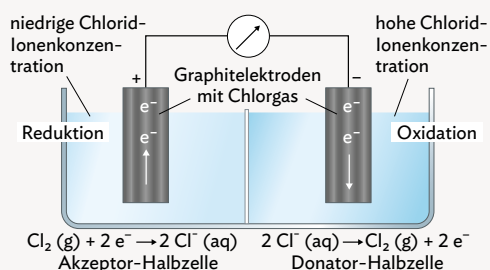
M3 Die Abbildung **B2** zeigt den schematischen Aufbau einer GALVANISCHEN Zelle aus zwei Chlorid|Chlorhalbzellen. Hierbei ist die Halbzelle mit der verdünnteren Chloridlösung die Akzeptor-Halbzelle.

AUSWERTUNG

- Kennzeichnen Sie für die ablaufenden Messungen in **V1** jeweils den Plus- und Minuspol.
- Begründen Sie mithilfe des chemischen Gleichgewichts, dass in **V1** zu Beginn keine Spannung messbar ist.
- Vergleichen Sie die Bedingungen, unter denen sich bei **V1** und **V2** eine Spannung einstellt.

Stellen Sie Gemeinsamkeiten bezüglich der Konzentrationen in den Halbzellen, die den Plus- bzw. Minuspol bilden, fest.

- Stellen Sie die Versuchsergebnisse aus **V2** grafisch dar. Tragen Sie dabei auf der x-Achse die Werte $\lg(c_A(\text{Ag}^+)/c_D(\text{Ag}^+))$ und auf der y-Achse die Zellspannung ΔE auf.
- Interpretieren Sie die Ergebnisse aus **V2** anhand des Graphen aus **d)** und formulieren Sie eine Gesetzmäßigkeit.
- Vergleichen Sie die GALVANISCHE Zelle aus **M3** bzw. **B2** mit dem Aufbau der GALVANISCHEN Zelle in **V1** und begründen Sie die Unterschiede.



B2 GALVANISCHE Zelle aus zwei Chlorhalbzellen

ENTSORGUNG: G2

V Ermittlung des Elektrodenpotenzials E



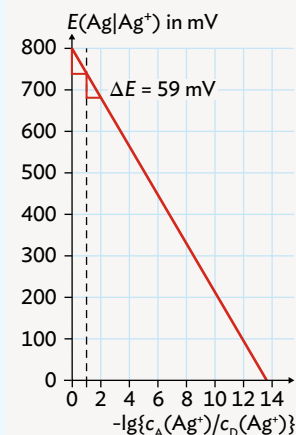
Das Elektrodenpotenzial (→ Kap. 6.2.2) beliebiger Halbzellen kann auch rechnerisch ermittelt werden. Wie funktioniert das und welcher Zusammenhang besteht zwischen der Ionenkonzentration und dem Elektrodenpotenzial einer Halbzelle?

V4 Stellen Sie durch Elektrolyse von salzsaurer Lösung ($c = 1 \text{ mol/L}$) eine Standardwasserstoffhalbzelle her (→ Kap. 6.2.1 **V4**). Stellen Sie durch Verdünnung einer Silbernitratlösung ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) verschiedene Silbernitratlösungen mit den folgenden Konzentrationen her: $c = 0,01 \text{ mol/L}$, $c = 0,001 \text{ mol/L}$ und $c = 0,0001 \text{ mol/L}$. Kombinieren Sie nacheinander die Wasserstoffhalbzelle mit den Silberhalbzellen der angegebenen Konzentrationen und messen Sie die Spannungen.

AUSWERTUNG

- Tragen Sie die bei **V4** gemessenen Spannungen in ein Koordinatensystem gemäß **B3** ein und vergleichen Sie die beiden Graphen.

- Erläutern Sie, wie man mithilfe einer Rechnung den Wert für $E(\text{Ag}|\text{Ag}^+)$ bei $-\lg c(\text{Ag}^+) = 6$ ermitteln kann. Geben Sie außerdem die Konzentration der Silber-Ionen in der Lösung mit dem ermittelten Elektrodenpotenzial an.



B3 Elektrodenpotenziale von Silberhalbzellen mit unterschiedlicher Konzentration an Silber-Ionen

ENTSORGUNG: G1, G2

6.6.2 Konzentrationsabhängigkeit des Redoxpotenzials

Konzentrationszellen

Die bisherigen Betrachtungen GALVANISCHER Zellen befassten sich ausschließlich mit Anordnungen, in denen zwei unterschiedliche Redoxpaare mit unterschiedlichen Standardpotenzialen kombiniert werden (→ Kap. 6.2). Doch auch wenn zwei Halbzellen des gleichen Redoxpaares elektrisch leitend miteinander verbunden werden, ergeben sich messbare Spannungen, wenn sich die Konzentrationen der beiden Halbzellen unterscheiden (V1). Woran liegt das?

Bei der Reaktion zwischen Elektrode und Elektrolyt handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, die dem Prinzip von LE CHATELIER folgt (→ Kap. 5.4.2).

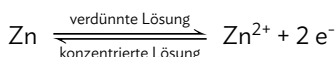
Taucht ein Zinkblech in eine Zinksalzlösung, stellt sich das folgende Gleichgewicht ein:



Das Zinkblech lädt sich aufgrund der verbleibenden Elektronen negativ auf. Wird die Lösung nun verdünnt, verringert sich die Konzentration der Zink-Ionen in Lösung. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER verstärkt dies die Nachbildung von Zink-Kationen. Dadurch erhöht sich zusätzlich die Anzahl überschüssiger negativer Ladungen im Zinkblech. Das Potenzial der Halbzelle verschiebt sich zu negativeren Werten.

Eine solche GALVANISCHE Zelle, deren zwei Halbzellen aus dem gleichen Redoxpaar bestehen und die sich lediglich in der Konzentration der Lösungen unterscheiden, nennt man **Konzentrationszelle**.

Die Teilreaktionen in der Zinkkonzentrationszelle können wie folgt zusammengefasst werden:



In der Zinkkonzentrationszelle bildet die Halbzelle mit der niedrigeren Konzentration die Donator-Halbzelle (Minuspol). Die Halbzelle mit der höheren Konzentration stellt die Akzeptor-Halbzelle und damit den Pluspol der Zelle dar.

Zusammenhang zwischen Konzentration und Spannung

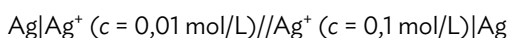
Bei der Untersuchung der Spannung zwischen den beiden Silberhalbzellen einer Konzentrationszelle stellt man fest, dass die Spannung jeweils um den Betrag $\Delta E = 59 \text{ mV} = 0,059 \text{ V}$ abnimmt, wenn sich die Konzentrationen c_A der Akzeptor-Halbzelle A und c_D der Donator-Halbzelle D jeweils um eine Zehnerpotenz unterscheiden, d. h.

$$\frac{c_A(\text{Ag}^+)}{c_D(\text{Ag}^+)} = 10 \text{ (V2)}.$$

Die Zellspannung ΔE steigt direkt proportional zum Logarithmus des Konzentrationsquotienten der Halbzellen. Somit gilt für die Spannung ΔE zwischen zwei Silberhalbzellen verschiedener Konzentration mit den Elektrodenpotenzialen E_A und E_D :

$$\Delta E = 0,059 \text{ V} \cdot \lg \frac{c_A(\text{Ag}^+)}{c_D(\text{Ag}^+)} = E_A - E_D$$

Im Falle $c_A = c_D$ sind die beiden Halbzellen gleich, sodass es keinen Potenzialunterschied zwischen den Elektroden gibt und die messbare Spannung $\Delta E = 0 \text{ V}$ beträgt. Bei der Formulierung einer Konzentrationszelle werden immer die Konzentrationen der gelösten Ionen angegeben, z. B.:



Die NERNST-Gleichung

Aus den experimentellen Ergebnissen lässt sich die **NERNST-Gleichung** (→ Info WALTHER NERNST) ableiten (→ Exkurs: Herleitung der NERNST-Gleichung QR 06042-)

INFO

In verschiedenen Tabellenwerken, finden sich alternative Bezeichnungen für die Spannung und die Elektrodenpotenziale.

Die Zellspannung ΔE der beiden Halbzellenpotenziale wird oftmals als Spannung U dargestellt.

Außerdem sind statt Akzeptor- und Donatorpotenzial die Bezeichnungen $E_A = E(K)$ für das Kathodenpotenzial der Akzeptor-Halbzelle und $E_D = E(A)$ für das Anodenpotenzial der Donator-Halbzelle gebräuchlich. Dabei ist es jedoch wichtig, die Abkürzungen für Akzeptor und Anode nicht zu verwechseln: $E_A \neq E(A)$

Folglich ergibt sich als Alternative dann die Gleichung $\Delta E = E(K) - E(A)$.

082). Mit ihr lässt sich das Elektrodenpotenzial E eines Redoxpaares $\text{Red} \rightleftharpoons \text{Ox} + z \text{e}^-$ mit beliebiger Elektrolytkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{F \cdot z} \cdot \ln \frac{\{c(\text{Ox})\}}{\{c(\text{Red})\}}$$

Hierbei bedeutet:

- R molare Gaskonstante $R = 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
 $= 8,3144 \text{ C} \cdot \frac{\text{V}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
- F FARADAY-Konstante $F = 96.485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = 96.485 \frac{\text{J}}{\text{V} \cdot \text{mol}}$
- T Temperatur in K
- z Anzahl der übertragenen Elektronen
- $\{c\}$ Stoffmengenkonzentration der gelösten Teilchen



06042-082

- Ox oxidierte Form eines korrespondierenden Redox-paares
 Red reduzierte Form eines korrespondierenden Redox-paares
 E^0 Standardpotenzial des Systems $\text{Me}|\text{Me}^{z+}$ unter Standardbedingungen ($c = 1 \text{ mol/L}$)

Vereinfachte NERNST-Gleichung

Am Beispiel der Silberkonzentrationszelle mit dem Redoxpaar $\text{Ag(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$ sei aus der NERNST-Gleichung die vereinfachte NERNST-Gleichung mit folgenden Annahmen hergeleitet:

Die Akzeptor-Halbzelle ist eine Standardhalbzelle mit $z = 1$, $c(\text{Ox}) = c(\text{Ag}^+)$ und $E^0(\text{Ag}|\text{Ag}^+) = 0,8 \text{ V}$. Die Konzentration $c(\text{Red})$, also die Konzentration des elementaren Silbers, kann als konstant angesehen werden, da die Anzahl der in Lösung gehenden Ionen im Vergleich zur Atomanzahl in der Elektrode vernachlässigbar gering ist. Formell wird für die Rechnung bei Feststoffen in der NERNST-Gleichung 1 mol/L eingesetzt. Damit lässt sich diese Konzentration gemeinsam mit den Konstanten R und F zu einer gemeinsamen, neuen Konstante zusammenfassen. Diese Konstante ist für bestimmte Temperaturen tabelliert, sodass auch T nicht mehr explizit in der Gleichung aufgeführt werden muss. Nach dem Wechsel vom natürlichen zum dekadischen Logarithmus ($\ln x = 2,3 \cdot \lg x$) erhält man für $c(\text{Ox}) > c(\text{Red})$ die vereinfachte NERNST-Gleichung (hier für $T = 298 \text{ K}$):

$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \{c(\text{Ox})\}$$

Hierbei bedeutet:

- z Anzahl der übertragenen Elektronen
 $\{c\}$ einheitslose Stoffmengenkonzentration
 Ox oxidierte Form eines korrespondierenden Redox-paares

Im konkreten Fall der Silberkonzentrationszelle beträgt $z = 1$ und $c(\text{Ox})$ steht für die Konzentration der Silberionen in der Lösung.

Das Elektrodenpotenzial einer Silberhalbzelle nimmt um einen konstanten Betrag von $U = 0,059 \text{ V}$ ab, wenn die Konzentration um jeweils eine Zehnerpotenz herabgesetzt wird (V4). Für den Graphen in B3 (→ Kap. 6.6.1) ergibt sich dadurch die folgende Geradengleichung:

$$E(\text{Ag}|\text{Ag}^+) = E^0(\text{Ag}|\text{Ag}^+) + 0,059 \text{ V} \cdot \lg \{c(\text{Ag}^+)\}$$

INFO



Der deutsche Physikochemiker **WALTHER NERNST** (1864 – 1941) entwickelte die nach ihm benannte NERNST-Gleichung, welche den Zusammenhang zwischen Ionenkonzentration und Elektrodenpotenzial E eines Redoxpaares beschreibt. Er erhielt 1920 den Nobelpreis für Chemie für seine Arbeiten zur Thermochemie. Im 1. Weltkrieg war er an der Entwicklung chemischer Kampfstoffe beteiligt.

Diese Gleichung wurde aus experimentellen Daten ermittelt (V2, V4) und bestätigt die NERNST-Gleichung in ihrer vereinfachten Form. Der Wert von $0,059 \text{ V}$ ist aus V2 bereits bekannt. Mithilfe der NERNST-Gleichung kann die Zellspannung einer Konzentrationszelle wie folgt berechnet werden:

$$\Delta E = E_A - E_D$$

$$\Delta E = E^0 + \left[\frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \{c(\text{Ox}_A)\} \right] - E^0 + \left[\frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \{c(\text{Ox}_D)\} \right]$$

$$\Delta E = \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{Ox}_A)}{c(\text{Ox}_D)} \right\}$$

Berechnungen mit der NERNST-Gleichung

Neben der Berechnung von Elektrodenpotenzialen kann die NERNST-Gleichung auch für die Berechnung von Ionenkonzentrationen aus gemessenen Potenzialdifferenzen genutzt werden. Besonders bei sehr geringen Ionenkonzentrationen bietet dieses Vorgehen Vorteile, etwa bei der Untersuchung von Trinkwasser. In diesem darf z.B. die Massenkonzentration von Nickel(II)- bzw. Chrom(III)-Ionen den Grenzwert von $0,02$ bzw. $0,05 \text{ mg/L}$ nicht überschreiten (→ EK Kap. 6.6.4).

Konzentrationszellen sind GALVANISCHE Zellen, deren Halbzellen aus dem gleichen Redoxpaar bestehen und die sich lediglich in der Konzentration der Elektrolytlösungen unterscheiden. Die Spannung einer Halbzelle der Konzentrationszelle lässt sich mithilfe der NERNST-Gleichung berechnen.

AUFGABEN

- A1** Berechnen Sie die Zellspannung einer Konzentrationszelle aus zwei Silberhalbzellen mit $c(\text{Ag}^+) = 0,1 \text{ mol/L}$ und $c(\text{Ag}^+) = 0,3 \text{ mol/L}$.
- A2** Berechnen Sie die Elektrodenpotenziale E für $\text{Hg}|\text{Hg}^{2+}$, $\text{Au}|\text{Au}^{3+}$ und $2 \text{ Cl}^-|\text{Cl}_2$ bei einer Ionenkonzentration von jeweils $c = 0,2 \text{ mol/L}$ und $c = 0,005 \text{ mol/L}$ und bei $T = 298 \text{ K}$.

6.6.3 Die Spannung GALVANISCHER Zellen mithilfe der NERNST-Gleichung berechnen

Mit der NERNST-Gleichung lassen sich sowohl die Spannung GALVANISCHER Zellen aus bekannten Konzentrationen als auch Ionenkonzentrationen aus gemessenen Spannungen berechnen. Wie geht man dabei vor?

a) Die Spannung aus Konzentrationen ermitteln

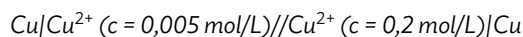
Berechnen Sie die Elektrodenpotenziale E für Cu/Cu^{2+} -Halbzellen mit einer Ionenkonzentration von $c = 0,2 \text{ mol/L}$ und $c = 0,005 \text{ mol/L}$ bei einer Temperatur von $T = 298 \text{ K}$. Ermitteln Sie die Spannung U dieser Konzentrationszelle.

VORGEHEN

- Notieren Sie für beide Halbzellen das Redoxpaar und das Standardpotenzial E^0 (→ Kap. 6.2.3 B4).

$$E^0(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,35 \text{ V}$$

- Formulieren Sie zur gegebenen GALVANISCHEN Zelle eine vereinfachte Schreibweise.



- Berechnen Sie für beide Halbzellen einzeln mit der vereinfachten NERNST-Gleichung die Elektrodenpotenziale.

Hinweis: Feststoffe werden nicht berücksichtigt. Formell wird eine Konzentration von 1 mol/L eingesetzt.

$$E_D = 0,35 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 0,005 = 0,28 \text{ V}$$

$$E_A = 0,35 \text{ V} + \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg 0,2 = 0,33 \text{ V}$$

- Berechnen Sie daraus die messbare Spannung zwischen beiden Halbzellen mit der Formel $U = E_A - E_D$.

$$\Delta E = 0,33 \text{ V} - 0,28 \text{ V} = 0,05 \text{ V}$$

Ebenso kann die zu messende Spannung direkt über die Gleichung $\Delta E = \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \left\{ \frac{c_A(\text{Ag}^+)}{c_D(\text{Ag}^+)} \right\}$ berechnet werden.

$$\Delta E = \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{0,2}{0,005} = 0,05 \text{ V}$$

b) Die Konzentrationen aus einer Spannung ermitteln

Die Nickel-Ionenkonzentration in einer Industrieabwasserprobe wird untersucht. Dazu wird eine Nickelelektrode in das Wasser getaucht. Diese Halbzelle wird mit einer Nickelhalbzelle (Nickelelektrode und Nickelsulfatlösung mit der Konzentration $c = 1 \text{ mol/L}$) verbunden. Es wird eine Spannung von $E = 0,2065 \text{ V}$ gemessen. Berechnen Sie die Nickel-Ionenkonzentration der Probe.

VORGEHEN

Verfahren Sie mit den Schritten 1. bis 3. wie unter a) beschrieben.

$$1. E^0(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = -0,23 \text{ V}$$

$$2. \text{Ni}/\text{Ni}^{2+} (c = x \text{ mol/L}) // \text{Ni}^{2+} (c = 1 \text{ mol/L}) / \text{Ni}$$

Hinweis: Hier darf davon ausgegangen werden, dass die Nickel-Ionenkonzentration unter $c = 0,1 \text{ mol/L}$ liegen wird und die Abwasserprobe daher in der vereinfachten Schreibweise links steht. Sie bildet also die Donator-Halbzelle.

$$3. \Delta E = \frac{0,059 \text{ V}}{z} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{Ox}_A)}{c(\text{Ox}_D)} \right\}$$

$$0,2065 \text{ V} = \frac{0,059 \text{ V}}{2} \cdot \lg \frac{0,1}{x}$$

- Lösen Sie die in 3. aufgestellte NERNST-Gleichung nach der gesuchten Konzentration x der Nickel-Ionen in der Lösung auf:

$$\frac{0,2065 \text{ V}}{\frac{0,059 \text{ V}}{2}} = \lg 0,1 - \lg x$$

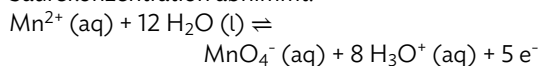
$$\lg x = \lg 1 - \frac{0,2065 \text{ V}}{\frac{0,059 \text{ V}}{2}} = 0 - 7 = -7$$

$$x = 10^{-7} \text{ mol/L} = c_D$$

Die Nickel-Ionenkonzentration der untersuchten Trinkwasserprobe beträgt $c(\text{Ni}^{2+}) = 10^{-7} \text{ mol/L}$.

AUFGABEN

- A1** Permanganat-Ionen MnO_4^- sind in saurer Lösung gute Oxidationsmittel. Begründen Sie mithilfe folgender Gleichungen, dass die Oxidationswirkung einer Permanganatlösung mit geringer werdender Säurekonzentration abnimmt.



$$E = E^0 + \frac{0,059 \text{ V}}{5} \cdot \lg \left\{ \frac{c(\text{MnO}_4^-) \cdot c^8(\text{H}_3\text{O}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} \right\}$$

- A2** Zur Bestimmung der Chrom(III)-Ionenkonzentration einer Wasserprobe wird eine Chromelektrode in die Probe eingetaucht ($E^0(\text{Cr}/\text{Cr}^{3+}) = -0,74 \text{ V}$). Diese wird mit der Nickelhalbzelle aus Beispiel b) zu einer GALVANISCHEN Zelle verbunden. Die dabei gemessene Spannung beträgt $\Delta E = 0,6575 \text{ V}$, wobei die Chromelektrode als Elektronendonator fungiert. Berechnen Sie die Konzentration der Chrom(III)-Ionen in der untersuchten Wasserprobe.

6.6.4 Angewandte Elektrochemie – Trinkwasseranalyse

Wasser ist für lebende Organismen eine der wichtigsten Ressourcen: Stoffwechselprozesse wie z. B. die Verdauung oder Stofftransporte innerhalb von Zellen setzen wässrige Medien voraus, in welchen Mineralien in gelöster Form transportiert werden können. Auch im Zusammenhang mit immer häufiger vorkommenden Dürreperioden hat der Zugang zu einwandfreiem Trinkwasser für den Menschen größere Bedeutung erlangt. Was zeichnet „einwandfreies“ Trinkwasser aus? Und wie stellt man fest, ob Wasser „einwandfrei“ ist?

Neben den vergleichsweise knappen Süßwasservorkommen stellen Schadstoffe einen weiteren einschneidenden Faktor in der Trinkwasserversorgung dar. Neben auf natürliche Weise eingebrachten Schadstoffen aus tierischen Ausscheidungen sind es vor allen Dingen anthropogene Einflüsse, z. B. aus Haushalten und Industrie, welche die Schadstoffkonzentrationen in unseren Süßwasserquellen erhöhen. So setzt der übermäßige Einsatz von Düngemitteln leichtlösliche Nitrate frei, welche in den Gewässern zu stark vermehrtem Pflanzenwachstum führen (**Eutrophierung**) und über das Grundwasser in unser Trinkwasser gelangen können.

Nitrate und Nitrite im Trinkwasser können z. B. durch die Bildung von cancerogenen Nitrosaminen gesundheitliche Schäden hervorrufen.

Bei Verbrennungen fossiler Energieträger wird u. a. Schwefeldioxid freigesetzt, welches in der Atmosphäre mit Wasser zu schwefliger Säure H_2SO_3 (aq), reagiert und als saurer Regen den pH-Wert des Grundwassers absenkt (→ Kap. 5.5.3).

Auch von anderen Ionen (z. B. Quecksilber, Blei) und organischen Verbindungen (z. B. Benzol) gehen in zu hohen Konzentrationen Gefahren für Mensch und Umwelt aus, weshalb strenge Grenzwerte dafür festgesetzt wurden (→ QR 06042-083).

Die Wasserqualität kann anhand verschiedener Parameter beurteilt werden. Es gibt verschiedene Messmethoden, die Hinweise auf die Stärke und Art der Kontamination liefern.

Für alle Messungen gibt es feste Grenzwerte für die Verwendung als Trinkwasser. Eine Abweichung von den Werten deutet auf eine Kontamination des Wassers hin.

Die Messung der **spezifischen elektrischen Leitfähigkeit (LF)** gibt Aufschluss über den Mineralisationsgrad des Wassers: Je höher die Konzentration an gelösten Ionen, z. B. durch Kontaminationen aus der Industrie, desto höher ist die elektrische Leitfähigkeit der Wasserprobe.

Die Messung des pH-Wertes erfolgt mit einem pH-Meter. Die gängigste Messung ist hier die mit einer Glaselektrode. Sie beinhaltet eine Halbzelle, welche durch eine Glasmembran mit der Analysenlösung verbunden und deren elektrisches Potenzial in direkter Abhängigkeit zur H_3O^+ -Konzentration der Analysenlösung steht. Über die Messung der Potentialdifferenz sind Rückschlüsse auf den pH-Wert der Lösung möglich.

Die allgemeine Messung des Redoxpotenzials E gibt Aufschluss über das Konzentrationsverhältnis von oxidierenden und reduzierenden Stoffen (→ Kap. 6.6.1).

Die Potenziale können zwischen 800 mV (stark oxidierendes Milieu) und – 300 mV (stark reduzierendes



06042-083



B1 Luffaschwammstruktur

Milieu) variieren. Die Potenzialmessung erfolgt ebenfalls mithilfe von Elektroden und macht Aussagen über den Gehalt an reduzierenden Eisen- und Manganverbindungen, Nitraten, Sulfaten und organischen Substanzen möglich.

Eine Forschungsgruppe der Universität Princeton forscht an Möglichkeiten, sauberes Trinkwasser aus bedenklichen Quellen zu gewinnen und für jeden genießbar zu machen. Dazu dient ein gelartiges Polymer (Poly-(*N*-Isopropylacrylamid)) mit einer dem Luffaschwamm (**B1**) ähnlichen Struktur, welches Wasser bei Temperaturen unter 33 °C aufsaugt und bei Temperaturen darüber wieder abgibt. Bei der Wasserabgabe werden Schadstoffe, insbesondere Schwermetalle und organische Substanzen, herausgefiltert und das Wasser so trinkbar gemacht.

AUFGABE

- A1** Recherchieren Sie die Wirkungsweise des Hydrogels Poly-(*N*-isopropylacrylamid) und erstellen Sie einen Informationsflyer zu einem möglichen, zukünftigen Produkt.

Bildnachweis

AdobeStock / berner51 – S. 68; - / bilderzweig – S. 67; - / Dagmara_K – S. 66; - / Ana Fidalgo – S. 88; - / ktsdesign – S. 11; - / Dmitry Vereshchagin – S. 22; Alamy Stock Photo / Alpha Stock – S. 86; - / History and Art Collection – S. 9; - / incame-rastock – S. 5; - / Marko Nikolic – S. 73; - / Picture Partners – S. 5; Claudia Bohrmann-Linde, Wuppertal – S. 6, 33, 48; Christopher-Yannik Egler, Hameln – S. 26 (3); Asbirg Rebekka Englberger, Metzingen – S. 47; Fotolia / smileus – S. 11; - / vector_art – S. 65; Getty Images Plus / DigitalVision, Image Source – S. 41; - / iStockphoto, alexmak72427 – S. 57; - / iStockphoto, designprojects – S. 75; - / iStockphoto, kasezo – S. 35; - / iStockphoto, libre de droit – S. 83; - / iStockphoto, margouillatphotos – S. 63; - / iStockphoto, Roman Novitskii – S. 63; - / iStockphoto, PamWalker68 – S. 45; - / iStockphoto, Rawpixel – S. 15; - / iStockphoto, Tetiana Rostopira – S. 65; - / iStockphoto, SimoneN – S. 51; - / iStockphoto, Suriphon Singha – S. 21; - / iStockphoto, Aras Uludag – S. 65; - / iStockphoto, ValentynVolkov – S. 25; Lydia Greyling, Hannover – S. 69 (3); Alina Hermann, Eichstätt – S. 78; iStockphoto / Joa_Souza – S. 45; Michaela Kampner, Bochum – S. 20; Kerstin Reichenberger, Dillingen – S. 11; Science Photo Library / Martyn F. Chillmaid – S. 47, 57; Shutterstock / march.photo – S. 29; - / TeodorLazarev – S. 29; Thomas Weingand, Gmund – S. 59, 61.